



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**HIDRODESULFURACIÓN DE DBT SOBRE CoMoW
EMPLEANDO GRAFENO COMO SOPORTE CATALÍTICO**

TESIS presentada por:

JOSÉ LUIS GARZÓN MUÑOZ

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería
Química como requisito para obtener el grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Asesor: Dr. José Luis Rico Cerda Co-Asesora: Dra. Aida Liliana Barbosa

Morelia, Mich.

Octubre 2017

Dedicatoria

Este trabajo de grado se lo dedico a Dios quien es y ha sido mi escudo y fortaleza a cada momento, diariamente me demuestra sus maravillas, llevándome a lugares inimaginables y cuidándome a cada instante.

Lo dedico a mi familia por ser una de las fuerzas impulsoras para poder realizar mis sueños, aunque estos parezcan imposibles todo se puede lograr.

En memoria a mi madre María de Jesús Muñoz Noriega, por sembrar en mí, la semilla de la perseverancia y el esfuerzo; agradezco a mi padre Luis Manuel Garzón Durango y mi hermano Luis Damián Garzón Muñoz, los cuales me han enseñado que se debe salir adelante, por más difícil sea la situación.

A mi novia Grissel María Martínez Santos, por tantas lágrimas, sonrisas y discusiones que hemos tenido durante mi etapa de la maestría, y a pesar de la distancia siempre ha estado conmigo.

Le agradezco a mi grupo de amigos “La Mafia” quienes me han acompañado siempre, a pesar de la distancia y las diferencias, prevalece la amistad; en especial a Wilmer Licona por acompañarme en esta nueva aventura, la cual ha dejado una huella imborrable en nuestras vidas.

Agradecimiento

Un especial agradecimiento a la Dra. Aida Liliana Barbosa López y a su grupo de investigación, Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos Materiales de la Universidad de Cartagena, Colombia, LICATUC, por brindarme plena confianza de poderlos representar en tierras extranjeras, a pesar del poco tiempo en conocerme.

Al Dr. José Luis Rico Cerda y su esposa Cecilia, por ser la primera mano que nos brindó ayuda en México; además de todo su apoyo y asesoría durante la Maestría. Al Dr. Salomón Ramiro Vásquez, quien realizó un gran esfuerzo para el desarrollo de esta tesis. Agradecimiento al Dr. Manuel Arroyo Albiter por facilitarnos muchas herramientas en el laboratorio y resolver muchas dudas e inquietudes. Al Dr. Jaime Espino, con el cual muy poco tiempo compartí, sin embargo siempre demostró disposición, le agradezco por cada una de las obras que hace en el laboratorio y especialmente por mantener siempre una sonrisa. Al Dr. Horacio González, por el conocimiento que me aportó durante sus clases en la Maestría, especialmente por brindar su ayuda en momentos de dudas.

A mis amigos de laboratorio Santiago, Osmin, Dennis, Paco, Manuel, Nayelis y Anayelis; mis amigos de la Maestría Arleth, Bucio, Emmanuel y Gina; a mis amigos con los que juego Frontenis y a todos que conocí durante este periodo en México, les agradezco por ayudarme en muchas ocasiones a sentir como en casa por su amistad, hospitalidad y cariño.

Agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) que a través de la beca, la cual me permitió el desarrollo de este proyecto de investigación.

Al Dr. Miguel Avalos Borja, por brindar su ayuda en la etapa de caracterización de catalizadores, a través del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. (IPICyT) y Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN); a los técnicos del LINAN; M. en C. Ana Iris Peña Maldonado, por su apoyo en el equipo de microscopía de SEM, al Dr. Ignacio Becerril Juárez por sus asesorías en los equipos de DRX.

INDICE	Pág.
I. RESUMEN	11
II. Introducción.	15
III. Justificación de la investigación	18
IV. Ubicación del proyecto	19
V. Objetivos	20
5.1. Objetivo General.	20
5.2. Objetivos Específicos	20
VI. Hipótesis	20
VII. Marco teórico	21
7.1 Generalidades	21
7.2 Procesos de tratamiento del crudo	22
7.2.1 Procesos no catalíticos	22
7.2.2 Procesos catalíticos	23
7.2.3 Hidrodesulfuración del DBT	27
7.3. Grafeno	34
7.3.1 Concepto y estructura	34
7.3.2 Orbitales atómicos	35
7.3.3 Grafeno funcionalizado	36
7.3.4 Preparación del grafeno	38
7.3.5 Grafeno soporte de catalizadores	39
VIII. Experimentación	42
8.1 Preparación de los catalizadores	42
8.1.1 Preparación del soporte	42
8.1.2 Preparación de las tiosales de Molibdeno y Tungsteno	45
8.1.2.1 Preparación de Tiotungstato de Amonio (TTA)	45
8.1.3 Preparación de catalizadores por co-impregnación	46
8.2. Caracterización de los materiales	48
8.2.1 Evaluación de la actividad catalítica	48

8.2.2 Difracción de rayos X.....	49
8.2.3 Raman	50
8.2.4 Microscopia electrónica de Barrido.....	50
8.2.5 Area superficial	51
IX. RESULTADOS	52
9.1 Soporte de Grafeno	52
9.1.1 Difracción de rayos X.....	52
9.1.2 Espectroscopia Raman.....	54
9.1.3 Fisorción de Nitrógeno	57
9.1.4 Caracterización superficial a través de la Microscopia Electrónica de Barrido	58
9.2 Catalizadores	59
9.2.1 Difracción de rayos X.....	60
9.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	62
9.2.3 Fisorción de Nitrógeno	75
9.2.4 Actividad catalítica.....	77
X CONCLUSIONES	83
XI REFERENCIA.....	85
XII Apéndice.....	94
APENDICE A.....	94
A.1. Difracción de rayos X.....	94
A.2. Raman	98
A.3. Microscopia electrónica	100
A.4. Análisis de área superficial.....	102
APÉNDICE B	106
B.1. Soporte.....	106
B.2. Catalizador Co+MoW/G (Sulf.)	107
B.3. Catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf)	110
B.4 Catalizador Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Sulf.).....	113
B.5 Catalizador Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Calc.+Sulf.).....	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Distribución de reservas de crudo pesado [20].....	19
Figura 2 Distribución de reservas de Crudo en México [21]	19
Figura 3 Esquema de una unidad de FCC [34].	24
Figura 4 Diagrama de flujo de hidrotreatmento [34].	26
Figura 5 HDS de un sulfuro, bisulfuro y DBT [34].	28
Figura 6 Mecanismo de reacción de HDS de 4-etil-6metildibenzotiofeno [34].	28
Figura 7 Reactividad de diversos compuestos de azufre orgánicos en HDS frente a sus tamaños de anillo y posiciones de sustituciones de alquilo en el anillo [34].	29
Figura 8 Mecanismo de reacción de DBT.....	30
Figura 9 Modelo arista-borde propuesto para un monocristal de MoS ₂ [49].	32
Figura 10 Estructura del grafeno [53].	35
Figura 11 Nanocintas de grafeno [53].	35
Figura 12 Estructura Cristalina de la capa de Grafeno [53]	36
Figura 13 Sistema esquemático del grafeno [54].....	36
Figura 14 Estructuras propuesta para Grafeno funcionalizado [55].	37
Figura 15 Grafito en solución de ácido sulfúrico en baño con hielo.....	42
Figura 16 Grafito en solución de ácido sin hielo.	43
Figura 17 Solución en agua destilada.....	43
Figura 18 Variables en la preparación del soporte de grafeno.	44
Figura 19 Grafeno obtenido.	45
Figura 20 Preparación de tiosales de molibdeno y tungsteno.	45
Figura 21 Catalizadores preparados.	47
Figura 22 Sistema de calcinación y activación.	48
Figura 23 Reactor batch de alta presión PARR, modelo 4842.....	49
Figura 24 Cromatógrafo de Gases HP, modelo 4890.....	49
Figura 25 Equipo de Difracción de Rayos x	50
Figura 26 Equipo Raman.	50
Figura 27 Microscopio Electrónico de Barrido.....	51
Figura 28 Equipo de Fisisorción de Nitrógeno NOVA 3200e	51
Figura 29 Perfil DRX de grafito.....	52
Figura 30 Difracción de rayos X de Grafeno, proveniente de soluciones con diferentes relaciones de agua y tiempos de exfoliación.	53
Figura 31 Espectro Raman del grafito	54
Figura 32 Espectros Raman de los grafenos	55
Figura 33 Esquema de los niveles de las variables.	56
Figura 34 Grafico de fisisorción de Nitrógeno del soporte grafeno.....	57
Figura 35 Imágenes de MEB de grafeno.....	58
Figura 36 Análisis EDS sobre el grafeno.	59
Figura 37 Espectro DRX de Co+MoW/G(Sulf.).....	60
Figura 38 Espectro DRX de Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Sulf.).....	60

Figura 39 Espectro DRX de Co+MoW/G(Calc+Sulf).....	60
Figura 40 Espectro DRX de Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Calc+Sulf).....	60
Figura 41 Imágenes de MEB a 100,000X de Co+MoW/G (Sulf.)-Zona 1.	62
Figura 42 Espectro de EDS de Co+MoW/G (Sulf.) en zona 1.	62
Figura 43 Imágenes de MEB a a 5,000X de Co+MoW/G (Sulf.)-Zona 2.	63
Figura 44 Espectro de EDS de Co+MoW/G (Sulf.) en zona 2.	63
Figura 45 Imágenes de MEB a 5,000X de Co+MoW/G (Sulf.)-Zona 3.	64
Figura 46 Espectro de EDS de Co+MoW/G (Sulf.)-Zona 3.	64
Figura 47 Imágenes de MEB a 25,000X de Co+MoW/G (calc.+Sulf.)-Zona 1.....	65
Figura 48 Espectro de EDS de Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) en zona 1.....	65
Figura 49 Imágenes de MEB a 25,000X de Co+MoW/G (calc.+Sulf.)-Zona 2.....	66
Figura 50 Espectro de EDS de Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) en zona 2.....	66
Figura 51 Imágenes de MEB a 5,000X de Co+MoW/G (calc.+Sulf.)-Zona 3.....	67
Figura 52 Espectro de EDS de Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) en zona 3.....	67
Figura 53 Sistema de reacción en la ocupación del oxígeno en sitios activos [87].....	69
Figura 54 Imágenes de MEB a 100,000X de Co+MoW/ Al ₂ O ₃ (Sulf.)-Zona 1.....	69
Figura 55 Espectro de EDS de Co+MoW/ Al ₂ O ₃ (Sulf.) en zona 1.....	70
Figura 56 Imágenes de MEB a 200,000X de Co+MoW/ Al ₂ O ₃ (Sulf.)-Zona 2.....	70
Figura 57 Espectro de EDS de Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Sulf.) en zona 2.....	71
Figura 58 Imágenes de MEB a 30,000X de Co+MoW/ Al ₂ O ₃ (Calc.+Sulf.)-Zona 1.	71
Figura 59 Espectro de EDS de Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Calc.+Sulf.) en zona 1.	72
Figura 60 Imágenes de MEB de Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Calc.+Sulf.)-Zona 2.....	72
Figura 61 Espectro de EDS de Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Calc.+Sulf.) en zona 2.	73
Figura 62 Isotermas de los catalizadores.....	75
Figura 63 Conversión de DBT de catalizadores.....	77
Figura 64 Comportamiento de la selectividad de los catalizadores.	78
Figura 65 Condición de dispersión Braagg [89].	94
Figura 66 Dispersión de Bragg (a) Segundo orden reflejada en (100); (b) Primer orden reflejada en (200) [90].	95
Figura 67 DRX de materiales de la investigación de M. A. Al-Daous.	96
Figura 68 Vista superior de celda unitaria de grafeno monocapa que muestra los átomos inequitativos A y B y los vectores unitarios a ₁ y a ₂ [93].....	98
Figura 69 Zona de Brillouin para el grafito 3D [93].	99
Figura 70 Fenómeno de resonancia en el grafeno [93].	99
Figura 71 Espectros Raman de grafito HOPG, grafeno y óxido de grafeno [94].	100
Figura 72 Imágenes de MEB de grafeno [83].	101
Figura 73 Los cuatro tipos de isoterma de adsorción más usuales en adsorción de nitrógeno [97].	103
Figura 74 Los cuatro tipos de formas de histeresis de adsorción más usuales en adsorción de nitrógeno [97].	103
Figura 75 Fisorción de Nitrógeno del grafeno preparado por Sasha Stankovich y col [83].....	105
Figura 76 Fisorción de Nitrógeno del Material obtenido por Z. Hajjar y col. [17].	105

Figura 77 MEB de soporte con 5000 de magnificación.....	106
Figura 78 MEB de soporte con 25000 de magnificación.....	106
Figura 79 MEB de soporte con 200000 de magnificación.....	106
Figura 80 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 1 con 50,000X de magnificación.....	107
Figura 81 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 1 con 100,000X de magnificación.....	107
Figura 82 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 1 con 200,000X de magnificación.....	108
Figura 83 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 2 con 2,500X de magnificación.....	108
Figura 84 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 2 con 5,000X de magnificación.....	108
Figura 85 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 2 con 25,000X de magnificación.....	109
Figura 86 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 3 con 1,100X de magnificación.....	109
Figura 87 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 3 con 5,000X de magnificación.....	109
Figura 88 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 3 con 25,000X de magnificación.....	110
Figura 89 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 1 con 5,000X de magnificación.....	110
Figura 90 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 1 con 25,000X.....	111
Figura 91 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 1 con 100,000X de magnificación.....	111
Figura 92 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 2 con 5,000X.....	111
Figura 93 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 1 con 25,000X.....	112
Figura 94 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 1 con 50,000X.....	112
Figura 95 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 3 con 5,000X.....	112
Figura 96 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 3 con 25000 de magnificación..	113
Figura 97 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 3 con 200,000X.....	113
Figura 98 MEB de catalizador Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Sulf.) Zona 1 con 5,000X.....	113
Figura 99 MEB de catalizador Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Sulf.) Zona 1 con 100,000X.....	114
Figura 100 MEB de catalizador Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Sulf.) Zona 1 con 200,000X.....	114
Figura 101 MEB de catalizador Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Sulf.) Zona 2 con 50,000X.....	114
Figura 102 MEB de catalizador Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Sulf.) Zona 2 con 100,000X.....	115
Figura 103 MEB de catalizador Co+MoW/ Al ₂ O ₃ (Sulf.) Zona 2 con 200,000X.....	115
Figura 104 MEB de catalizador Co+MoW/ Al ₂ O ₃ (Calc.+Sulf.) Zona 1 con 30,000X.	115
Figura 105 MEB de catalizador Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Calc.+Sulf.) Zona 1 con 50,000X.	116
Figura 106 MEB de catalizador Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Calc.+Sulf.) Zona 2 con 50,000X.	116

LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Características de materiales de carbono [52].	34
Tabla 2	Preparación de Grafeno a partir de fuente con grafito y sin grafito.	38
Tabla 3	Catalizadores con grafeno para HDS.	40
Tabla 4	Distancia interlaminar de los soportes a partir de la ecuación de Scherrer.	53
Tabla 5	Relación de intensidades de los Grafenos.	56
Tabla 6	Efecto de las variables sobre los resultados.	57
Tabla 7	Porcentaje atómico de elementos en el grafeno.	59
Tabla 8	Relación atómica global de los catalizadores soportados en grafeno.	68
Tabla 9	Relación atómica global de los catalizadores soportados en Al_2O_3 .	73
Tabla 10	Propiedades morfológicas de los catalizadores.	76
Tabla 12	Coefficiente de velocidad de reacción en masa de catalizador.	80
Tabla 13	Coefficiente de velocidad de reacción en área superficial de catalizador.	80

I. RESUMEN

Hidrodesulfuración de DBT sobre CoMoW empleando grafeno como soporte catalítico.

José Luis Garzón Muñoz, Octubre 2017

Dirigida por: Dr. José Luis Rico Cerda

Co-asesorada por: Dra. Aida Barbosa

Entidad: Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química

Para satisfacer la alta demanda de combustible, en el mundo se han sobreexplotado los yacimientos petroleros de crudos livianos, quedando remanente los yacimientos de crudo pesado, constituidos por grandes cadenas alifáticas y compuestos sulfurados, entre estos compuestos sulfurados, destaca el dibenzotiofeno y sus derivados de alquilo[1-2]. Estados Unidos, China y la Unión Europea poseen regulaciones ambientales, para reducir el contenido de azufre en combustibles por debajo de 10 ppm [1]; lo que se ha convertido en un reto para la investigación en catálisis, alcanzar estos estándares, requiriendo materiales sólidos y resistentes a condiciones de alta temperatura, presión y envenenamiento.

El presente proyecto aborda el desarrollo de un sistema catalítico, a través de un catalizador trimetálico como el CoMoW soportados sobre grafeno y γ -Alumina el cual permita una eficaz hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. El planteamiento de utilizar un catalizador trimetálico soportado, radica en la formación de la fase trimetálica, a la cual se le atribuye la alta conversión en la reacción de HDS [4]; las bajas propiedades superficiales y el elevado costo de estos catalizadores másicos, por su alto contenido de metal; podría mejorar con la utilización de un soporte, el cual ayudaría tener una buena dispersión y coordinación de la fase activa depositada [3]. El uso de grafeno como soporte, se debe a su estructura modificable, la cual ayudaría a mejorar la interacción del soporte con la fase activa, además en algunos sistemas, facilita que los metales permanezcan reducidos, lo que es ventajoso para la reacción HDS.

Los catalizadores fueron preparados por medio de tiosales de W y Mo, usando como promotor Co; la utilización de las tiosales se debe a su composición, donde el enlace de azufre con los átomos metálicos, posee coordinación tetraédrica que al descomponerse con los

tratamientos térmicos, los sulfuros del eje-c permanecen igual al del precursor, lo cual ayuda tener una mejor actividad [4].

Los materiales catalíticos fueron llevados a reacción de hidrosulfuración de DBT, los soportados en grafeno no lograron tener una buena actividad en comparación a los soportados en γ - Alúmina; sin embargo desde el punto de vista de área superficial útil, los catalizadores soportados en grafeno poseen mejor actividad; por medio de Difracción de rayos X y Microscopía electrónica de Barrido, se logró observar una baja dispersión de fase metálica sobre grafeno; a través del análisis de fisisorción de Nitrógeno, se observa la modificación de las propiedades morfológicas del soporte, al impregnar los metales por medio de la impregnación húmeda.

Palabras claves: Hidrosulfuración, Catalizadores, Trimetálicos, Dibenzotiofeno, Grafeno.

Abstract

In order to satisfy the demand for fuel, the oil deposits of light crudes have been overexploited in the world. The heavy crude deposits, consisting of large aliphatic chains and sulfur compounds, among these sulphide compounds, are outstanding. Dibenzothiophene and its derivatives alkyl [1-2]. The United States, China and the European Union in the European Union to reduce sulfur content in fuels below 10 ppm [1]; What has become a tool for research in catalysis, on the basis of series, requiring solid materials and resistant to high temperatures, pressure and poisoning.

The present project will address the development of a catalytic system, through a three-dimensional catalyst such as CoMoW supported on graphene and γ -Alumina that will allow a hydrodesulfurization of dibenzothiophene. The approach of using a supported trimetallic catalyst lies in the formation of the three-dimensional phase, which is attributed to the high conversion in the HDS reaction [4]; the low surface properties and the high cost of these mass catalysts because of their high metal content; could improve with the use of a support, which would help to have a good dispersion and coordination of the deposited active phase [3]. The use of graphene as a support, due to its modifiable structure, which helps to improve the interaction of the support with the active phase, in addition to some systems, makes it easier for the metals to remain reduced, which is good for the HDS reaction. The catalysts were prepared by means of W and Mo thiosols, using as Co promoter; the use of the tasks is due to its composition, where the effects bond with the thermal materials, the coordination capacity that when decomposed with the thermal treatments, the sulphides of the axis, remain the same as the precursor, which helps to have a better activity [4]. The catalytic materials were brought to a hydrodesulfurization reaction of DBT, those supported in graphene failed to have a good activity in comparison to those supported in γ -Alumina; however from the point of view of surface surface, the catalysts supported in the most important graphite activity; by means of X-ray diffraction and scanning electron microscopy, it was observed a low dispersion of metallic phase on graphene; through the analysis of nitrogen physisorption, the modification of the morphological properties of the support is observed, when impregnating the metals by means of the wet impregnation.

Key words: Hydrodesulfurization, Catalysts, Trimetallic, Dibenzothiophene, Graphene.

LISTA DE ABREVIATURAS

G	Grafeno
FCC	Proceso catalítico en lecho fluido
HT	Hidrotratamiento
HCR	Hidrocraqueo
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HDN	Hidrodeshidrogenación
HDM	Hidrodeshidrometalización
HYD	Hidrogenación
DDS	Desulfuración directa
DBT	Dibenzotiofeno
BF	Bifenilo
THDT	Tetrahidrodibenzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenceno
DCH	Diciclohexil
DRX	Difracción de rayos X
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido

II. Introducción.

El aumento en la producción de crudo pesado, especialmente en regiones Asia-Pacífico y Oriente Medio [5] [6] y las exigencias de niveles bajos de azufre (10-15 ppm) para los combustibles, conlleva a la búsqueda de procesos de desulfuración profunda. La hidrodesulfuración de destilados medios es la alternativa más viable, para cumplir con estos requisitos ambientales; este proceso presenta factores como catalizadores, calidad del material de alimentación y condiciones de operación, que influyen sobre el grado de desulfuración [7].

La calidad de la alimentación en el proceso de HDS, juega un papel relevante en la obtención de un combustible amigable con el ambiente, ya que el tipo de compuestos refractarios constituyente de la alimentación, afecta el porcentaje de azufre del producto final, a casusa de los compuestos azufrados como dibenzotiofeno y dibenzotiofeno alquilo presentes en el crudo pesado, los cuales poseen menor reactividad en comparación a otras moléculas azufradas, como tiol, sulfoester, tiofeno y benzotiofeno. La hidrodesulfuración de las moléculas azufradas se lleva a cabo, por medio de dos rutas de reacción: hidrogenación (HYD) y desulfuración directa (DDS); la elección de la ruta, depende del catalizador utilizado durante la reacción y las condiciones de esta [6, 8].

La búsqueda de materiales que permitan remover el azufre presente en el crudo, a través de HDS, ha desencadenado el desarrollo de catalizadores con metales, tales como Mo, Ni, Fe, Co y con mayor frecuencia combinaciones como Ni-Mo; estos se emplean por lo general para el tratamiento de crudo pesado [9]. Sin embargo, en los últimos años se ha mejorado la actividad catalítica de los catalizadores, por medio del uso de catalizadores másicos trimetálicos, como el Nébulas, el cual presenta una actividad catalítica superior a los catalizadores convencionales; esto ha incrementado el interés por el desarrollo de catalizadores trimetálicos [10]. Estudios teóricos consideran a la fase NiMoW como la fase activa, además predicen la existencia de sinergismo entre los metales, permitiéndole a los catalizadores trimetálicos NiMoW ser más activos que los bimetálicos convencionales Ni-(Mo, W) -S y Co-Mo-S; a pesar de esto, este tipo de catalizadores, presenta el inconveniente de ser un catalizador muy costoso por su alto contenido de metal, por tal motivo la utilización

de un soporte para estos catalizadores, es una opción atractiva en la sustitución de los catalizadores másicos de HDS en la industria [11].

Aunque son muy escasas las investigaciones, acerca de los catalizadores trimetálicos soportados, podemos considerar las siguientes: J. Mendoza-Nieto y col. [11], realizaron un estudio comparativo de los catalizadores trimetálicos NiMoW, soportados sobre sílice SBA-15 y γ -Al₂O₃ convencional; analizaron la influencia que genera la naturaleza del soporte en la actividad HDS de compuestos tipo dibenzotiofeno; logrando observar pocos cambios significativos, para las características de las especies de óxidos de metales depositados sobre alúmina; concluyendo que el comportamiento catalítico de los catalizadores de HDS, depende en gran medida del material utilizado como soporte y su interacción con las especies metálicas depositadas. T. Homma y col. [12], compararon la sulfuración del catalizador CoNiMo/Al₂O₃ con los catalizadores CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃; concluyeron que los catalizadores de Co-Ni-Mo sulfurado a 400 ° C y 4 MPa, poseen perfiles de sulfuración similares; por lo tanto sugirió que el mecanismo de sulfuración no se vio afectado por la presencia del promotor de Co o Ni. S. Sigurdson y col. [13], sintetizaron catalizadores trimetálicos de NiMoW/ γ -Al₂O₃, promovidos por fosforo para el hidrotratamiento de gasóleo; obteniendo un aumento sustancial en la actividad catalítica en HDN en comparación a la actividad catalítica en HDS, debido a que el fosforo añadido como promotor para los catalizadores, ayudo a la formación de coque bajo condiciones industriales. H. Yu y col. [14], realizaron pruebas de hidrotratamiento usando varios catalizadores comerciales disponibles, CoMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃, y NiMoW/Al₂O₃, a diferentes condiciones de temperatura, presión de hidrógeno, velocidad espacial horaria del líquido (LHSV), y relación de hidrógeno / materia prima; los resultados mostraron al catalizador NiMoW como el más activo para la eliminación de heteroátomo, en comparación a los otros catalizadores, logrando remover un 95.6% de azufre, bajo condiciones menos severas. Di Liu, et al. [15], dispersaron el catalizador trimetálico NiMoW sobre sílice, consiguiendo una conversión alta, en comparación al catalizador de NiMo/Al₂O₃, 80% y 53 % de conversión del DBT respectivamente.

El uso de materiales de carbono como soporte, ha atraído un interés creciente debido a su menor propensión de coque; esta propiedad se observó en comparación con otro tipo de

apoyo convencional, tal como alúmina y sílice. [9]. Recientemente las nanofibras de carbono, telas de carbono, nanotubos, carbones mesoestructurados, grafeno y otros materiales a base de grafito, son los materiales carbonosos más utilizados como soporte; estos tipos de carbones poseen diferentes estructuras y propiedades fisicoquímicas útiles para distintas aplicaciones [16]. La ventaja que posee el grafeno como soporte es su fácil funcionalización con metales, dado que puede crear muchos sitios de adsorción de óxidos metálicos y sulfuros metálicos; los cuales ayudarían a la producción de un catalizador con buena dispersión; esta propiedad se genera por la etapa de oxidación para la obtención de grafeno, donde se producen grupos funcionales como carboxilos, fenoles y ésteres en su estructura [17].

En base a lo anterior, para este trabajo se propone el desarrollo de catalizadores trimetálicos a base de sulfuros de CoMoW, soportados en grafeno, destinados a la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

III. Justificación de la investigación

Los recursos fósiles son la principal fuente de producción de combustibles, sin embargo poseen compuestos azufrados, nitrogenados, aromáticos y metales pesados que afectan al medio ambiente; países latinoamericanos como Venezuela, Colombia, México, Brasil, Trinidad y Argentina [18], presentan un gran número de reserva de crudo pesado, destacado por su alto contenido de contaminante, especialmente de moléculas de azufre; lo que ha convertido en un trabajo de prioridad nacional, la eliminación de estos contaminantes. Por esto, se requiere de tratamientos que ayuden a disminuir la concentración de estas moléculas perjudiciales para el medio ambiente. Se demandan catalizadores más eficaces para la reacción de HDS, que no presenten desactivación rápida durante la reacción y su costo no sea elevado. El catalizador comercial utilizado para el hidrotreatment ha sido NiMo o CoMo soportado en gama alúmina, estos catalizadores logran una alta actividad en la eliminación de azufre de compuestos de tiofeno y benzotiofeno, y algunos dibenzotiofenos no refractarios; sin embargo su actividad es baja al eliminar el azufre de las moléculas de dibenzotiofeno con grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 de la molécula [1]; la incorporación de un tercer metal a los catalizadores convencionales de hidrotreatment, permite un enriquecimiento electrónico, generando mejorar la actividad química; estos catalizadores están siendo utilizados en la industria como el NEBULA y STARS, estos catalizadores son másicos y presentan una mejor actividad en la remoción de azufre, en comparación al resto de catalizadores (mono-, bi-metálicos); pero la utilización de estos catalizadores trimetálicos másicos generan altos costos para la industria por su alto contenido de metal; por tal motivo se ha intensificado la búsqueda de un soporte que permita mantener esta fase activa, con bajo contenido de metal [11].

Los soportes comúnmente empleados en HDT son óxidos mixtos que incluyen alúmina; la pureza y acidez ligera permanente de la alúmina, la hacen un soporte catalítico ideal; sin embargo, estas propiedades van decayendo con el transcurso de la reacción, afectando la estabilidad de los metales. En búsqueda de un soporte que logre preservar las fases activas durante la reacción; en la presente investigación se estudiará el grafeno como soporte, por su fácil funcionalización y alta área superficial[19].

IV. Ubicación del proyecto

Los resultados de este trabajo tienen un impacto tecnológico, debido a las formulaciones de catalizadores para HDS están en desarrollo. Este trabajo podría dar a los países productores de petróleo, especialmente los que producen petróleo pesado alternativas viables de purificación, siendo la región de Sudamérica donde se encuentran las mayores reservas de este tipo de crudo, Figura 1 [20]. Para México la distribución de reservas para el 2012 se muestran en la Figura 2, donde se aprecia un alto nivel de reserva en crudo pesado [21].

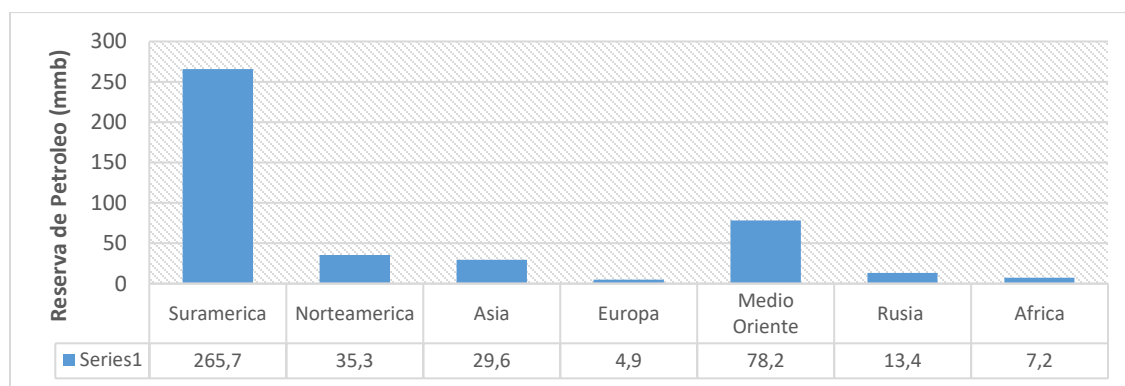


Figura 1 Distribución de reservas de crudo pesado [20]

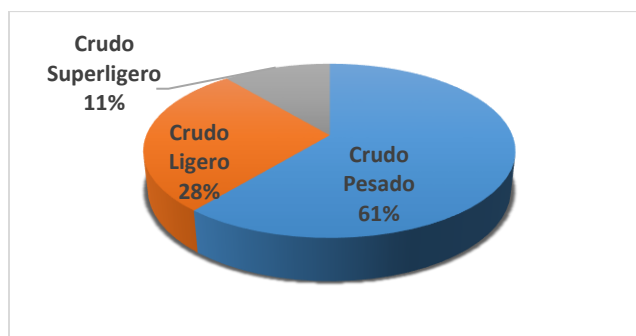


Figura 2 Distribución de reservas de Crudo en México [21]

Dado lo anterior los productos de este trabajo serían de alta utilidad para los técnicos, ingenieros e investigadores que estén dedicados a la implementación de nuevas metodologías para el refinamiento de los productos de la industria petrolera. Particularmente se dará aporte en la ciencia teórica y aplicada, el desarrollo e innovación tecnológica de nuevos procesos catalíticos para la desulfuración del petróleo. Se aportará trabajos empleando grafeno como soporte, en el área de hidrotreatment no se encuentran gran número de citas, siendo este trabajo base para otros.

V. Objetivos

5.1. Objetivo General.

Estudiar las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento catalítico del grafeno, como soporte catalítico en el sistema de CoMoW, para la hidrodesulfuración de DBT y compararlo con un sistema de CoMoW soportado en γ -alúmina, para apreciar en ambos catalizadores la remoción de azufre de la molécula DBT; con el fin de ayudar a mitigar la contaminación de azufre al ambiente, por parte de los combustibles proveniente de recursos fósiles.

5.2. Objetivos Específicos

- Investigar las propiedades del grafeno, por medio de las técnicas de espectroscopia Raman y Difracción de rayos X, para su utilización como soporte catalítico.
- Examinar las características de los catalizadores sulfurados CoMoW, preparados a través de tiosales de molibdeno y tungsteno, soportados en grafeno; para la reacción de HDS de DBT.
- Analizar la actividad y selectividad de la reacción HDS de DBT, de los catalizadores elaborados a través de un reactor batch con agitación de 400RPM, temperatura de 350°C y 1.103 MPa.

VI. Hipótesis.

En los últimos años, la utilización de materiales carbonosos como soportes catalíticos ha suscitado gran interés, debido a que se ha reportado que el carbón disminuye la interacción de la fase activa con el soporte. Con el uso del grafeno esperamos influir sobre la activación de los metales y esperamos obtener un buen catalizador para la HDS de DBT.

VII. Marco teórico.

7.1 Generalidades

El petróleo es una de las fuentes naturales más utilizadas por el hombre, para el abastecimiento de energía a nivel mundial, utilizada como combustible. La demanda de combustible ha aumentado año tras año y se ha visto afectada por problemas como precios inestables del petróleo, disminución en la reserva de crudo liviano (aumento de las reservas de crudo pesado) y la ausencia de diversificación de recursos energéticos [22]; por estos inconvenientes, la atención de los científicos, se ha ido enfocando en la conversión de crudo pesado, en un compuesto más amigable para el ambiente; lo que conlleva a la conversión de estos en productos más ligeros y valiosos [23]; sin embargo la conversión de este tipo de crudo es compleja, debido a sus altas impurezas como níquel, vanadio, hierro, calcio, sílice, compuestos de nitrógeno, oxígeno y azufre.

Los materiales constituyentes del crudo pesado, se pueden clasificar en 4 fracciones orgánicas, como ácidos grasos saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos; el alto grado de impurezas de este crudo, genera una rápida desactivación de los catalizadores [24-25]. Este crudo presenta una gran variedad de compuestos azufrados, los cuales se pueden clasificar principalmente en sulfuros, bisulfuros, tioles, y compuestos basados en tiofeno (benzotiofenos, dibenzotiofenos, fenantrotiofenos, benzonaptotiofenos y sus derivados alquilo [26-27]. Las investigaciones se enfocan en los compuestos de azufre de 1 a 3 anillos, debido a su disminución en la capacidad de remoción, en el siguiente orden, tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos. En la nafta, el tiofeno es mucho menos reactivo que los tioles, sulfuros y bisulfuros, estos últimos pueden considerarse virtualmente infinitamente reactivos, en los procesos prácticos de alta conversión, su alta reactividad se debe a la alta densidad electrónica en el átomo S; además el enlace C-S es más débil en los compuestos de azufre sin una estructura de conjugación entre los pares solitarios, en el átomo de S y los electrones π en el anillo aromático, en consecuencia las reactividades de los alquilo sustituidos 4-metildibenzotiofeno y del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son menores, a diferencia de las otras moléculas de azufre [1, 8].

7.2 Procesos de tratamiento del crudo

Con el propósito de satisfacer la creciente demanda de los principales productos de refinación y a su vez cumplir con los estándares ambientales y tecnológicos, se ha llevado a cabo el tratamiento de crudo pesado por distintos procesos; procesos catalíticos y no catalíticos. De la rama de proceso catalítico, el hidrotratamiento ha sido la base para muchas investigaciones, debido a su bajo costo de inversión en el desarrollo de nuevos catalizadores; es una opción más rentable, en contraste a los nuevos procesos de refinación, estos catalizadores permitirían cumplir con los estándares, logrando tener selectividad en la eliminación de los compuestos deseados [28-29].

7.2.1 Procesos no catalíticos

Eliminación de asfalto con disolventes El proceso de eliminación de asfalto con disolvente (SDA), consiste en la separación del crudo por medio de diferencia de peso molecular (densidad), en lugar de punto de ebullición; en este proceso, la alimentación se mezcla con un solvente parafínico ligero (propano, butano, pentano o n-heptano), logrando precipitar la parte insoluble del mezclado como asfaltenos [30].

Craqueo Térmico: Se lleva a cabo a presiones relativamente moderadas, frecuentemente se llama proceso de coquización. Consiste en transferencia de hidrógeno, a partir de las moléculas pesadas a las moléculas más ligeras, logrando producir coque o carbón. El residuo es donante de hidrógeno a alta temperatura; este proceso disminuye aún más la relación H/C a valores entre 0.5-1; aumentando significativamente la formación de coque [7, 31-32].

Coquización retardada: Proporciona un rechazo esencialmente completo de los metales y carbonos, la conversión parcial de productos líquidos (nafta y diésel). La selectividad del producto se basa en las condiciones de funcionamiento, principalmente de presión y temperatura. Su desventaja principal es la alta formación de coque y su bajo rendimiento de productos líquidos [7].

Fluida y flexi-coquización: Procesos desarrollados a partir de la tecnología de proceso catalítico en lecho fluido (FCC); en estos sistemas, el coque circulante es incinerado por el quemador, retorna al reactor como sitios de reacción para el craqueo del residuo en los productos más ligeros. El tiempo

de residencia más corto logra producir mayores cantidades de líquidos y menos coque, pero los productos tienen una menor calidad [7].

Reducción de viscosidad: Consiste en el calentamiento de una corriente de residuo en un horno (450-500 ° C) y luego es agrietado durante un corto tiempo de residencia específico, para evitar reacciones de coque, posteriormente es ingresado a una zona de remojo bajo ciertas condiciones de presión y temperatura moderada. El producto craqueado deja la zona de remojo después de que se alcanza la conversión deseada, y luego se desactiva con gas oíl para detener la reacción y evitar la coquización. [7].

7.2.2 Procesos catalíticos

Con el propósito de eliminar las impurezas remanentes luego de los tratamientos no catalíticos, se requiere de una purificación adicional, mediante procesos de hidrotratamiento, brindando especificaciones de combustibles más limpios, estos procesos son HDS, HDN, HDM y HCR. [7, 33].

7.2.2.1 Proceso catalítico en lecho fluido FCC

Es un proceso que ofrece una mejor selectividad a la gasolina alta, sin embargo, posee menor rendimiento en comparación a los procesos de hidrotratamiento y los térmicos. Este proceso incrementa la relación H/C por medio de la reinyección de Carbono; una unidad FCC típica comprende tres secciones principales: reactor, regenerador y fraccionamiento.

En la Figura 3 se aprecia el esquema de una unidad del proceso FCC, en la zona de reacción, el aceite precalentado se mezcla con un catalizador regenerado caliente, la mezcla actúa como un fluido debido son volatilizadas por el catalizador, este a su vez arrastra el catalizador a través del reactor en forma de tubo ascendente.

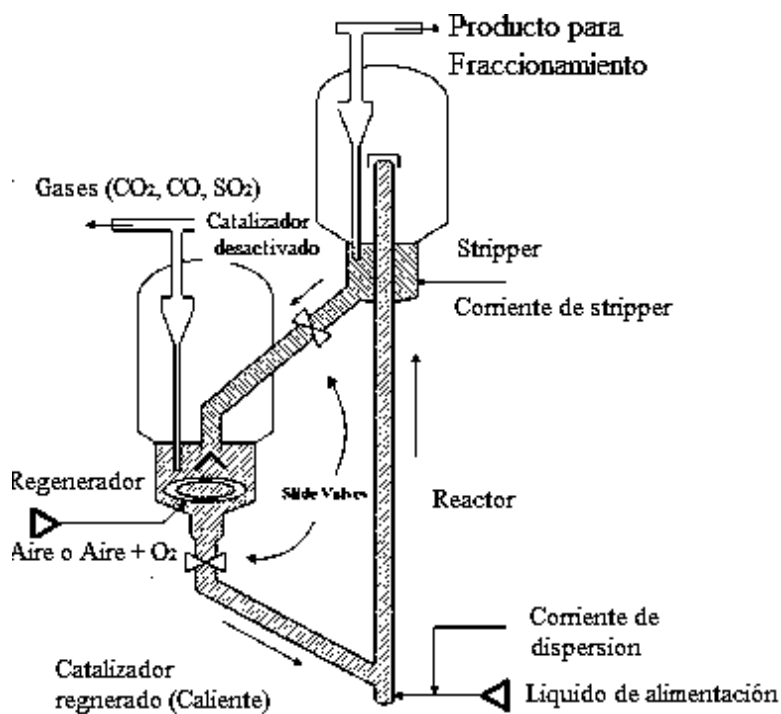


Figura 3 Esquema de una unidad de FCC [34].

En la parte superior se alimenta una corriente de vapor, para separar el catalizador de la corriente, luego este catalizador es llevado a la zona de regeneración donde es eliminado el coque depositado. La reacción de craqueo se da de forma rápida, a su vez la temperatura en la zona de salida del reactor determina la selectividad del producto.

La gran desventaja del proceso es el requerimiento de una alimentación de buena calidad, es decir alta relación H / C y bajo contenido de metal, permitiendo evitar el alto rendimiento de coque y su elevado consumo de catalizador y operatividad de la unidad; por lo tanto este proceso está diseñado para tratar productos del crudo atmosférico, los cuales poseen cantidades relativamente bajas de metales, azufre y carbono. [34]

7.2.2.2 Hidroprocesamiento

Este procesamiento se basa en la eliminación de las impurezas del crudo por medio de una reacción con hidrogeno, en el cual se requiere del uso de catalizadores para mejorar su sistema. Este proceso ha ido mejorando a través de los años, proporcionando un número considerable de herramientas a la industria del tratamiento del petróleo, con una mejora continua y una diversidad considerable, ejemplo HDS, HDN, HDM y HCR; a parte de

mejorar la selectividad del producto, también ayuda a obtener especificaciones de combustible más limpias. Sin embargo, aún está en la búsqueda de actividad alta, por medio de la formulación de catalizadores y algunos parámetros de proceso de optimización; para estos procesos la materia prima es tratada a bajas temperaturas, pero elevadas presiones de hidrógeno; además hay una amplia variedad de parámetros del proceso, que son parte del proceso de hidroconversión, como la selección de tecnologías de procesos para mejorar la vida del catalizador, rendimiento del producto y economía. Las tecnologías de hidroprocesamiento incluyen reactores de lecho fijo y móvil, sus combinaciones de dos o múltiples opciones [30, 34].

En la Figura 4 se muestra un diagrama de flujo para un proceso de hidrotratamiento con un reactor de lecho, donde se mezcla el crudo a tratar con hidrogeno antes de ingresar al lecho de catalizador donde se inicia la reacción. Esta reacción es exotérmica, por lo tanto muchas unidades comerciales comprenden varios lechos de catalizador separados por zonas de enfriamiento rápido. Las reacciones HDS y HDN producen H_2S y NH_3 , respectivamente, para su eliminación se inyecta agua en el efluente del último reactor para eliminar el amoníaco, que entra en la fase acuosa como bisulfuro de amonio, NH_4HS (aq). En el tambor de evaporación de alta presión, los productos líquidos se separan del gas rico en hidrógeno, que es recirculado a los reactores. En la mayoría de los procesos de hidrotratamiento diseñados para la desulfuración profunda, se separa H_2S del gas de reciclaje con un absorbedor de amina de alta presión. El fondo es dirigido a una columna de extracción, que elimina el H_2S arrastrado y otros gases ligeros, posteriormente van a un absorbedor de amina de baja presión y luego a una planta de gas o al sistema de combustible-gas de refinería.

El destino del líquido es específico de la unidad. En algunos hidrotratadores, el líquido eliminado va directamente a la mezcla del producto. En otros, va a una o más torres de fraccionamiento. [34]

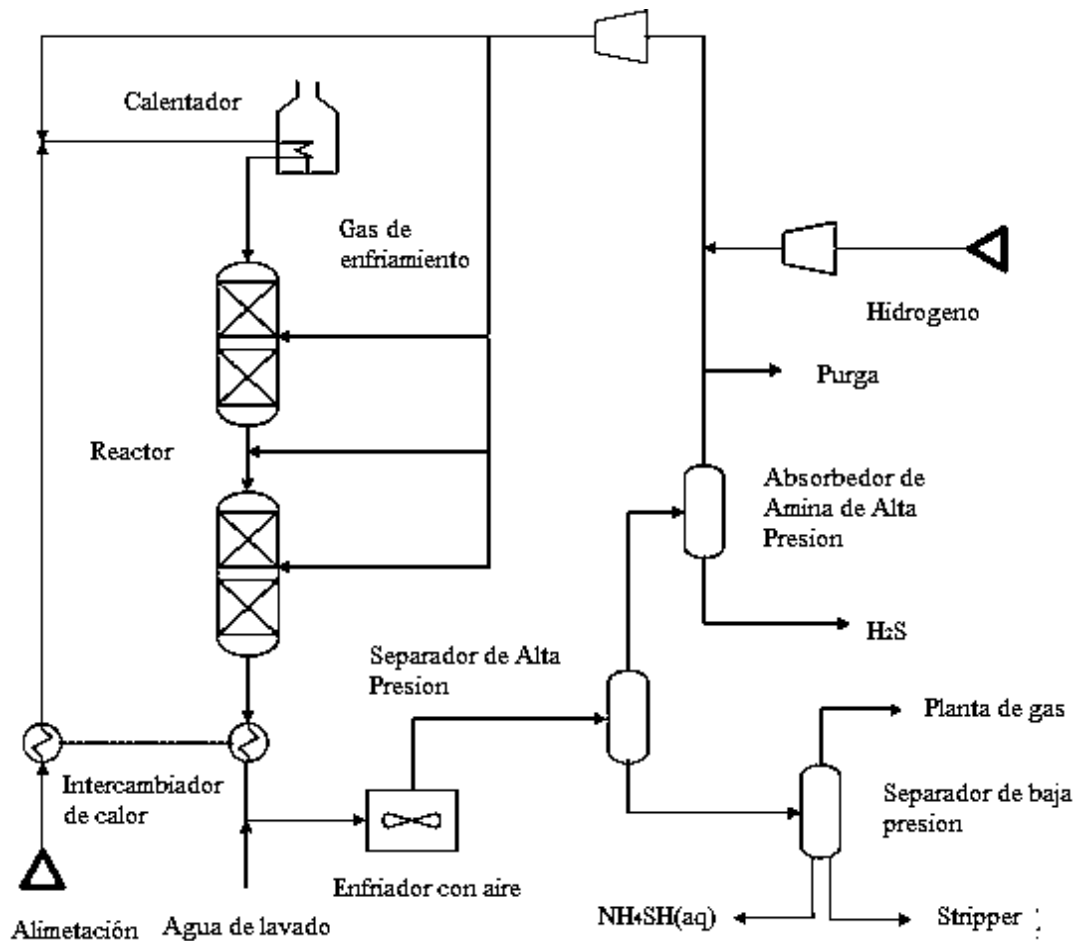


Figura 4 Diagrama de flujo de hidrotratamiento [34].

7.2.2.2.1 Procesos catalíticos con reactores de lecho fijo

En estos reactores las partículas del catalizador están inmovilizadas, y por tanto en íntimo contacto unas con otra; su principal inconveniente es el envenenamiento del catalizador durante el tiempo, este puede protegerse mediante un reactor de lecho de protección, con el fin de minimizar el depósito de metal y de coque, para el caso de los reactores de flujo descendente. Además, se pueden implementar varios procesos de combinación en el que se utilice dos o tres etapas de procesamiento. Aparte del reactor de lecho de protección, el reactor de flujo descendente contiene típicamente un catalizador HDM o catalizador de gran poro [35-36].

7.2.2.2 Proceso catalítico con reactores de lecho móvil

En estos reactores de lecho móvil, el catalizador dentro del reactor no es fijo; la corriente de alimentación entra en el fondo y fluye hacia arriba, manteniendo contacto con el catalizador, el cual se encuentra en suspensión, gracias a la presión de alimentación del fluido, este tipo de reactores poseen la capacidad de convertir crudo pesado, que tienen alto contenido de asfaltenos, metales y azufre [37].

Estos reactores logran cumplir las funciones de HDT como HCR, los catalizadores de este tipo de reactores están hechos de gránulos o granos de menos de 1 mm de tamaño para facilitar la suspensión por la fase líquida en el reactor. La diferencia de los catalizadores requeridos en este tipo de reactores con respecto a los de lecho fijo radica en el tamaño de partícula de catalizador y resistencia mecánica, los cuales deben satisfacer las exigentes condiciones de trabajo. [29]

7.2.3 Hidrodesulfuración del DBT

El principal proceso industrial para llevar a cabo la eliminación de azufre es a través de HDS, las reacciones de HDS se realizan a través de dos principales vías “Directa” e “Indirecta”, en la primera ocurre la remoción del átomo de azufre en una sola etapa; mientras la ruta indirecta requiere de reacciones preliminares, tales como la saturación de aromáticos o la desalquilación del anillo. En la Figura 5 se indican ciertas rutas de hidrodesulfuración directa en el que ocurre la remoción de azufre en una sola etapa, para el DBT se requeriría 2 moléculas de hidrogeno, mientras que la Figura 6 en el caso del sistema de HDS de 4-etil-6-dbenzotiofeno requiere de dos etapas para eliminar el azufre, además 6 moléculas de hidrogeno; la etapa indirecta requiere de mayor consumo de hidrogeno, el cual se refleja en costos de operación [38].

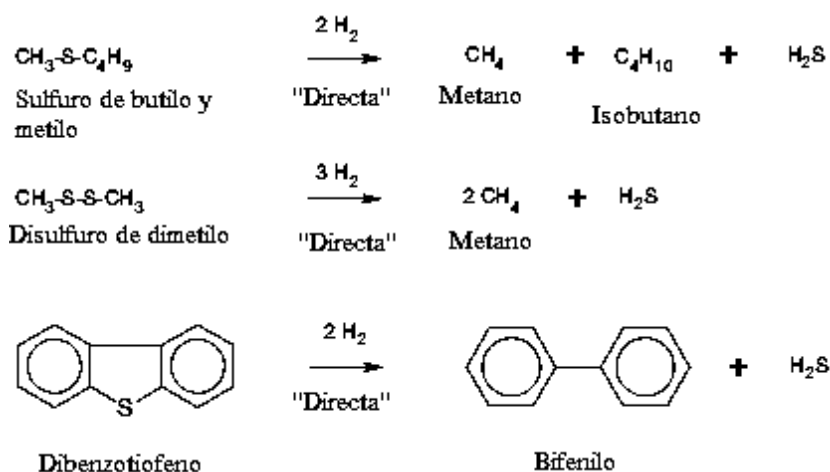


Figura 5 HDS de un sulfuro, bisulfuro y DBT [34].

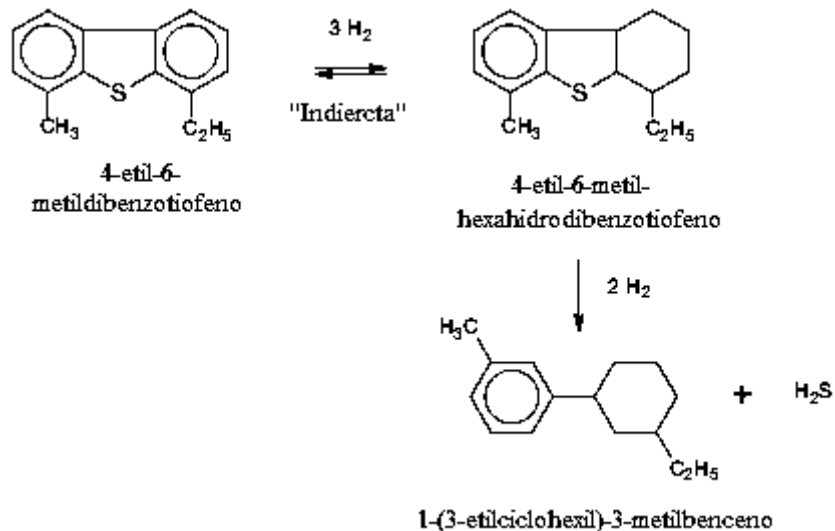


Figura 6 Mecanismo de reacción de HDS de 4-etil-6metildibenzotiofeno [34].

Por lo tanto los compuestos estéricamente impedidos, como dibenzotiofeno con grupos alquilo en la posición 4 y (ó) 6, las velocidades de HDS son bajas debido a los grupos alquilo mantienen alejado el átomo de azufre de la superficie del catalizador; el núcleo de benzotiofeno es plano debido a que es aromático, aunque luego de la saturación elimina la aromaticidad de uno o ambos anillos de 6 carbonos, la molécula puede girar, permitiendo que el átomo de azufre alcance el catalizador. [34]

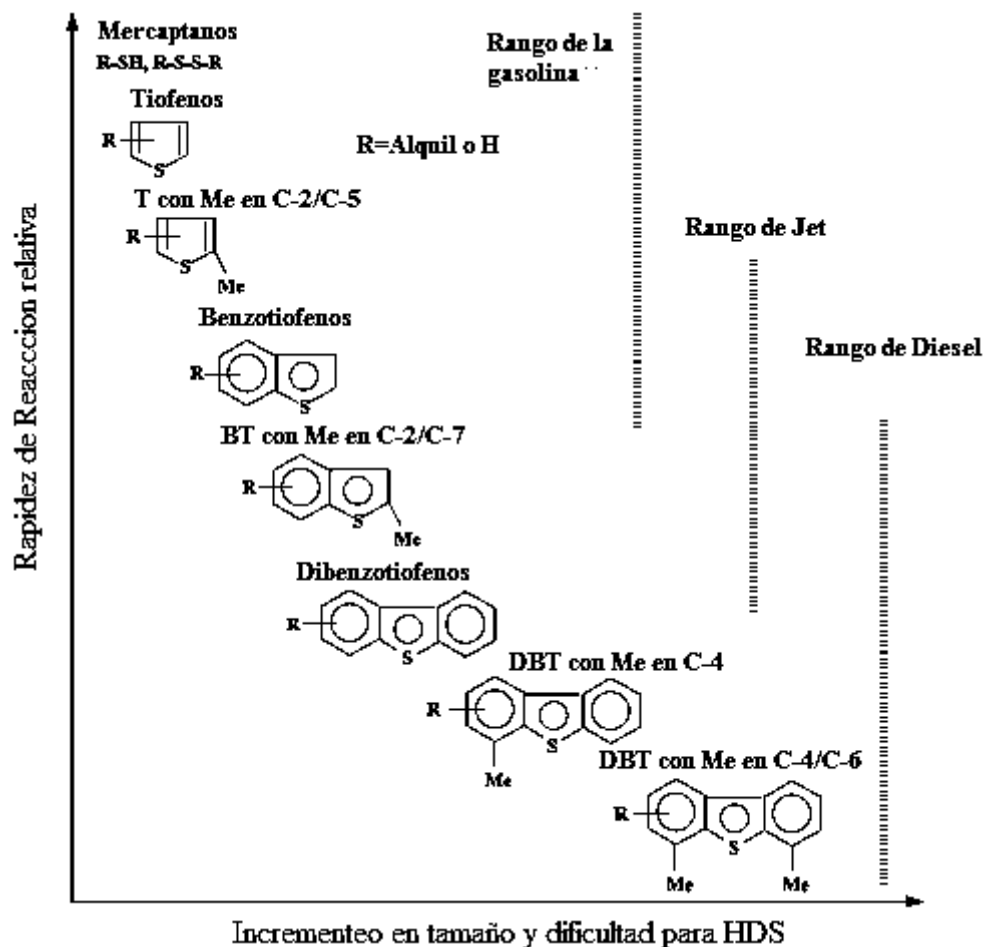


Figura 7 Reactividad de diversos compuestos de azufre orgánicos en HDS frente a sus tamaños de anillo y posiciones de sustituciones de alquilo en el anillo [34].

En la Figura 8 se indica el mecanismo de hidrodesulfuración de la molécula DBT este mecanismo fue propuesto por Houalla [39], hasta el día de hoy ha sido ampliamente aceptado; este mecanismo consiste en la reacción del DBT con hidrogeno. Distintos compuestos azufrados exhiben diferentes reactividades en condiciones de HDS; los compuestos orgánicos azufrados aromáticos tales como dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados de alquilo, metilDBTs (MDBTs) y dimetilDBTs (DMDBTs) son menos reactivos que los compuestos que contienen S-alquilo [8]. La hidrodesulfuración de DBT y sus derivados alquilo procede a través de dos rutas de reacciones: hidrogenación (HYD) y desulfuración directa (DDS).

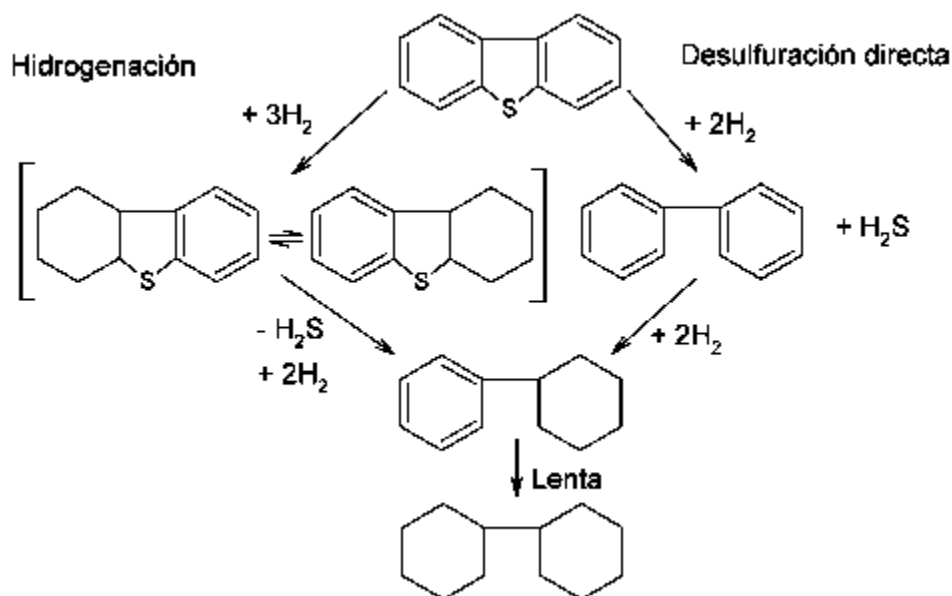


Figura 8 Mecanismo de reacción de DBT

Cada ruta está relacionada con un modo de adsorción diferente, en la ruta de HYD los compuestos orgánicos deben ser adsorbidos sobre el catalizador en la orientación π , el principal producto es THDBT; para la ruta DDS los heteroátomos deben interactuar con un átomo en la superficie del metal a través de la adsorción σ , obteniéndose principalmente BF. Los compuestos DBT exhiben reactividades más grandes cuando su camino preferencial de HDS es la ruta HYD. Compuestos tales como 4,6-DMDBT reaccionan principalmente por la ruta HYD. Experimentalmente, la preferencia por una de las rutas depende de muchos factores tales como catalizador utilizado, la temperatura de reacción, presión parcial de Hidrogeno, la interacción entre otro compuesto orgánico, la preparación del catalizador, el promotor, y el apoyo composición. [8] Debido a que se poseen dos rutas paralelas en la reacción de hidrodesulfuración de DBT la ruta DDS y la vía de HYD. La selectividad de vendría dada por (HYD)/ (DDS), esta puede ser calculada por la siguiente formula [40-41]:

$$\frac{(HYD)}{(DDS)} = \frac{[CHB]+[THDBT]+[DCH]}{[BP]}$$

7.2.3.1 Catalizadores de hidrodesulfuración

Para llevar a cabo la hidrodesulfuración se requiere de un catalizador heterogéneo, por lo general para el proceso de HDS convencional son utilizados los catalizadores CoMo / γ -Al₂O₃ o NiMo/ γ -Al₂O₃. Una variedad de contenido de metales, promotores, propiedades de apoyo, etc., se han estudiado y utilizado para el desarrollo del sistema de catalizador de HDS. A pesar de su naturaleza robusta, los catalizadores convencionales no poseen suficiente actividad para remover el azufre, hasta llegar a niveles ultra bajo de azufre en condiciones normales de funcionamiento. Se requieren condiciones severas de operación, tales como alta temperatura, baja velocidad espacial y alta presión parcial de hidrógeno. Tales condiciones de procesamiento severas conducen generalmente a una rápida desactivación del catalizador, las longitudes de ciclo más cortos y la reducción de rendimiento, un claro ejemplo de este fenómeno sucede con el NiMo/SiO₂-Al₂O₃ óxido mixto, el cual es una alternativa atractiva debido a sus propiedades acidas y texturales, pero el cual pierde actividad durante el tiempo en funcionamiento, principalmente por la formación de coque, la intoxicación y/o sinterización, por lo cual existen fuertes incentivos para desarrollar catalizadores adecuados para el mejoramiento de crudos pesados.

Diferentes materiales de apoyo han mostrado diferencias en la actividad, ya que difieren en textura, propiedades estructurales y también en el alcance de la interacción con metales activos; para cumplir el propósito de ser reducido a niveles ultra-baja (<15 ppm). Esto se puede lograr mediante uno o más de los siguientes enfoques: (a) la naturaleza de las especies activas; (b) la elección apoyo y modificación; y (c) los procedimientos de preparación. [40]

La mayoría de los catalizadores de HDS industriales convencionales utilizados contienen molibdeno y cobalto o níquel soportado sobre γ -Al₂O₃, que están modificados por adición de promotores para mejorar su rendimiento [42]. Generalmente, los catalizadores de hidrotratamiento se mezclan-sulfuros de un grupo 6 de metal (Mo o W) y un metal del grupo 8 o 9 (Co o Ni) como promotor, soportado sobre alúmina y con frecuencia contienen promotores, tales como el fósforo o sílice [43], los sitios activos de estos catalizadores están dados por las estructuras de (Co) NiMoS, Ni₃S₂, Co₉S₈ en el que los átomos de níquel (cobalto) están situados a los bordes de las estructuras de MoS₂ [44].

Con el transcurso del tiempo se han intensificado la búsqueda de mejores catalizadores, partiendo desde los monometálico, posteriormente los bimetálicos que aún son objetos de

estudios en la actualidad, recientemente se ha despertado un gran interés por los trimetálicos gracias al NiMoW (Nébula) que ha presentado tres veces mayor actividad que los catalizadores convencionales [10], estos catalizadores comerciales presentan una buena actividad que ha suscitado investigaciones, aunque muy pocos en catalizadores soportados CoNiMo/Al₂O₃ [45], NiMoW/Al-Ti_Mg [46] CoMoW/Zeolita [3], a pesar de la incorporación del soporte a los catalizadores trimetálicos, estos presentan una actividad más bajas que el catalizador a granel, pero una actividad mayor en comparación a los otros catalizadores soportados, por ello es aun materia de desarrollo.

7.2.3.1.1 Estructura y comportamiento de los sulfuros de Mo y W

Los sulfuros presentan formación de láminas, las cuales se componen de átomos del metal y azufre en forma apilada, por medio de enlaces tipo Van der Waals. El apilamiento presentado en la estructuras es de forma hexagonal o rómbica, en lo que los defectos estructurales son comunes [47-48]. La formación de las estructuras de sulfuros depende de los óxidos precursores, procedimiento de activación, proceso de impregnación (cantidad de metal o metales utilizados en la impregnación), tratamientos térmicos involucrados, condiciones de sulfuración.

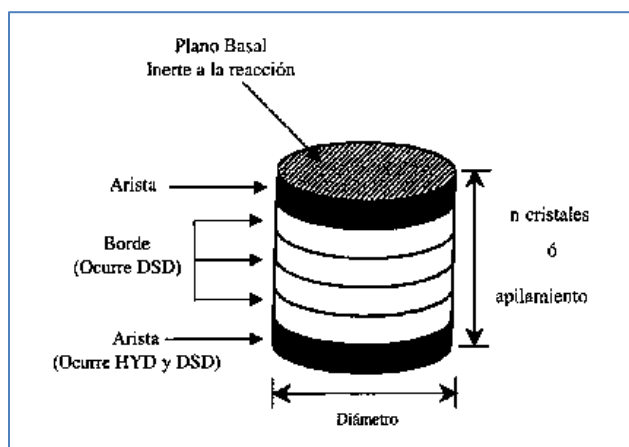


Figura 9 Modelo arista-borde propuesto para un monocristal de MoS₂ [49].

Chianelli y col. [50] propusieron el modelo “arista-borde” para n capas de sulfuros de metales, el grafico de este modelo para MoS₂ es presentado en la Figura 9. La teoría del

modelo “arista-borde” propone el desempeño que presenta cada sitio de la estructura del sulfuro de metal; la superficie que se encuentra mayormente expuesta corresponde a una superficie de átomos de azufre, sugiere que el plano basal no exhibe reactividad en HDS, sin embargo existen dos sitios activos, llamados “sitios aristas” y “sitios borde”; “los sitios aristas” son situados en el lado adyacente al plano basal, expuestos al ambiente, donde pueden ocurrir HYD o DSD; mientras los “sitios borde” los cuales están ubicados entre los “sitios aristas” no presentan superficies de planos expuestos, en este sitio solo ocurre DSD. Este modelo plantea que la aglomeración de láminas en la dirección c, es el factor primordial para los sitios activos.

7.2.3.2 Soportes de catalizadores de hidrodesulfuración

El soporte del catalizador cumple el funcionamiento de estabilización, puesto que permite la dispersión de la fase activa y muchas veces retarda la sinterización de los metales; su papel es tan importante ya que una modificación de la superficie del catalizador afecta las propiedades catalíticas del catalizador; el soporte más utilizado para HDS es γ -alúmina debido a su excepcional textura y propiedades mecánicas y costo relativamente bajo; sin embargo, presenta dos grandes inconvenientes una distribución de tamaño de poro grande que conduce a pequeño diámetro de poro principal (alrededor de 5 nm) y una fuerte interacción con el apoyo precursor de óxido metálico, es decir entre la fase activa y soporte, por lo que ha conllevado al desarrollo de soporte con nuevos materiales, tales como zeolitas, sílice-alúminas amorfa, sílice mesoporosa, óxidos metálicos (ZrO_2 , TiO_2), óxidos mixtos y carbono (Al_2O_3 - ZrO_2 , Al_2O_3 - TiO_2). [6, 33, 44, 51].

Los soportes de carbono han tomado gran importancia en los recientes años debido a que como soporte de catalizador presentan las ventajas siguientes:

- Resistencia a medios ácidos o básicos.
- Distribución de tamaño de poro adaptado para reacciones específicas.
- Carácter anfótero debido a la presencia de diversos grupos funcionales oxigenados que mejora la adsorción de metal y la dispersión en el catalizador.

- La estructura es estable a altas temperaturas (incluso por encima de 1000 K); excepto en la presencia de oxígeno > 500 K y para reacciones de hidrogenación > 700 K
- Menos costo en comparación a γ - Alúmina y sílice; carbonos porosos se pueden preparar en diferentes formas físicas (gránulos, extruidos, fibras, telas, etc.).
- Fase activa puede ser recuperada mediante la eliminación de la quema de apoyo a través de la distancia de carbono [52].
- Las estructuras de carbono les permite tener un comportamiento distinto como catalizadores, estas diferencias se presenta en la siguiente Tabla 1

Tabla 1 Características de materiales de carbono [52].

Materiales de Carbono	Superficie de área específica (m² g⁻¹)	Volumen de Poros (cm³ g⁻¹)	Densidad (g cm⁻³)	Conductividad eléctrica (S cm⁻¹)
Grafito	10–100	0.01–0.1	2.26	104
Carbón Activado	1000–3500	0.6–2	0.4–0.7	0,1–1
Carbón poroso templado	500–3000	0.7–2	0.5–1	0,3–10
Fibras de Carbono	1000–3000	0.3–0.7	0.3–0.8	5–10
Aerogeles de Carbono	400–1000	2–6	0.5–0.7	1–10
CNTs	120–500	2.5	0.6	10 ⁴ –10 ⁵
Grafeno	1500–2500	2–3.5	>1	106

7.3. Grafeno

7.3.1 Concepto y estructura

El grafeno es una membrana de un solo átomo de carbono de espesor, con una estructura bidimensional de átomos de carbono dispuestos en un cristal tipo panal; puede presentarse en bicapa el cual posee propiedades de transporte de electrones excepcionalmente alto de

crystal [53]. Esto permite comprender las propiedades electrónicas de otros alótropos de carbono, como grafito, nanotubos de carbono y fullerenos [54].

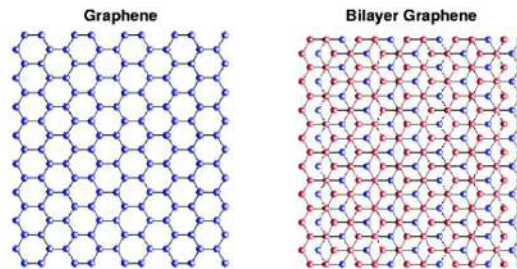


Figura 10 Estructura del grafeno [53].

La estructura del grafeno más notoria es la nanocinta cortadas de láminas de grafeno que consta de láminas unidimensionales de la disposición de panel, que conducen a banda prohibida de apertura, funcionalización borde, etc. De acuerdo a la forma del borde, se presentan dos configuraciones importantes, nanocintas grafeno en forma de sillón y nanocintas grafeno en forma de zigzag; también puede darse apilamiento de varias láminas de grafeno, hasta obtener materiales de grafito, y múltiples nanocintas que al apilarse forman una multicapa de nanocintas grafeno; los enlaces covalentes rigen la cohesión dentro del plano de grafeno mientras que los de Van der Waals son responsables de la cohesión intergrafeno [53]

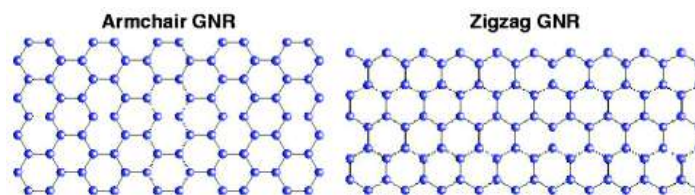


Figura 11 Nanocintas de grafeno [53].

7.3.2 Orbitales atómicos

El grafeno consta de una sola capa plana de átomos de carbono dispuestos en una red de nido de abeja con dos átomos de cristalográficamente equivalentes (A y B) en su celda unidad primitiva. La hibridación sp^2 un orbital 2s y dos orbitales 2p conduce a una estructura

trigonal plana con una formación de enlaces fuertes sigma entre átomos de carbono que están separados por 1.42 Å [53].

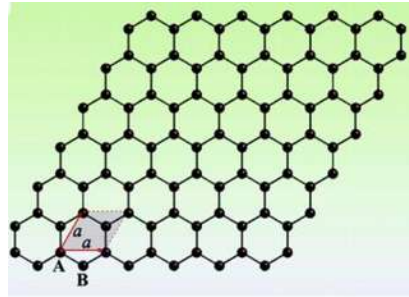


Figura 12 Estructura Cristalina de la capa de Grafeno [53]

Cada átomo de carbono contiene seis electrones, ocupando los orbitales $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$. Las propiedades estructurales y electrónicas son dictadas por los 4 electrones de valencia. Tres de esos electrones de valencia ocupan los orbitales s , p_x , p_y y se hibridan para formar sp^2 (enlaces sigma) que conectan los átomos vecinos. Estos orbitales hibridados son responsables de la estabilidad del grafeno. El cuarto electrón de valencia ocupa el p_z , el cual es ortogonal al plano orbital de grafeno [54]. La hibridación de orbitales p_z conduce a la formación de bandas en el grafeno. A continuación, se describe la estructura electrónica del grafeno dentro de la única p_z modelo orbital de unión fuerte (TB).

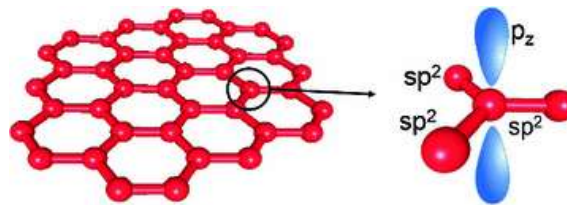


Figura 13 Sistema esquemático del grafeno [54]

7.3.3 Grafeno funcionalizado

La estructura principal del grafeno funcionalizado está constituido por átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno; por lo que es común que posea una relación carbono-oxígeno de aproximadamente 1.5 a 2.5. En la Figura 14 se muestra los distintos modelos que se han establecido con el fin de explicar la estructura de este material.

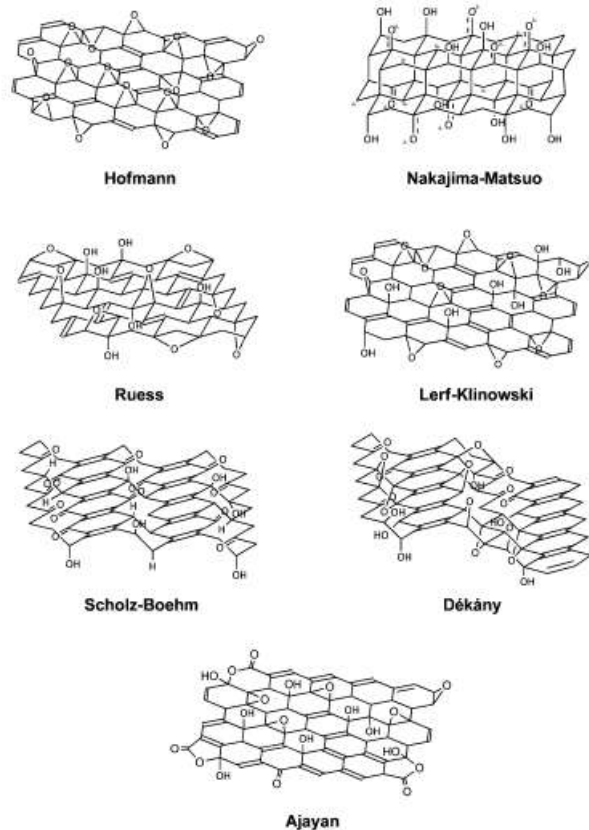


Figura 14 Estructuras propuesta para Grafeno funcionalizado [55].

- Hofmann y Holst: La estructura sugerida contenía unidades repetitivas de 1,2-epóxidos en todos los planos basales del grafeno [56].
- Ruess: El grafeno está constituido por planos basales híbridos sp^3 , que contienen grupos funcionales de 1,3-epóxido e hidroxilo [57].
- Scholz y Boehm: Las láminas de grafeno se componen de grupos hidroxilo y cetona [58].
- Nakajima y Matsuo Propuso una estructura muy similar a un compuesto con intercalación de grafito, los anteriores dedujeron principalmente a partir de composiciones elementales, reactividad química y difracción de rayos X (XRD) estudios [59].
- Lerf y Klinowski Estaba formado por dos regiones una región aromática con anillos de benceno no oxidados y otra región con anillos alifáticos de seis miembros.

Funcionalizado con oxígeno en forma de 1,2-epóxidos e hidroxilo; mientras que el plano de borde contenía principalmente grupos carboxilo e hidroxilo [60].

- Dékany y col.: Está compuesto de dos dominios distintos que posee trans-ciclohexano y láminas de hexagonales corrugadas. Las estructuras de ciclohexano contenían grupos de 1,3-epóxido e hidroxilo terciario, las láminas hexagonales estaban pobladas con cetonas cíclicas y quinonas [61].
- Ajayan y col.: Propusieron proporciones relativas de grupos funcionales sobre la lámina gráfica 115 (hidroxilo y epóxido): 3 (lactol O-C-O): 63 (carbono sp² gráfico): 10 (lactol + éster + ácido carbonilo): 9 (cetona carbonilo) [62].

7.3.4 Preparación del grafeno

El método de cinta Scotch ha permitido obtener grafeno en cantidades suficientes para el estudio de la física fundamental y hacer una prueba de concepto dispositivos, que ha demostrado ser de gran valor para avanzar en la investigación de grafeno. Sin embargo, el método de aislamiento no es escalable para ser útil en cualquier tecnología. Así, se requieren nuevos métodos para la síntesis a gran escala de las membranas de grafeno [53], algunos de ellos se ilustran a continuación:

Tabla 2 Preparación de Grafeno a partir de fuente con grafito y sin grafito.

Fuente	Método	Detalle
Grafito	Hendidura micromecánica (cinta adhesiva)	Un trozo de cinta adhesiva se coloca y se quita de la superficie de una muestra de grafito. Los copos de grafito que se adhieren a la cinta se escinden preferentemente a lo largo del plano del cristal, dejando las superficies atómicamente planas expuestas [63].
	Exfoliación mecánica en fase líquida	Sonicación del polvo de grafito, se centrifuga la dispersión resultante para eliminar grandes piezas de grafito no exfoliado. Así, se forman suspensiones de grafeno con pocas capas y concentraciones de hasta 1% en peso [63].
	Oxido de Grafito	Una mezcla de grafito y nitrato de sodio, ácido sulfúrico y permanganato de potasio [63].

no Grafito	Crecimiento epitaxial de carburo de silicio	Por medio del calentamiento de coque o de otras fuentes carbonosas y sílice o silicato de aluminio a altas temperaturas; se generan monocapas y pocas-capa de grafeno a 1000 °C [63].
	Deposición química de vapor (CVD)	Descomposición térmica de una fuente de hidrocarburos en un sustrato calentado. Dependiendo del sustrato, el proceso puede ser catalíticamente mejorado. Los metales de transición son los sustratos más utilizados en la síntesis de grafeno. Durante la reacción, el sustrato metálico no sólo funciona como un catalizador para reducir la barrera de energía de la reacción, sino que también determina el mecanismo de deposición de grafeno. En el caso de metales que tienen alta solubilidad de carbono (tal como Ni y Fe), el carbono se difundirá / disolverá en el sustrato calentado de acuerdo con la solubilidad del carbono. A medida que el sustrato se enfría, el carbono disuelto se segregará a la superficie para formar láminas de grafeno [64].
	Pirolisis	Exposición de materiales celulósicos a altas temperaturas para su descomposición y formación de grafeno; se ha utilizado materiales celulósicos como hojas de alcanfor [65] y pétalos de flores de hibisco [66]; estos dos materiales se destacan por poseer en sus estructuras celulosa, hemicelulosa y lignina, estos tres constituyen los tres principales componentes de la biomasa 20–40, 40–60, y 10–25 % en peso, respectivamente; cada uno de estos presenta distintas temperaturas de descomposición. La pirolisis se lleva a cabo en cuatro pasos: eliminación de humedad, descomposición hemicelulosa, descomposición de celulosa y descomposición de lignina; la degradación de celulosa se presenta en el rango de 315- 400 ° C , la hemicelulosa es de 220 a 315°C, la lignina es de 150-900 ° C [67]; debido a que estos tres materiales presentan distintas temperaturas de degradación los trabajos de S. Shams y compañía con hojas de alcanfor y A. Ray y compañía con pétalos de flores de hibisco, obtuvieron grafeno a partir de estos materiales; consideando que la lignina presenta insignificante obtención de compuesto orgánicos en comparación con la hemicelulosa y celulosa [67].

7.3.5 Grafeno soporte de catalizadores

Recientemente el grafeno se consideró como un soporte potencial, donde sus grupos funcionales superficiales como carbonilos, fenoles y ésteres se encontraban en la estructura

de óxido de grafeno, su posterior síntesis el grafeno genera muchos sitios para la adsorción de los metales, óxidos metálicos y sulfuros metálicos, generando materiales compuestos catalizadores altamente dispersos [17]. Los avances científicos del grafeno como soporte son recientes. En el 2015 tenemos:

Tabla 3 Catalizadores con grafeno para HDS.

Autores	Sistema Catalítico	Preparación de catalizadores	Reacción	Resultados
Z. Hajjar y col. [13].	CoMo/Grafeno	Por medio de una exfoliación química simultánea del grafito y activación de la fase activa (MoS ₂ /G)	Hidrodesulfuración de Nafta. Reactor continuo de lecho fijo. Variación de temperatura de 250-315°C; velocidad espacial de 5- 10 h ⁻¹ . Operación 200 hrs.	*Conversión de 100% *Temperatura óptima a 315°C *Velocidad espacial LHSV 5 h ⁻¹
H. Wang y col. [68].	NiMo soportado sobre modificad o grafeno-TiO ₂	*TiO ₂ mesoporoso cubierto con grafeno (SBET> 90 m ² g ⁻¹) se preparó utilizando óxido de grafeno (GO) como fuente de grafeno mediante una reducción hidrotérmica en una sola etapa *Las especies activas se incorporan por	*Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno *Reactor de lecho fijo continuo con 0,7 g de catalizador *Velocidad espacial del líquido (LHSV) de 4 h ⁻¹ . *DBT con una concentración de 1300 ppm (decalina como disolvente)	*Conversión del 99.9% *Tiempo de reacción de 100 h.

		impregnación incipiente.		
X. Wang y col [69].	Ni-Co/grafeno	Nanopartículas monometales (Ni, Co) o bimetales (Ni-Co) fueron agregada a la capa de grafeno por medio de plasma de descarga de barrera dieléctrica (DBD) a baja temperatura.	Hidrodesulfuración de sulfuro de Carbonilo. Reactor de cuarzo de lecho fijo continuo ascendente, calentado en un horno, presión atmosférica	Conversión de 98% T= 200°C COS-0,05%, H ₂ -10% Estabilidad por 300 min
M. Al-Daous [70].	MoS ₂ -grafeno	Por reacción entre el óxido de grafeno (GO), MOO ₃ y tiocianato de amonio (NH ₄ SCN); gando una mezcla de grafeno y partículas grandes de MoS ₂ . Luego fue tratado con NaOH.	Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno Reactor de autoclave de acero inoxidable de 200 ml, 0.50 g de catalizadores 100.0 g de alimentación con 1.0% en peso de dibenzotiofeno disuelto en n-decano.	Conversión de 78%. Reacción 3 hrs. 598 k, Velocidad de agitación de 500 rpm

VIII. Experimentación.

En el presente trabajo fueron preparados catalizadores trimetálicos de sulfuro molibdeno y tungsteno promovido por cobalto, usando como soporte grafeno funcionalizado, se estudió la actividad catalítica que presenta un catalizador soportado en grafeno, comprándolo con uno soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

8.1 Preparación de los catalizadores

8.1.1 Preparación del soporte

La preparación del soporte de grafeno fue por el método de Hummers modificado [71], a partir de grafito. En un vaso precipitado en baño con hielo (Figura 15), se adicionó 120 ml de ácido sulfúrico, se mantuvo una temperatura por debajo de 20°C , con agitación constante; luego de haber estabilizado la temperatura se adiciona 5g de grafito, posteriormente se agregan 2.5g nitrato de sodio, manteniendo la temperatura por debajo de 20°C con agitación; a continuación se añade 30g permanganato de potasio (evitando un aumento abrupto de temperatura). Fue retirado el baño con hielo, por efectos de las condiciones ambientales la temperatura se eleva a 35°C (Figura 16).

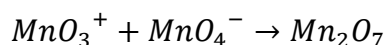
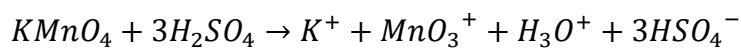


Figura 15 Grafito en solución de ácido sulfúrico en baño con hielo.



Figura 16 Grafito en solución de ácido sin hielo.

Aunque el permanganato es un agente oxidante comúnmente utilizado (por ejemplo, dihidroxilaciones), la especie activa en esta etapa es heptóxido de dimanganesio el cual se obtiene del siguiente esquema [72]



Se ha demostrado la capacidad que posee Mn_2O_7 para oxidar enlaces dobles alifáticos insaturados sobre enlaces dobles aromáticos, lo que puede tener implicaciones importantes para la estructura del grafeno [72].

A continuación se adiciono agua destilada y la temperatura es elevada alrededor de $98^\circ C$ (manteniendo estas condiciones por 15 minutos, Figura 17), finalmente se adicionó 70ml de peróxido de hidrogeno; el material es lavado con abundante agua destilada hasta un $pH=7$.



Figura 17 Solución en agua destilada.

Con el fin de desprender las láminas, que poseen menor fuerza de cohesión entre estas por el tratamiento oxidativo, se procede a la exfoliación en el ultrasonido, usando como solvente agua, se dio un cambio de variable en relación al tiempo de ultrasonido y la cantidad de agua (Figura 18), esto se da con el propósito de elegir al grafeno con mejores propiedades, en relación a las intensidades de las bandas “D” y “G” obtenidas por medio de Espectroscopia Raman; por último el material fue secado a 40°C por 9 horas y luego a 90°C por 9 horas (Figura 19). Los materiales fueron caracterizados por medio de espectroscopia Raman y Difracción de rayos X.

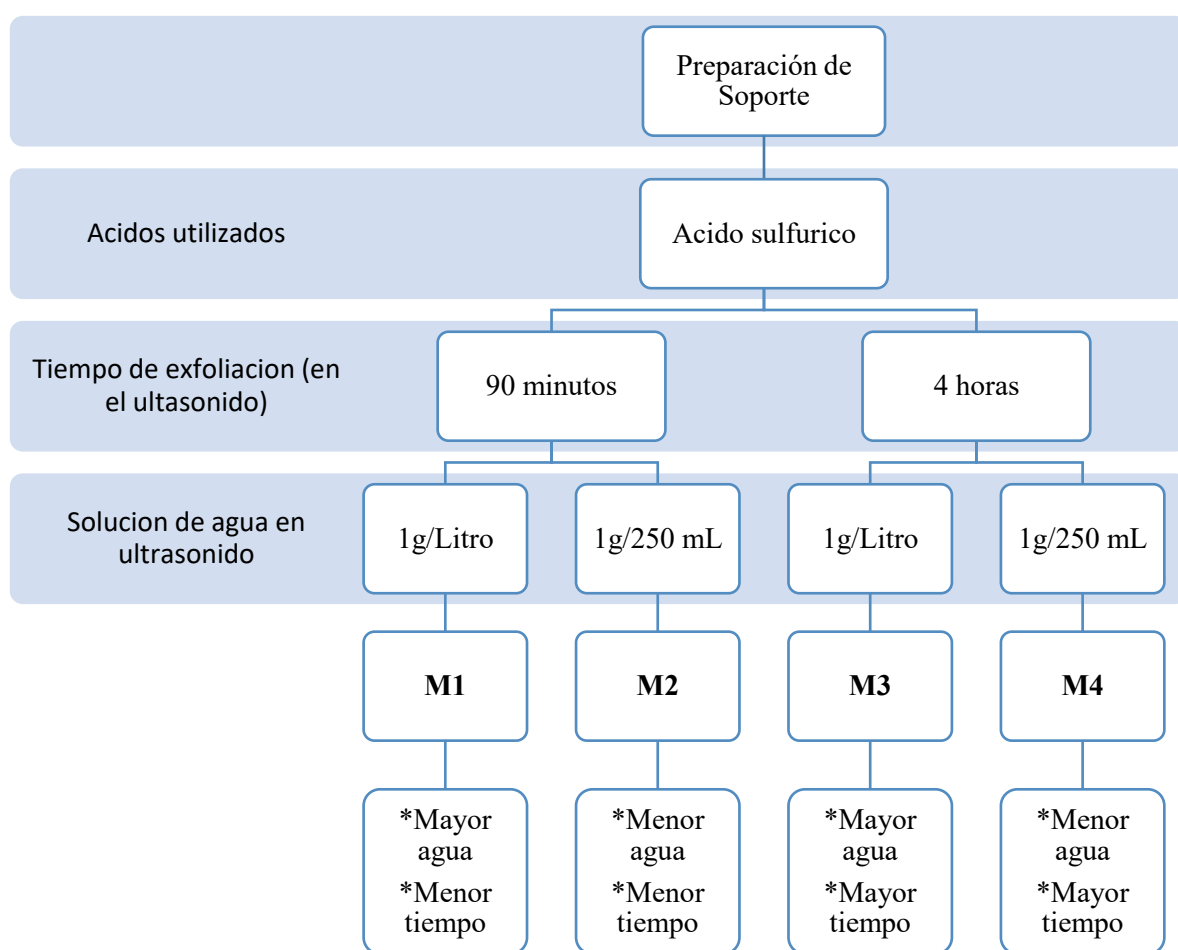


Figura 18 Variables en la preparación del soporte de grafeno.



Figura 19 Grafeno obtenido.

8.1.2 Preparación de las tiosales de Molibdeno y Tungsteno

La preparación de las tiosales se realizó empleando la metodología reportado por McDonald y col. [73], W. H. Pan y col. [74] y D. Coucouvanis [75].

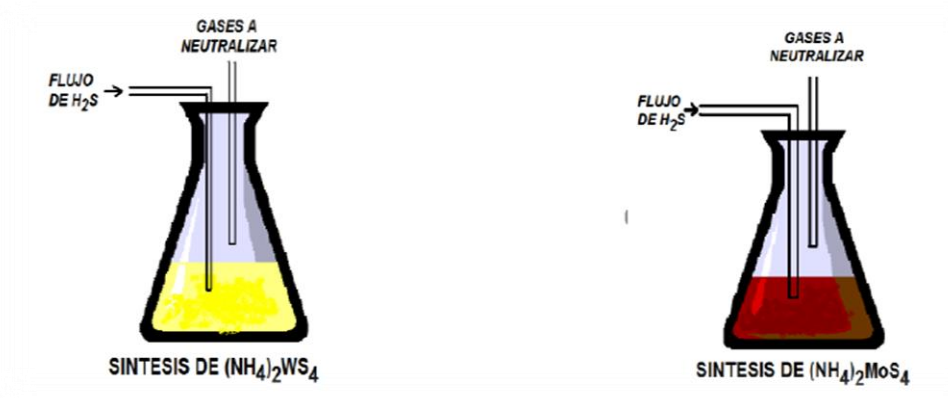
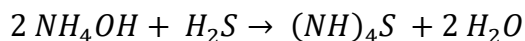


Figura 20 Preparación de tiosales de molibdeno y tungsteno.

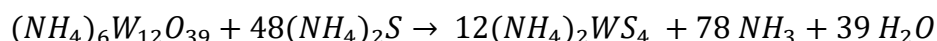
8.1.2.1 Preparación de Tiotungstato de Amonio (TTA).

La sal de tiotungstato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ se produjo a partir de una solución de hidróxido de amonio (70 ml) con agua (100 ml) y 20 g de metatungstato de amonio hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$, en constante burbujeo de H_2S . El burbujeo se efectuó a 60°C aproximadamente por 5 horas, hasta la formación de los cristales de la tiosal.

La formación de esta sal se lleva cabo por medio de dos reacciones consecutivas, en la primera reacción el NH_4OH reacciona con el H_2S , generando sulfuro de amonio y agua, como se indica a continuación:

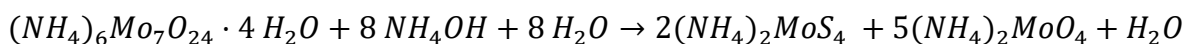


En la segunda reacción, el sulfuro de amonio reacciona con el metatungstato de amonio generando tiosal de tungsteno, amonio y agua:



8.1.2.1 Síntesis de Tiomolibdato de Amonio (TMA).

Tiomolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ se preparó por medio de una solución de hidróxido de amonio (150 ml), agua (45 ml) y 15 g de heptamolibdato de amonio hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sometido a un burbujeo de H_2S . El burbujeo se efectuó a temperatura ambiente aproximadamente por 2.5 horas, generándose la formación de los cristales de la tiosal. La generación de la tiosal de molibdeno se realiza por medio de la siguiente reacción química:



8.1.3 Preparación de catalizadores por co-impregnación

Para la preparación de los cuatros catalizadores Co+MoW/G. (Sulf.)- Co+MoW/G. (Calc.+Sulf.)- Co+MoW/ Al_2O_3 . (Sulf.)- Co+MoW/ Al_2O_3 (Calc.+Sulf.) se llevó a cabo con una relación atómica $R=\text{Co}/[\text{Co}+(\text{Mo}+\text{W})]$ de 0.5 manteniendo una relación de Mo:W 1:1 y 18% en peso del catalizador.

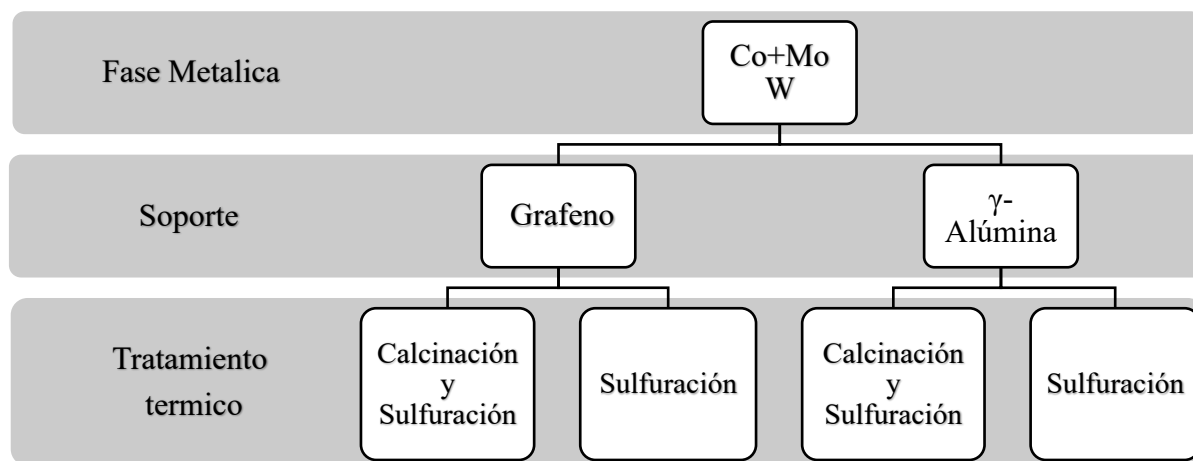


Figura 21 Catalizadores preparados.

8.1.3.1 Co-Impregnación de tiosales

La impregnación de metales se realizó primero con las tiosales y luego la sal de cobalto. En poco volumen de agua se disolvieron las sales de tiosulfato de amonio $((\text{NH}_4)_2\text{WS}_4)$, tiosulfato de amonio $((\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4)$, luego de estar disueltas fueron mezcladas, se procedió con la impregnación al soporte gota a gota, es llevado a la mufla por 120°C para retirar el exceso de humedad; por último se impregnó el Nitrato de cobalto $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ con el mismo procedimiento anterior.

8.1.3.2 Tratamiento térmico

Con el propósito de ver la influencia que tiene el tratamiento térmico con el soporte de grafeno, un catalizador se preparó con un tratamiento térmico de sulfuración y otro catalizador con calcinación y sulfuración.

Calcinación: Este tratamiento térmico se realizó en atmósfera de Nitrógeno a 450°C , con flujo de $60\text{ml}/\text{min}$ durante cuatro horas, con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sulfuración: Para reducir y activar los materiales se someten a este tratamiento térmico, consiste en poner contacto los materiales con un agente reductor, en nuestro caso fue una

mezcla de H₂S/H₂, (15% v/v), flujo de 60 ml/min, a 400°C por cuatro horas, con una rampa de 10°C/min [76-77]



Figura 22 Sistema de calcinación y activación.

8.2. Caracterización de los materiales

8.2.1 Evaluación de la actividad catalítica

Los materiales fueron probados en reacción de HDS, siendo el DBT la molécula modelo, la reacción se realizó en un reactor batch con agitación, marca Parr modelo 4842 (Figura 23). Al reactor se agregó 0.5 g de material, usando como mezcla reactiva una solución al 5% de DBT (3.2 g DBT) en solución de decalina (75 ml) bajo una atmosfera de hidrogeno. El sistema fue purgado tres veces a 100 PSI, se presurizó a 160 psi, y fue llevado a 350°C con una rampa de 10°C/min y una agitación de 400 RPM. Al estabilizarse la temperatura, la reacción procedió por 5 horas, tomando muestras cada 30 minutos. El análisis de las muestras se realizó en un cromatógrafo de gases modelo 4890 con una columna empacada de 3.05 m (10ft) de longitud con fase activa OV17 y tamiz 80-100, marca Hewlett Packard (Figura 24); con temperatura de 250°C para el inyector y el detector, para el horno 120°C inicial.



Figura 23 Reactor batch de alta presión PARR, modelo 4842



Figura 24 Cromatógrafo de Gases HP, modelo 4890.

8.2.2 Difracción de rayos X

La cristalinidad se estudió a través de patrones de DRX, tanto del soporte como de los catalizadores antes de reacción, para lo cual se utilizó un Difractómetro de Rayos X Rigaku SmartLab, indicado en la Figura 25, bajo las siguientes condiciones: con monocromador de grafito con radiación Cu-K α 1 que corresponde a $\lambda=1.54 \text{ \AA}$; barrido de 5° a 80° en ángulo de 2θ . Adicional a la cristalinidad, se determinó la distancia de la celda, a través de la ecuación de longitud de onda para el caso del grafeno esta distancia equivale a la distancia interplanar:

$$\lambda = 2d\text{Sen}(\theta)$$



Figura 25 Equipo de Difracción de Rayos x

8.2.3 Raman

El ordenamiento del grafeno se analizó mediante la caracterización Raman, en el rango de espectro de 100 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} la cual ofrece información vibracional y cristalográfica. La importancia de esta caracterización es la manifestación de las bandas típicas del carbono que ocurre en 1350 cm^{-1} (Banda “D”), 1580 cm^{-1} (banda “G”) y 2700 cm^{-1} (banda “G’’”).



Figura 26 Equipo Raman.

8.2.4 Microscopia electrónica de Barrido

Las microscopias superficiales y análisis elementales se obtuvieron con un Microscopios Electrónicos de Barrido FEI Nanolab 600 (Figura 27); con una resolución nominal de 0.90 nm, en alto vacío, provisto de un EDS.



Figura 27 Microscopio Electrónico de Barrido.

8.2.5 Area superficial

El área superficial se determinó en un equipo de Fisisorción de Nitrógeno NOVA 3200e (28). Las muestras fueron desgasificadas a vacío con una temperatura de 200°C por 12 horas, posteriormente se realizó la adsorción y desorción de nitrógeno, permitiendo determinar el tamaño y distribución de poro por medio del método de Joyner y Halenda (BJH), además del área superficial por medio del método BET.



Figura 28 Equipo de Fisisorción de Nitrógeno NOVA 3200e

IX. RESULTADOS

En el capítulo siguiente es presentado el análisis y la discusión de resultado, de los materiales desarrollados en la investigación; los primeros resultados corresponden a los obtenidos para el soporte, posteriormente de los catalizadores.

9.1 Soporte de Grafeno

En esta sección se presentan los resultados y la discusión de las caracterizaciones para el grafeno con sus distintas variaciones; según lo indicado en la Figura 18.

9.1.1 Difracción de rayos X

Para conocer las fases constituyentes del material, se realizó la caracterización de Difracción de rayos X. La Figura 29 indica el patrón de difracción de rayos x correspondiente al grafito comercial, sobre el cual se basa la producción del soporte. El resultado ratifica su alto grado de cristalinidad, con un pico de difracción sobresaliente alrededor de $2\theta=26.52^\circ$; este pico corresponde al plano (002), teniendo una distancia interplanar de 0.336 nm. [78].

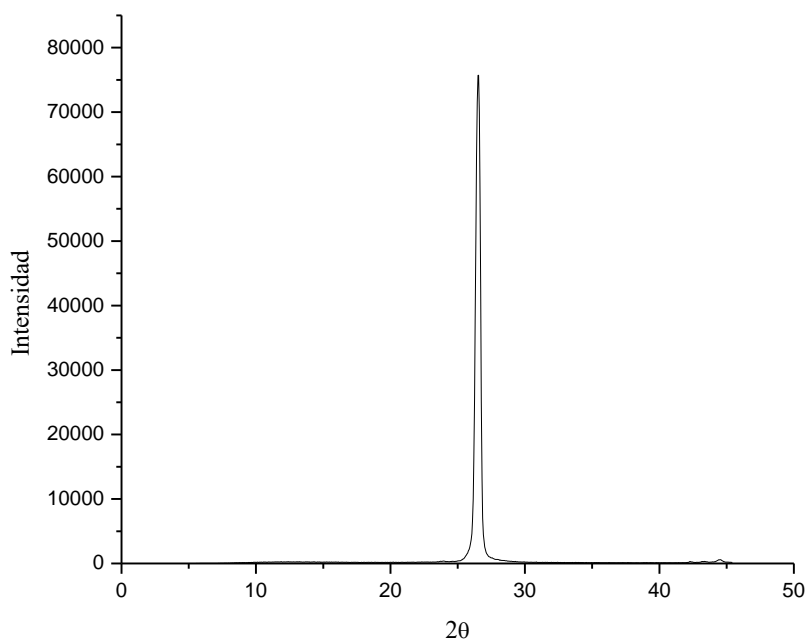


Figura 29 Perfil DRX de grafito.

En la Figura 30, muestra los patrones cristalográficos de los materiales de grafeno, estos se diferencian del grafito, por el ángulo donde el que el pico se genera, grafeno es en $2\theta=11^\circ$ y el grafito es de $2\theta=26.6^\circ$; este cambio es consecuencia del tratamiento de oxidación y

exfoliación, sometido al grafito. En investigaciones similares, ocurren estas modificaciones del grafito para la obtención de grafeno [17, 70]. La variación en la cantidad de agua utilizada y el tiempo en ultrasonido; para cada una de las muestras, presenta patrones de difracción de rayos X similares, es decir un pico sobresaliente alrededor de 11° , correspondiente al plano (001) [79].

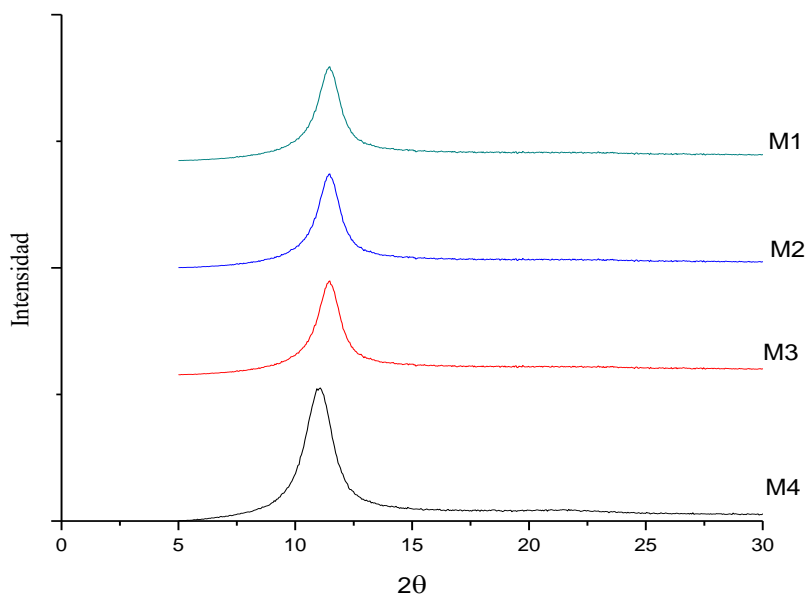


Figura 30 Difracción de rayos X de Grafeno, proveniente de soluciones con diferentes relaciones de agua y tiempos de exfoliación.

La utilización del método de Humels, para la obtención de grafeno, genera la separación de láminas de grafeno en forma individual y pequeños grupos de estas. La distancia de las láminas de estos grupos, aumento en comparación a la distancia entre las láminas, para grafito. La ecuación de Scherrer nos brinda un aproximado de la diferencia en el distanciamiento de las láminas entre el grafito y grafeno.

Tabla 4 Distancia interlaminar de los soportes a partir de la ecuación de Scherrer.

Muestra	Relación de variables	Distancia interlaminar (nm)
M1	+Agua/-Tiempo	0.81
M2	-Agua/-Tiempo	0.80
M3	+Agua/+Tiempo	0.77
M4	-Agua/+Tiempo	0.77

Los valores de la distancia indican que los efectos que lograron la oxidación y exfoliación, con un aumento aproximadamente dos veces a la distancia en referencia al precursor (grafito), al igual que Zeinab Hajjar y col. [17], en el que lograron a tener una distancia interlaminar de 0.79 nm dos veces mayor a la de su grafito de (0.335 nm).

9.1.2 Espectroscopia Raman

Los resultados de Espectroscopia Raman permiten estudiar la estructura de los materiales; esta técnica nos da información acerca del desorden y los defectos que presenta el grafeno.

Inicialmente, analizamos el espectro Raman de grafito, ya que al ser la materia prima en la obtención de grafeno, sería de gran ayuda como análisis comparativo, entre ambos materiales.

En la figura 31, se aprecia el espectro Raman del grafito, en este sobresalen los picos en 817 cm^{-1} , 1569 cm^{-1} y 2690 cm^{-1} , correspondientes a la banda D, G y G', respectivamente; la relación de intensidades de banda, nos ayuda a determinar el orden estructural que presenta el grafito, $I(D)/I(G) = 0.24$.

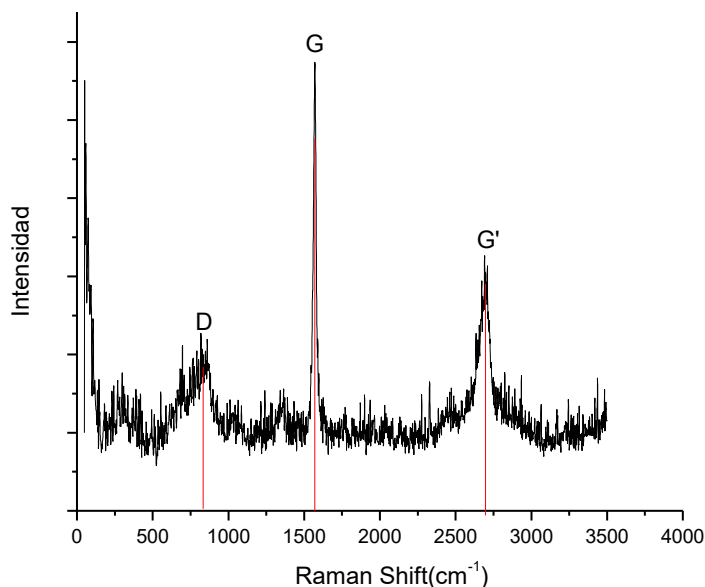


Figura 31 Espectro Raman del grafito

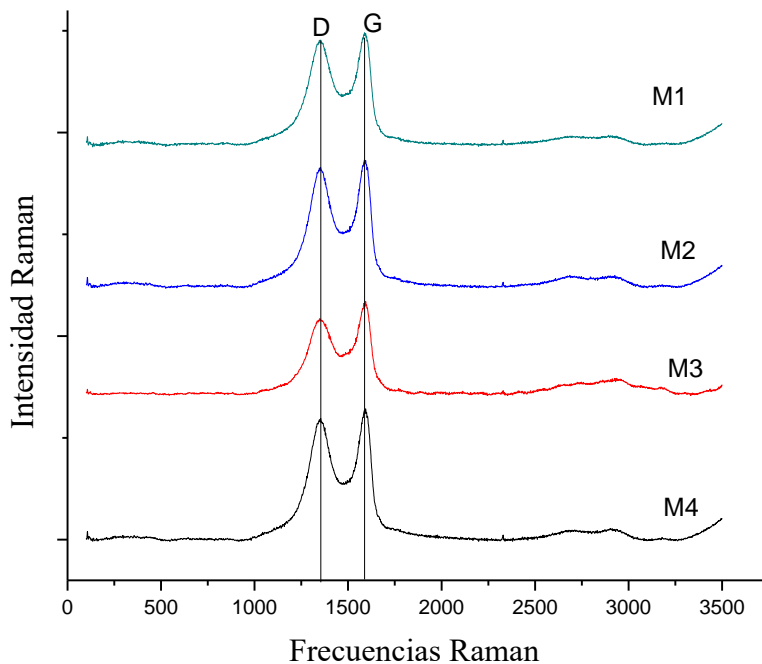


Figura 32 Espectros Raman de los grafenos

La Figura 32 se muestra los espectros Raman de los materiales de grafeno, en estos se logra distinguir las bandas D y G. En comparación al grafito, se aprecia un crecimiento de la banda D, indicada en el pico 850 cm^{-1} ; este incremento nos verifica el desorden estructural al cual fue inducido el grafito, a su vez es justificado con los cálculos de las relaciones de intensidad banda $I(D)/I(G)$, estas intensidades fueron determinadas bajo una misma escala.

Los valores de la relación de intensidad de bandas ($I(D)/I(G)$) de los materiales producidos se presentan en la Tabla 5, estos se asemejan a los obtenidos en otras investigaciones [80-81], teniendo en cuenta que el pico G hace referencia al estiramiento de enlace de todos los pares de átomos sp^2 en anillos y cadenas en la estructura del grafeno, mientras que el pico D se basa en los modos de respiración de los átomos sp^2 en los anillos. [82].

Tabla 5 Relación de intensidades de los Grafenos.

Muestra	Relación de variables	I(D)/I(G)
M1	+Agua/-Tiempo	0.92
M2	-Agua/-Tiempo	0.78
M3	+Agua/+Tiempo	0.81
M4	-Agua/+Tiempo	0.93

Los valores de la tabla anterior, nos indican la diferencia estructural entre grafeno y grafito, esta diferencia se debe primordialmente, por la formación de grupos carboxilos en la superficie del material, que nos ayuda en la separación de las láminas para formar grafeno y una vez obtenido el soporte nos ayuda a la formación de puentes de anclaje entre la fases metálicas y soporte.

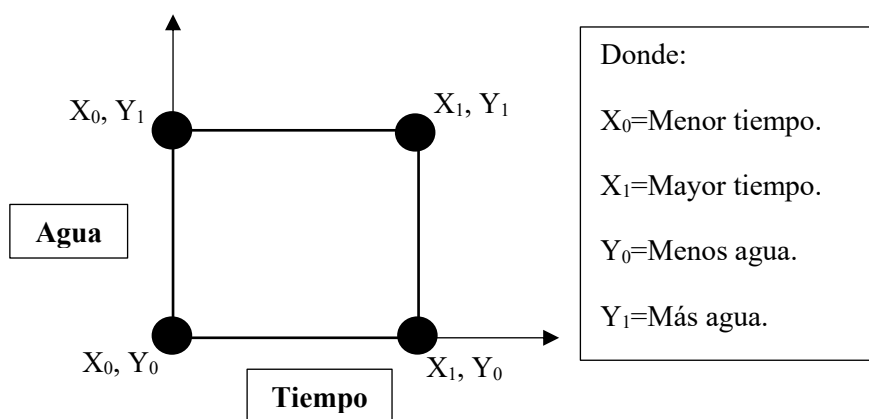


Figura 33 Esquema de los niveles de las variables.

A continuación, se procede a determinar el efecto de cada variable, en los resultados de difracción de rayos X (ecuación de Scherrer) y espectroscopia Raman (relación de intensidad de bandas I(D)/I(G)); con el propósito de visualizar que variable presentó mayor efecto sobre la obtención del grafeno:

Para el cálculo de los efectos de las variables, se determinó por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Efecto del agua} = \frac{(X_0, Y_0) + (X_1, Y_0)}{2} - \frac{(X_0, Y_1) + (X_1, Y_1)}{2}$$

$$\text{Efecto del tiempo} = \frac{(X_0, Y_0) + (X_0, Y_1)}{2} - \frac{(X_1, Y_0) + (X_1, Y_1)}{2}$$

Tabla 6 Efecto de las variables sobre las propiedades del grafeno.

	Variable	Efecto
Espectroscopia Raman (Relación I(D)/I(G))	Agua	-0.01
	Tiempo	-0.02

Los resultados mostrados en la tabla 6, nos da indicio que el tiempo en el ultrasonido es la variable más importante para la modificación de la estructura del grafeno, durante la exfoliación; esto lo demuestra debido a que la cantidad de agua presentó poco efecto sobre el material en comparación al tiempo. De los materiales preparados se opta por la muestra M-4, es decir el grafeno preparado con menor cantidad de agua y mayor tiempo.

9.1.3 Fisorción de Nitrógeno

Se le analizaron sus propiedades texturales del soporte M-4 por medio del análisis superficial empelando el método de BJH. La Figura 34 muestra su isoterma.

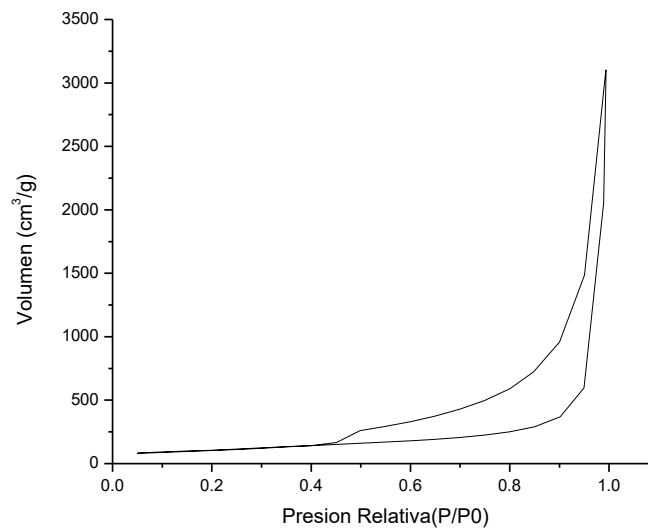


Figura 34 Grafico de fisorción de Nitrógeno del soporte grafeno

Las propiedades texturales del soporte, se determinaron por medio del método de BJH, obteniendo un volumen de poro de $5.11 \text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro de poro 3.82 nm ; a través del método BET, se calculó el área superficial obteniendo un valor de $381.25 \text{ m}^2/\text{g}$; de acuerdo a las normas IUPAC el material presenta características de un material mesoporoso, con una isoterma tipo IV e histéresis tipo H3, lo cual nos indica que los poros tienen forma de hendidura (placas o partículas afiladas como cubos), con tamaño y / o forma no uniforme. El tipo de isoterma es parecido a otras investigaciones tales como la de Z. Hajjar y col. [17]. S. Stankovich y col. [83].

9.1.4 Caracterización superficial a través de la Microscopia Electrónica de Barrido

En la Figura 35 se muestra la micrografía que posee el grafeno preparado la investigación.

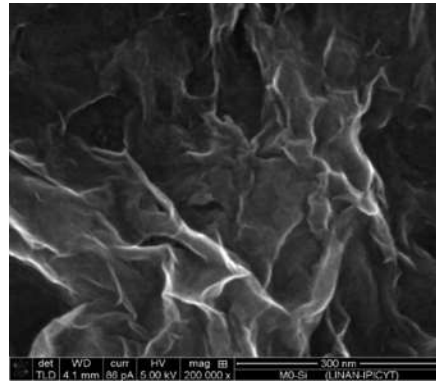


Figura 35 Imágenes de MEB de grafeno.

Las imágenes de MEB obtenidas del soporte, son muy parecidas a las de S. Stankovich y col. [83]. Así, se observan hojas delgadas, arrugadas, aleatoriamente agregadas, estrechamente asociadas entre sí, formando un sólido desordenado.

El análisis elemental, figura 36, nos indica las formación de láminas por carbono y oxígeno; el pico pronunciado que surge entre 1 -2Kev equivale al silicio, el cual es el elemento constituyente de la base usada, para la deposición del material sobre el pin de MEB.

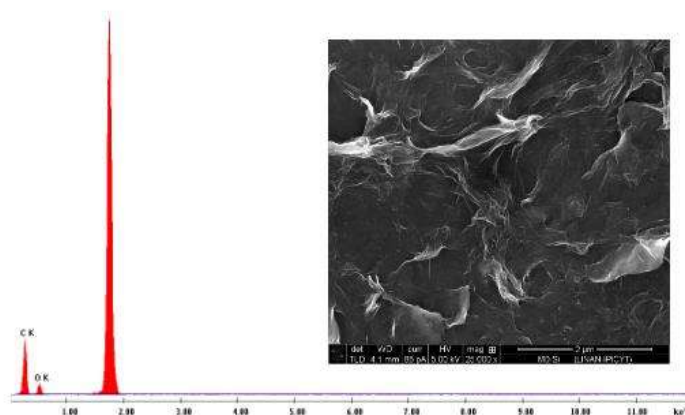


Figura 36 Análisis EDS sobre el grafeno.

Tabla 7 Porcentaje atómico de elementos en el grafeno.

Porcentaje atómico		Relación atómica
Carbono	Oxígeno	Carbono/Oxígeno
79.2	20.8	3.8

Cabe destacar la relación carbono/oxígeno con un valor de 3.80; presenta un valor esperado para este material funcionalizado; además es un material higroscópico y cualquier agua que pudiera quedar atrapada entre (o sobre) sus capas contribuiría a un mayor contenido de oxígeno [83]. Esta funcionalización lograda sobre el grafeno nos ayudaría a tener un buen anclaje de metales a nuestra superficie. [84].

9.2 Catalizadores

En esta sección se analizan y discusión de resultados para los catalizadores.

9.2.1 Difracción de rayos X

Se procedió con la caracterización de difracción de rayos X, para los catalizadores. En las siguientes figuras se aprecian los difractogramas de los catalizadores preparados en soporte grafeno y γ -alúmina.

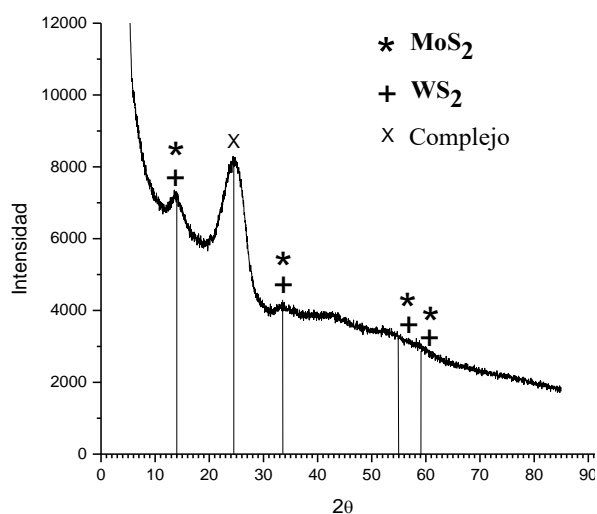


Figura 37 Espectro DRX de Co+MoW/G(Sulf.)

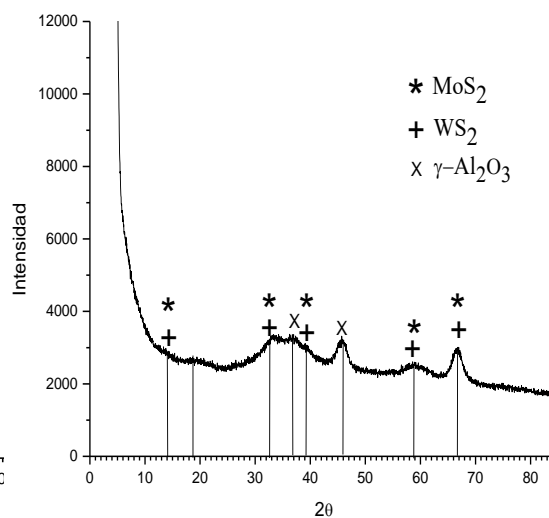


Figura 38 Espectro DRX de Co+MoW/Al₂O₃(Sulf.)

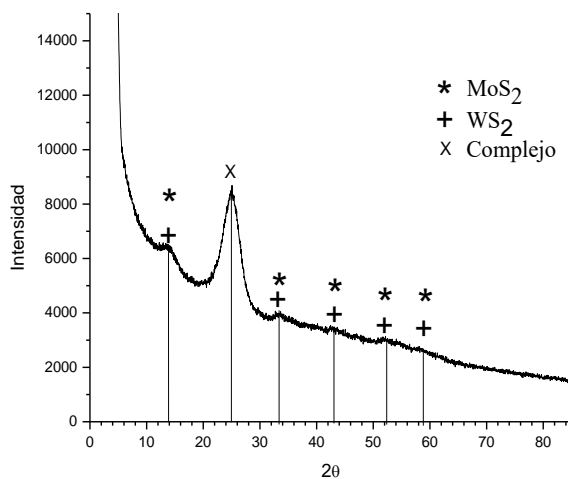


Figura 39 Espectro DRX de Co+MoW/G(Calc+Sulf)

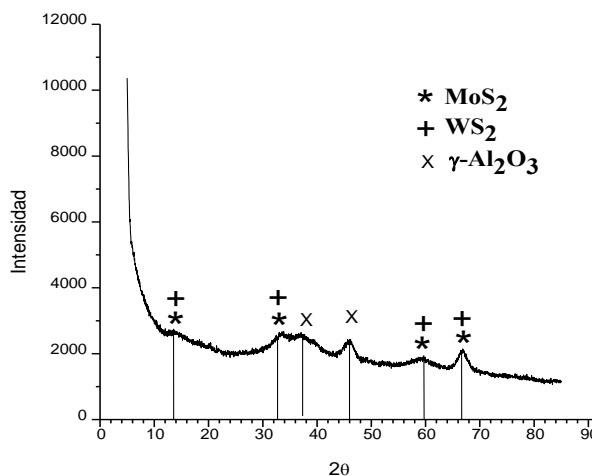


Figura 40 Espectro DRX de Co+MoW/Al₂O₃(Calc+Sulf)

En las figuras (37-40) se aprecian las diferencias entre los catalizadores soportados en grafeno y aquellos en γ -alúmina. Los soportados en alúmina poseen apariencia amorfa con

poca cristalinidad, mientras los soportados en grafeno es un material un poco más cristalino, en comparación al soportado en γ -alúmina. En los cuatros materiales se logra identificar las fases de MoS_2 (JCPDS No. 00-037-1492) y WS_2 (JCPDS No. 00-008-0237).

Para los catalizadores soportados en alúmina se evidencia la fase de γ -Alúmina en los ángulos de 36.3° y 55.8° (JCPDS No. 29-63); para los catalizadores soportados en grafeno se genera un pico pronunciado, alrededor de 24.5° , este se debería a la formación aglomerada de complejo sobre el grafeno.

Los difractogramas de rayos X, muestran alrededor del ángulo $2\theta \approx 14^\circ$, el pico característico de familia de planos (002), el cual hace referencia al apilamiento de láminas de sulfuros de molibdeno y tungsteno, en la dirección “c” [85-86]; la importancia de este apilamiento, se debe a la teoría de arista y borde, propuesta por Chianelli y col. [50], donde la selectividad de la reacción HDS, es afectada por este apilamiento. Para los catalizadores soportados en grafeno, el apilamiento de familia de plano (002), es ligeramente mayor, esto nos revela aglomeración de sulfuros de metales sobre el grafeno; mientras el soportado en γ - Alúmina presentan un pico menos pronunciado para el plano (002), esto se debería a la dispersión de sulfuros en esta dirección.

Los resultados de los difractogramas obtenidos, para los catalizadores soportados en grafeno difieren de otros trabajos realizados como los de Z. Hajjar y col. [17], H. Wang y col. [68] y M. A. Al-Daous [70], debido a que trabajaron con fases bimetálicas y con distintas técnica de impregnación. Sin embargo se puede hallar similitudes; la formación de láminas de sulfuros en dirección c, el cual se evidencia más en la investigación de M. A. Al-Daous [70] y H Wang y col. [68].

9.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Para observar la morfología de los catalizadores se empleó el MEB y EDS.

9.2.2.1 Catalizador Co+MoW/G (Sulf.)

9.2.2.1.1 Zona 1

Para el análisis morfológico superficial se analizaron tres zonas distintas de este material.

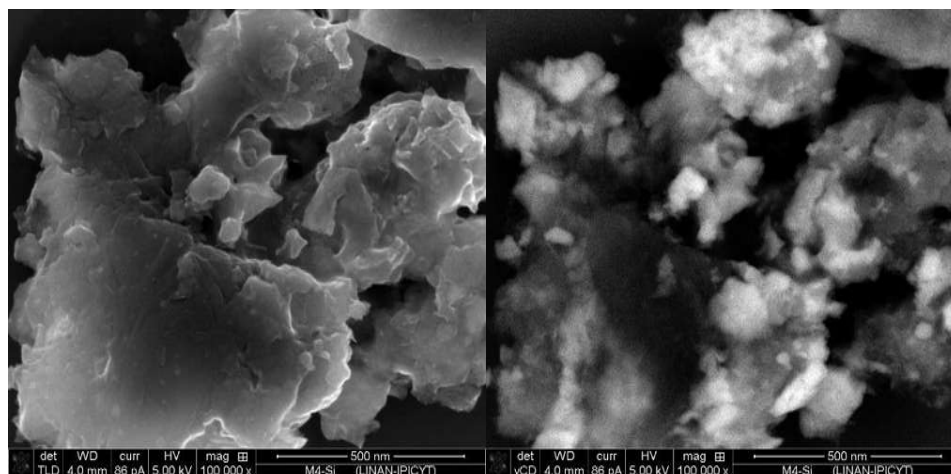


Figura 41 Imágenes de MEB a 100,000X de Co+MoW/G (Sulf.)-Zona 1.

El catalizador soportado en grafeno, tratado térmicamente con sulfuración; se logra observar acumulación de metales entre capas de grafeno, esto es corroborado por medio de la imagen de electrones retrodispersados, a su vez la deposición de estos metales se presenta de forma aglomerada.

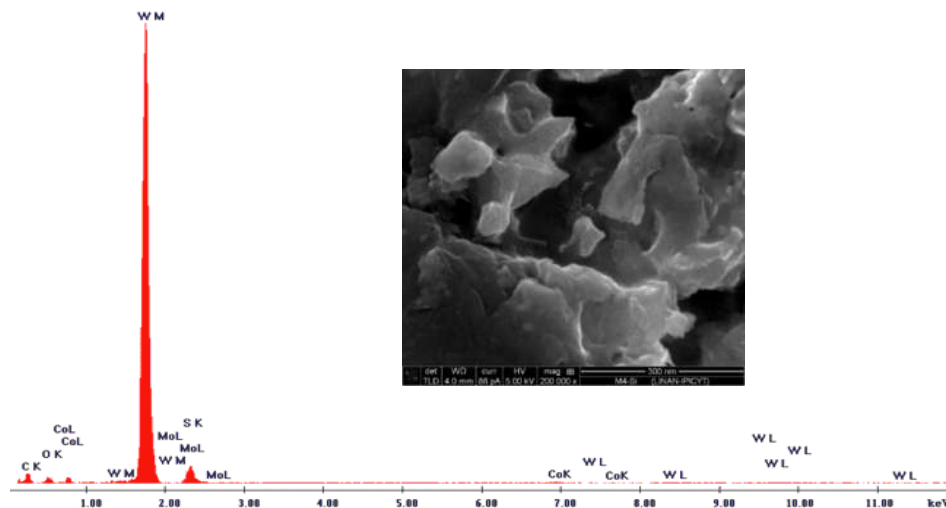


Figura 42 Espectro de EDS de Co+MoW/G (Sulf.) en zona 1.

9.2.2.1.2 Zona 2

La Figura 43 muestra la micrografía de la zona 2 del catalizador de Co+MoW/G (Sulf.) donde se distingue cierta llanura del material; la imagen de electrones retrodispersados muestra cierta cantidad de metales en esta zona, llegando formar aglomeraciones; parecidas a las imágenes anteriores.

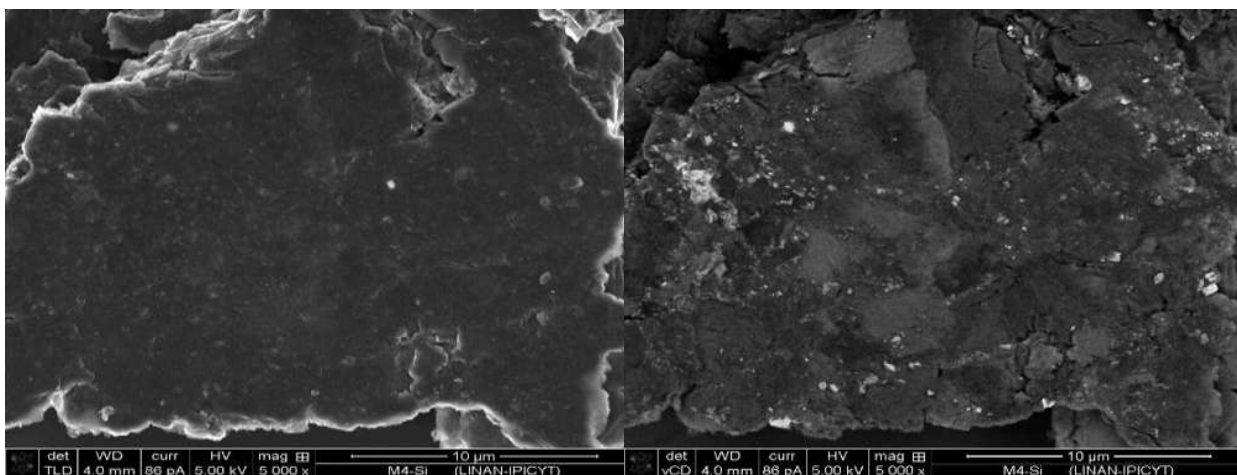


Figura 43 Imágenes de MEB a 5,000X de Co+MoW/G (Sulf.)-Zona 2.

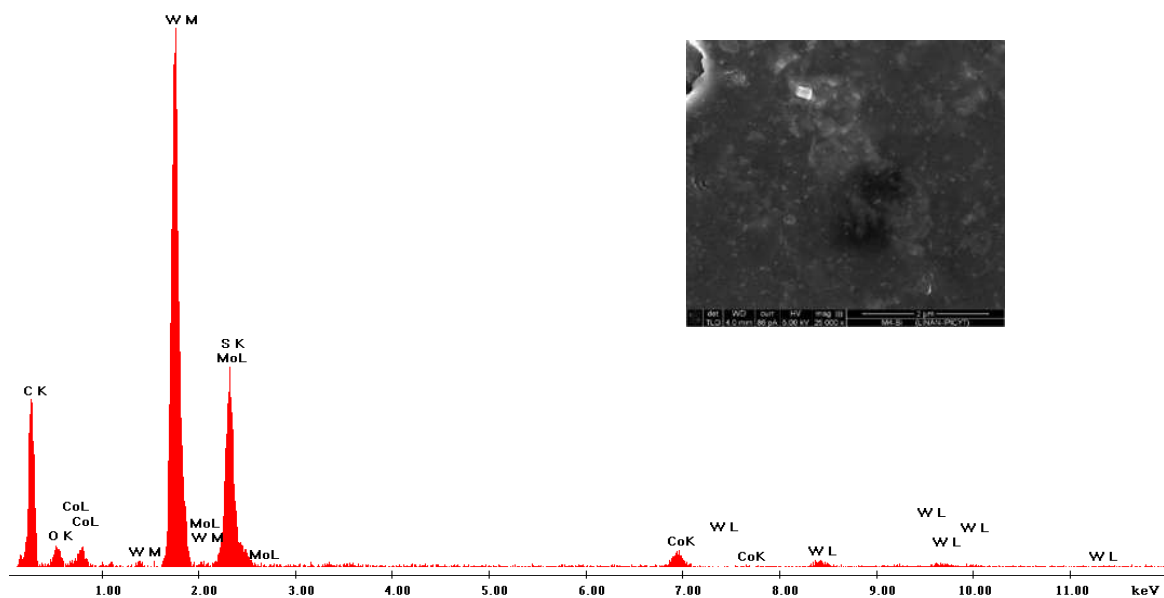


Figura 44 Espectro de EDS de Co+MoW/G (Sulf.) en zona 2.

9.2.2.1.3 Zona 3

Las imágenes de la Figura 45, presentan la formación de una capa de metal que se logra distinguir por medio de las imágenes de electrones retrodispersados; así mismo, se aprecia la acumulación de láminas gráficas debajo de estas, esto indica la deposición de metales sobre las superficies de láminas de grafeno, generando aglomeración de las láminas de grafeno.

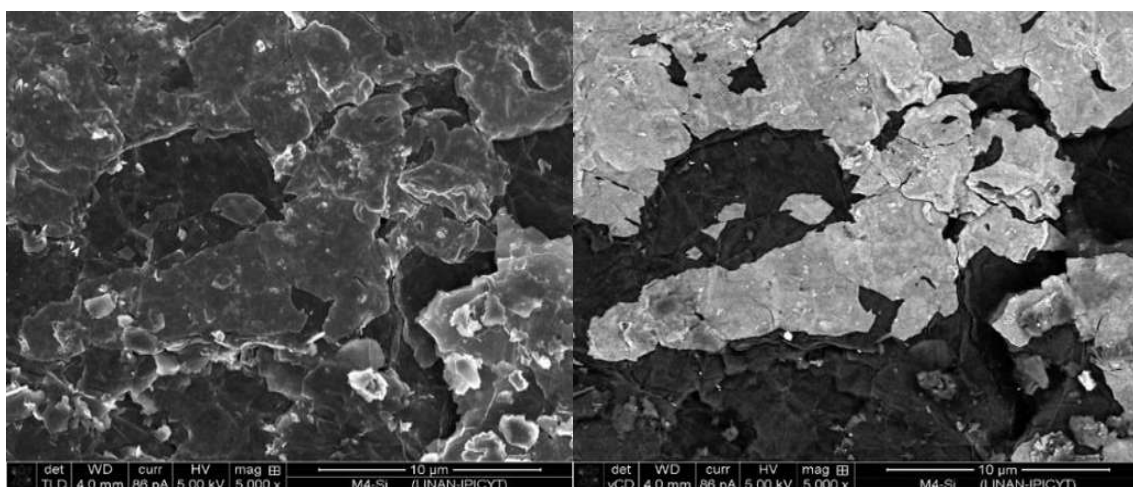


Figura 45 Imágenes de MEB a 5,000X de Co+MoW/G (Sulf.)-Zona 3.

La Figura 46 indica una cantidad elevada de metales sobresaliendo molibdeno y tungsteno, presentando mayor valor molibdeno, permitiéndonos identificar a la fase metálica formada sobre el soporte pertenece en mayor proporción al metal de molibdeno.

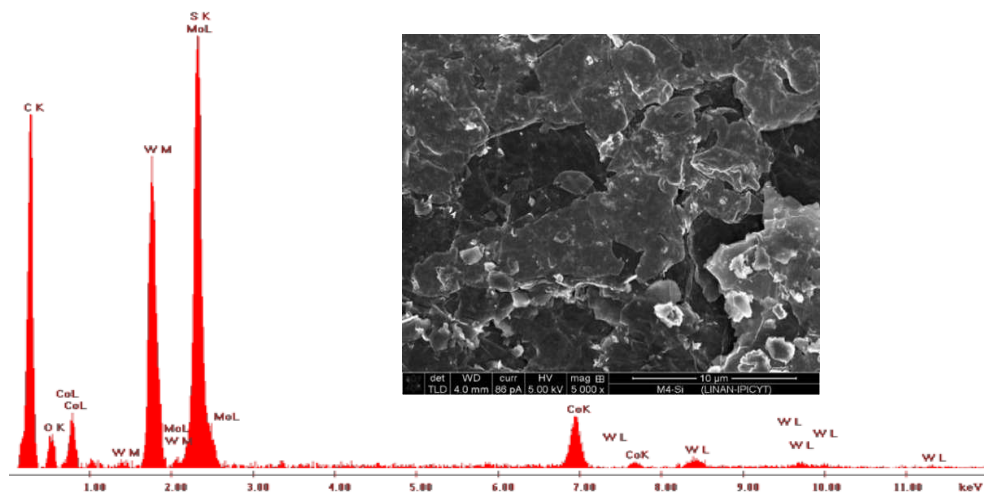


Figura 46 Espectro de EDS de Co+MoW/G (Sulf.)-Zona 3.

9.2.2.2 Catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf)

Las imágenes del catalizador trimetálico soportado en grafeno con los tratamientos térmicos tanto de calcinación y sulfuración, son mostradas a continuación.

9.2.2.2.1 Zona 1

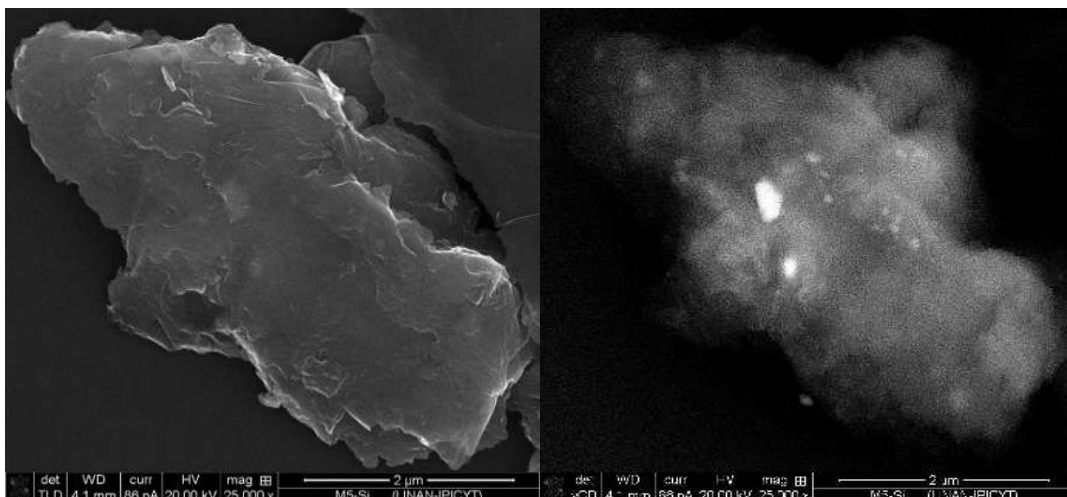


Figura 47 Imágenes de MEB a 25,000X de Co+MoW/G (calc.+Sulf.)-Zona 1.

Las imágenes anteriores dan una buena imagen en cuanto a la aglomeración de los metales en ciertas zonas, además se distingue la formación de láminas de grafeno en dirección perpendicular al plano (hojas dobladas).

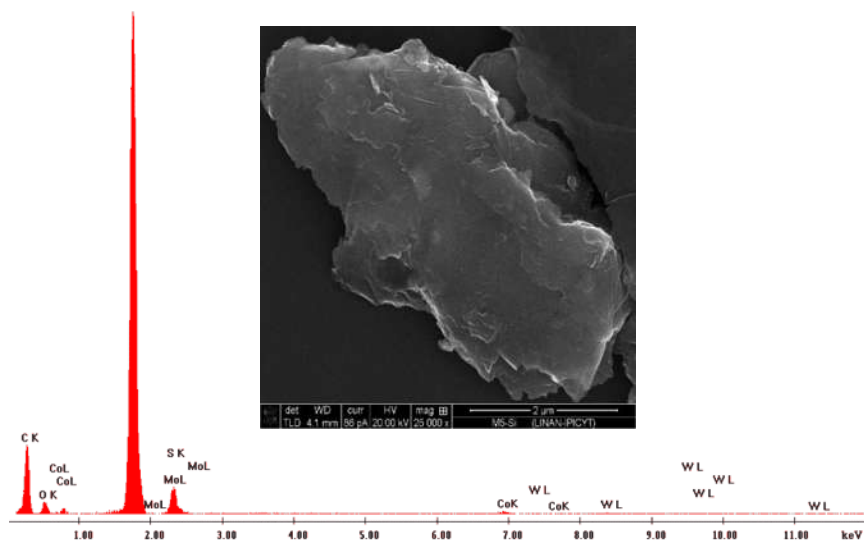


Figura 48 Espectro de EDS de Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) en zona 1.

9.2.2.2.2 Zona 2

En las imágenes de la Figura 49 logramos distinguir las láminas de grafeno a las cuales no se anclaron los metales, sin embargo en otras partes de esta misma zona se aprecia la aglomeración de los metales en puntos específicos.

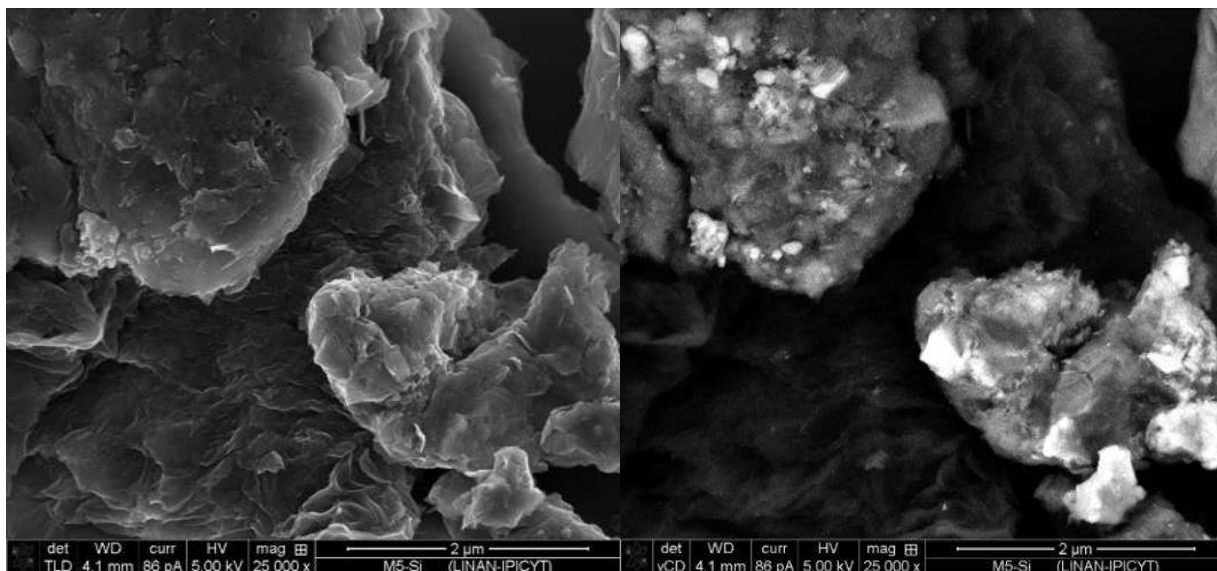


Figura 49 Imágenes de MEB a 25,000X de Co+MoW/G (calc.+Sulf.)-Zona 2.

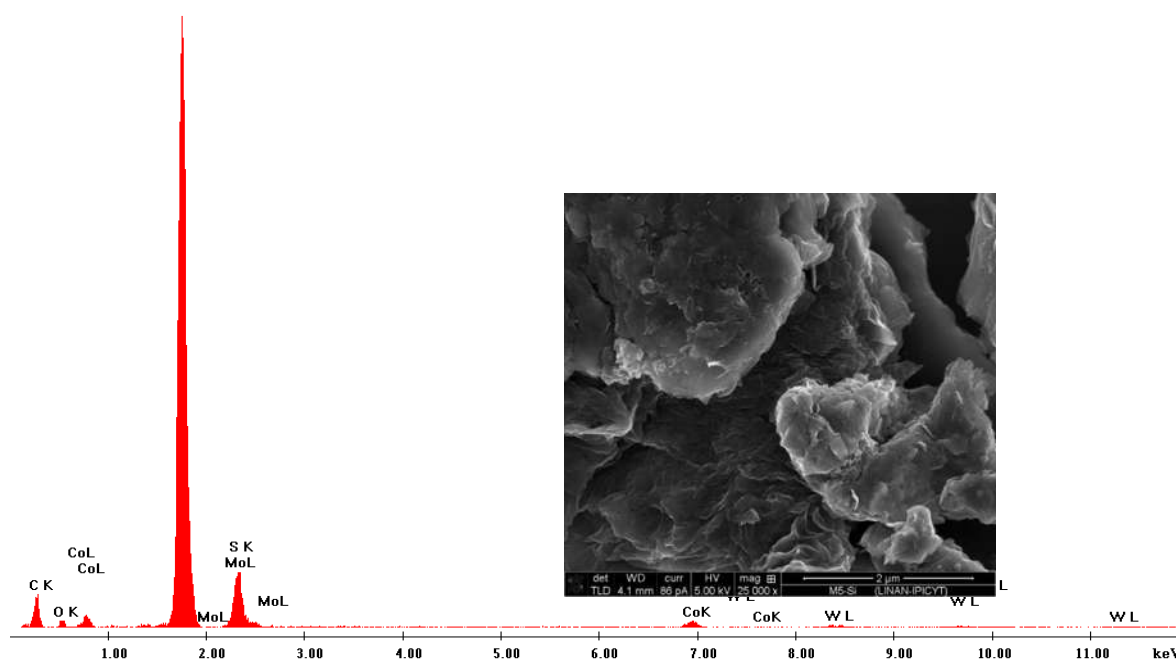


Figura 50 Espectro de EDS de Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) en zona 2.

9.2.2.2.3 Zona 3

Las imágenes de la Figura 51 guardan mucha similitud a las obtenidas en la Figura 45 correspondientes al catalizador Co+MoW/G (Sulf.), donde se distingue una zona oscura (soporte de grafeno) y una zona clara (aglomeración de metal).

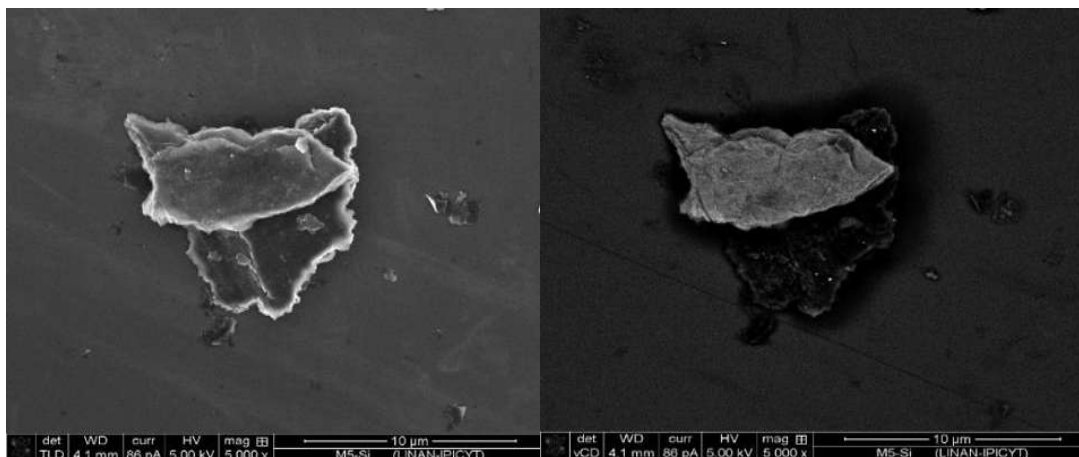


Figura 51 Imágenes de MEB a 5,000X de Co+MoW/G (calc.+Sulf.)-Zona 3.

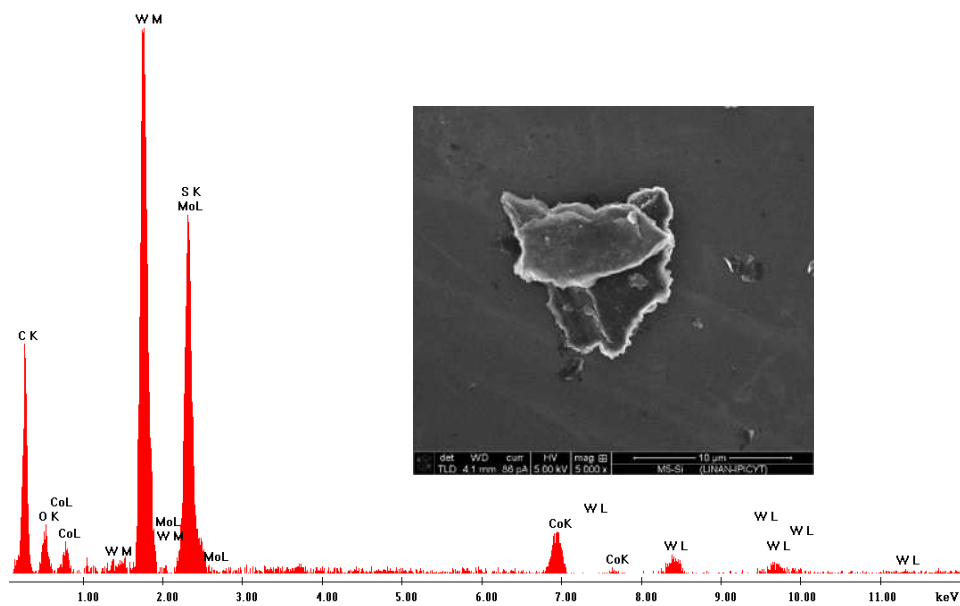


Figura 52 Espectro de EDS de Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) en zona 3.

Tabla 8 Relación atómica global de los catalizadores soportados en grafeno.

	Relación atómica			
	Co/(Co+Mo+W) Teórico	Co/(Co+Mo+W)	S/(Mo+W)	O/S
Co+MoW/G (Sulf)	0.5	0.31	2.0	1.61
Co+MoW/G (Calc+Sulf)	0.5	0.42	2.57	3.36

El promedio global de las zonas, puede brindar información del desempeño, que podrían tener los catalizadores en reacción. La relación azufre y fase metálica poseen valores próximos a 2, nos da cierta indicación de una sulfuración eficiente de las fases metálicas, con la formación de grupos WS_2 y MoS_2 ; en cuanto a la relación $Co/(Co+Mo+W)$ se encuentra en el rango del valor teórico de 0,5. La relación azufre-oxígeno, varía de acuerdo al tratamiento térmico dado al catalizador, siendo esta relación mayor para el catalizador sometido a calcinación y sulfuración, esto se debe en gran medida por la formación de óxidos durante la calcinación, los cuales posteriormente fueron reducidos durante la sulfuración, sin embargo quedan remanentes en el catalizador; a diferencia del catalizador que fue sulfurado la relación oxígeno-azufre es menor.

Estas relaciones permiten tener una idea teórica del comportamiento de los catalizadores, tal como en la investigación de F.E. Massoth y col. [87], donde la formación de oxígeno favorece en la actividad de los catalizadores, puesto que el oxígeno residual puede producir un sitio más activo. Massoth y Kibby [88] propusieron la combinación de una vacante y un ion de óxido como un sitio más activo para HDS, más activo que una vacante y un ion sulfuro. Conceptualmente F.E. Massoth y col. [87], estos sitios activos pueden ser visualizados como sigue:

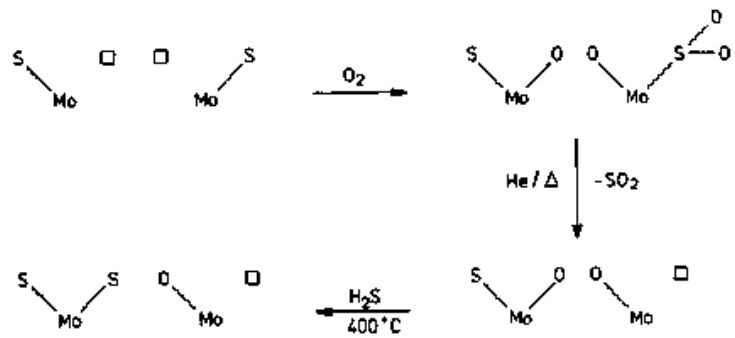


Figura 53 Sistema de reacción en la ocupación del oxígeno en sitios activos [87].

9.2.2.3 Catalizador Co+MoW/Al₂O₃ (sulf.)

En las Figura 54 y Figura 56 se muestran las imágenes superficiales del catalizador en alúmina con tratamiento de sulfuración, en dos distintas zonas, en ambas existe uniformidad en la estructura del material. Por medio de la imagen de electrones retrodispersados se observa un material más compacto y homogéneo, que en los catalizadores soportados en grafeno.

9.2.2.3.1 Zona 1

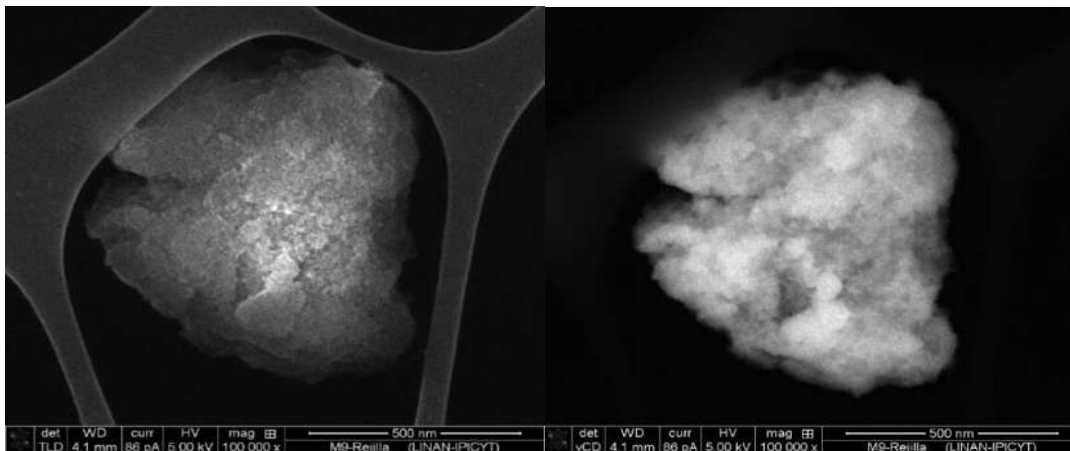


Figura 54 Imágenes de MEB a 100,000X de Co+MoW/ Al₂O₃ (Sulf.)-Zona 1.

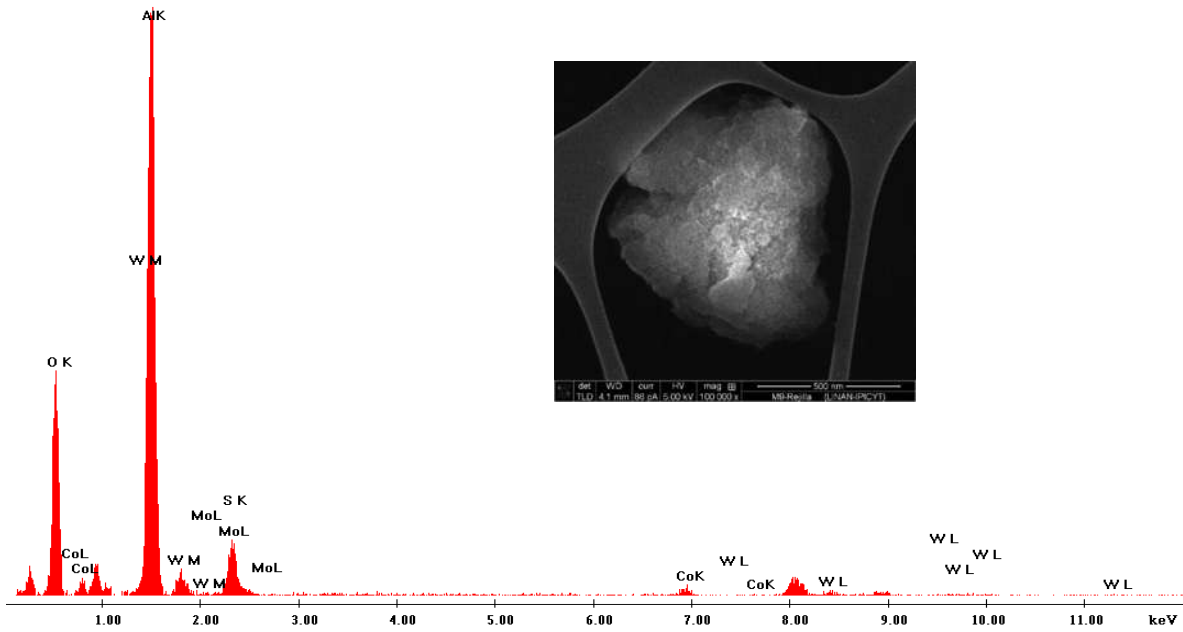


Figura 55 Espectro de EDS de Co+MoW/ Al₂O₃ (Sulf.) en zona 1.

9.2.2.3.2 Zona 2

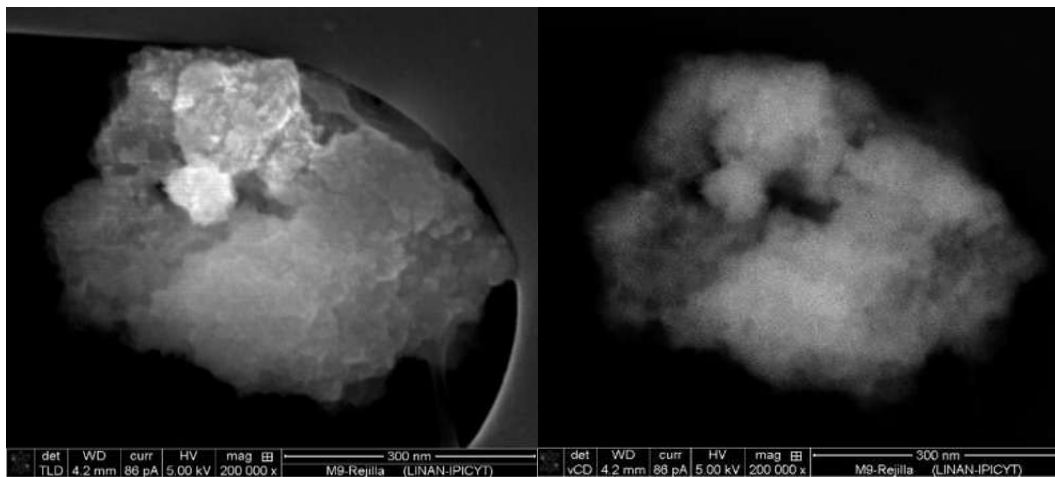


Figura 56 Imágenes de MEB a 200,000X de Co+MoW/ Al₂O₃ (Sulf.)-Zona 2.

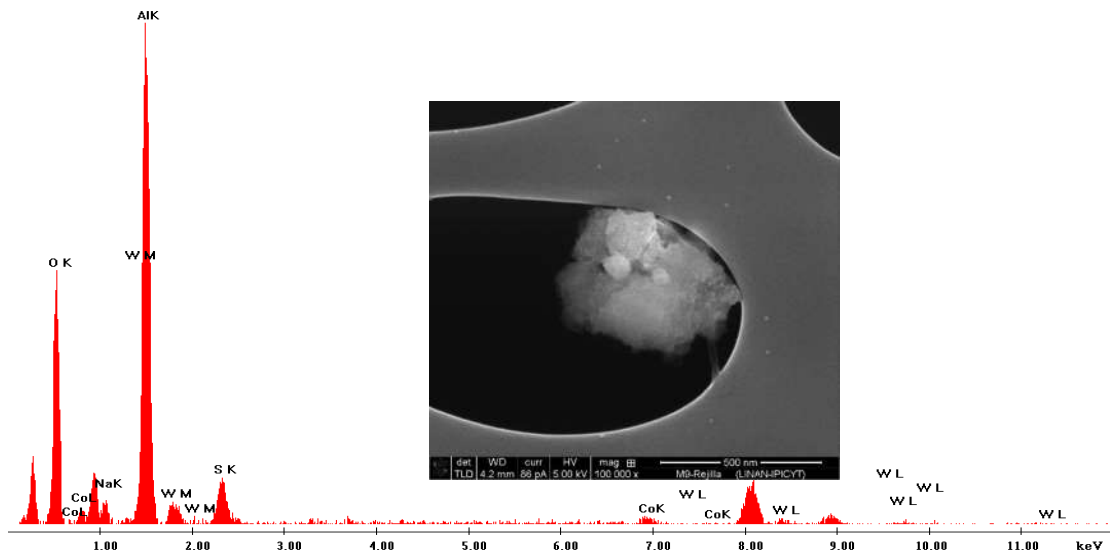


Figura 57 Espectro de EDS de Co+MoW/Al₂O₃ (Sulf.) en zona 2.

A partir de EDS se aprecia una cantidad elevada de azufre en las zonas estudiadas para el catalizador de Co+MoW/Al₂O₃ (Sulf.) y la ausencia del molibdeno, en la zona 2, aunque sobresale sodio que sería parte de contaminación. Teniendo en cuenta las imágenes obtenidas del material, se logró apreciar un material homogéneo.

9.2.2.4 Catalizador Co+MoW/Al₂O₃ (Calc.+Sulf.)

9.2.2.4.1 Zona 1

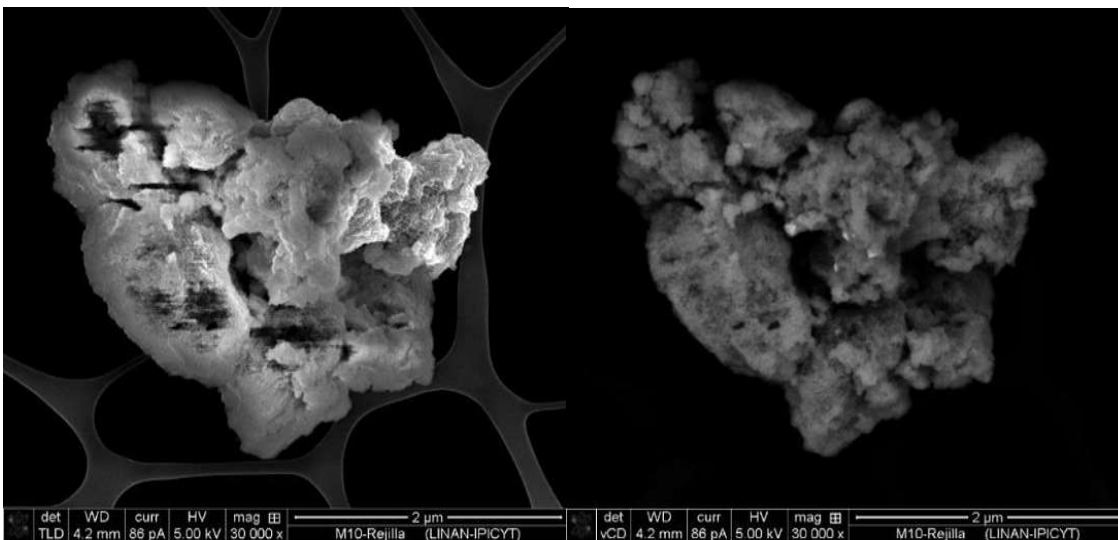


Figura 58 Imágenes de MEB a 30,000X de Co+MoW/ Al₂O₃ (Calc.+Sulf.)-Zona 1.

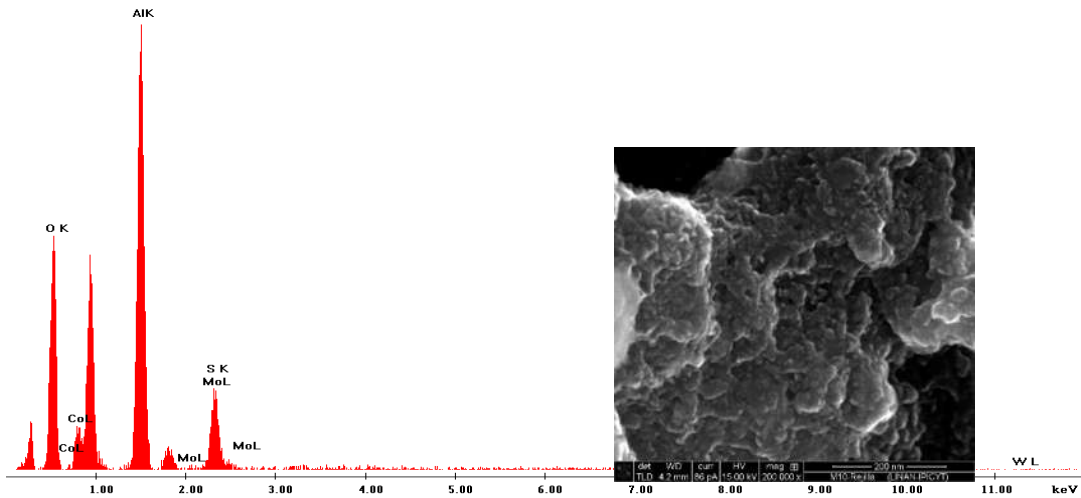


Figura 59 Espectro de EDS de Co+MoW/Al₂O₃ (Calc.+Sulf.) en zona 1.

Las Figura 58 y Figura 60, muestran la imágenes para el catalizador Co+MoW/Al₂O₃ (Calc.+Sulf.) estas imágenes presentan cierta morfología en forma de relieve, a su vez formando un material uniforme, muy parecido al anterior catalizador soportado en alúmina.

9.2.2.4.2 Zona 2

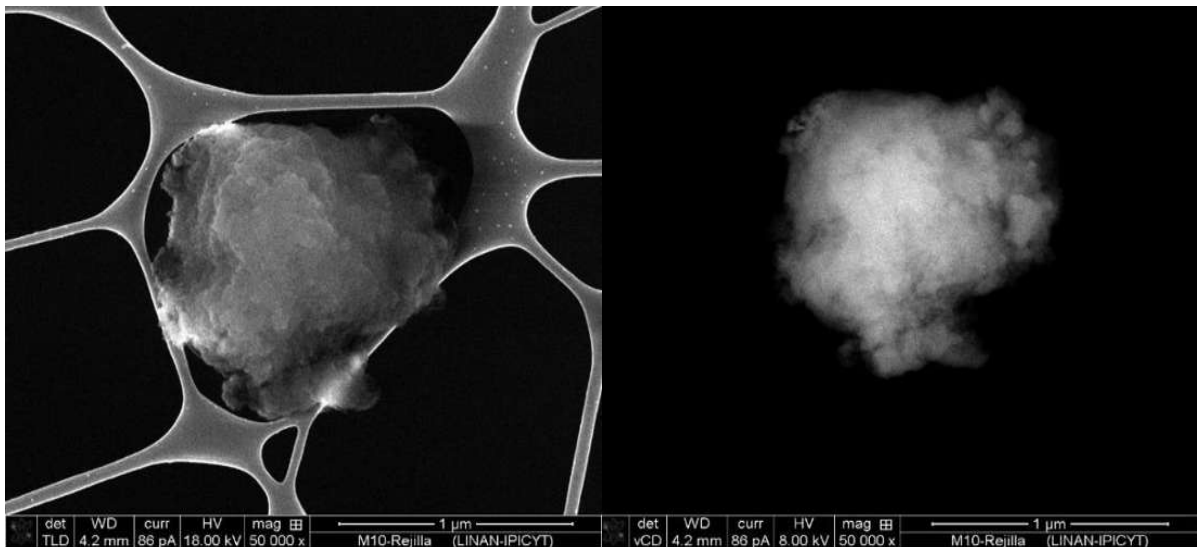


Figura 60 Imágenes de MEB de Co+MoW/Al₂O₃ (Calc.+Sulf.)-Zona 2.

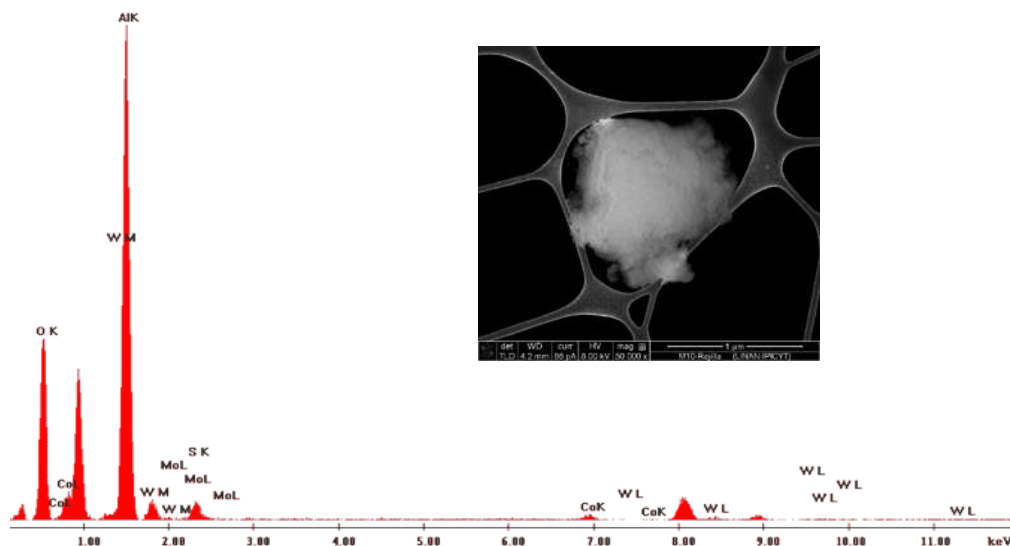


Figura 61 Espectro de EDS de Co+MoW/Al₂O₃ (Calc.+Sulf.) en zona 2.

Por medio del EDS, los valores de relaciones guardan similitud con los cálculos de la preparación de los catalizadores. Los catalizadores soportados en Al₂O₃ presentaron mayor uniformidad, en comparación a los de grafeno, debido a que el grafeno obtuvo forma de pequeñas láminas con cierto grado de desorden. La técnica de DRX indican las diferencias entre ambos catalizadores, grafeno presentó cierta cristalinidad, mientras los soportados en Al₂O₃ eran más amorfos.

Tabla 9 Relación atómica global de los catalizadores soportados en Al₂O₃.

	Relación atómica			
	Co/(Co+Mo+W) Teórico	Co/(Co+Mo+W)	S/(Mo+W)	O/S
Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Sulf)	0.5	0.60	5.35	22.05
Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Calc+Sulf)	0.5	0.35	1.30	32.32

La Tabla 9 muestra los resultados de las relaciones atómicas ponderadas de las zonas de estudios, para los catalizadores soportados en Al₂O₃. De estos datos, se infiere que se mantiene el comportamiento obtenido para los catalizadores soportados en grafeno, con respecto a la relación oxígeno-azufre, el catalizador tratado térmicamente por medio de calcinación y sulfuración, posee una relación mucho mayor, en contraste al tratado con la

sulfuración; esto presenta una ventaja debido a la formación de sitios activos que podría producir por la formación de oxígenos remanentes en el material.

Una gran diferencia a considerar, es la relación alta de oxígeno-azufre en los catalizadores soportados en grafeno y alúmina, para el primero las relaciones son de 1.61 y 3.36; catalizadores-sulfurado y –calcinado sulfurado; para el soportado en alúmina posee valores de 22.05 y 32.32; se debe tener en cuenta que la alúmina posee en su estructura posee mayor porcentaje de oxígeno en comparación al grafeno funcionalizado.

9.2.3 Fisorción de Nitrógeno

En la Figura 62 indica las isotermas que se obtuvo de los catalizadores antes de su reacción, en esta figura aprecia diferencia entre los catalizadores soportados en grafeno con respecto a los de alúmina.

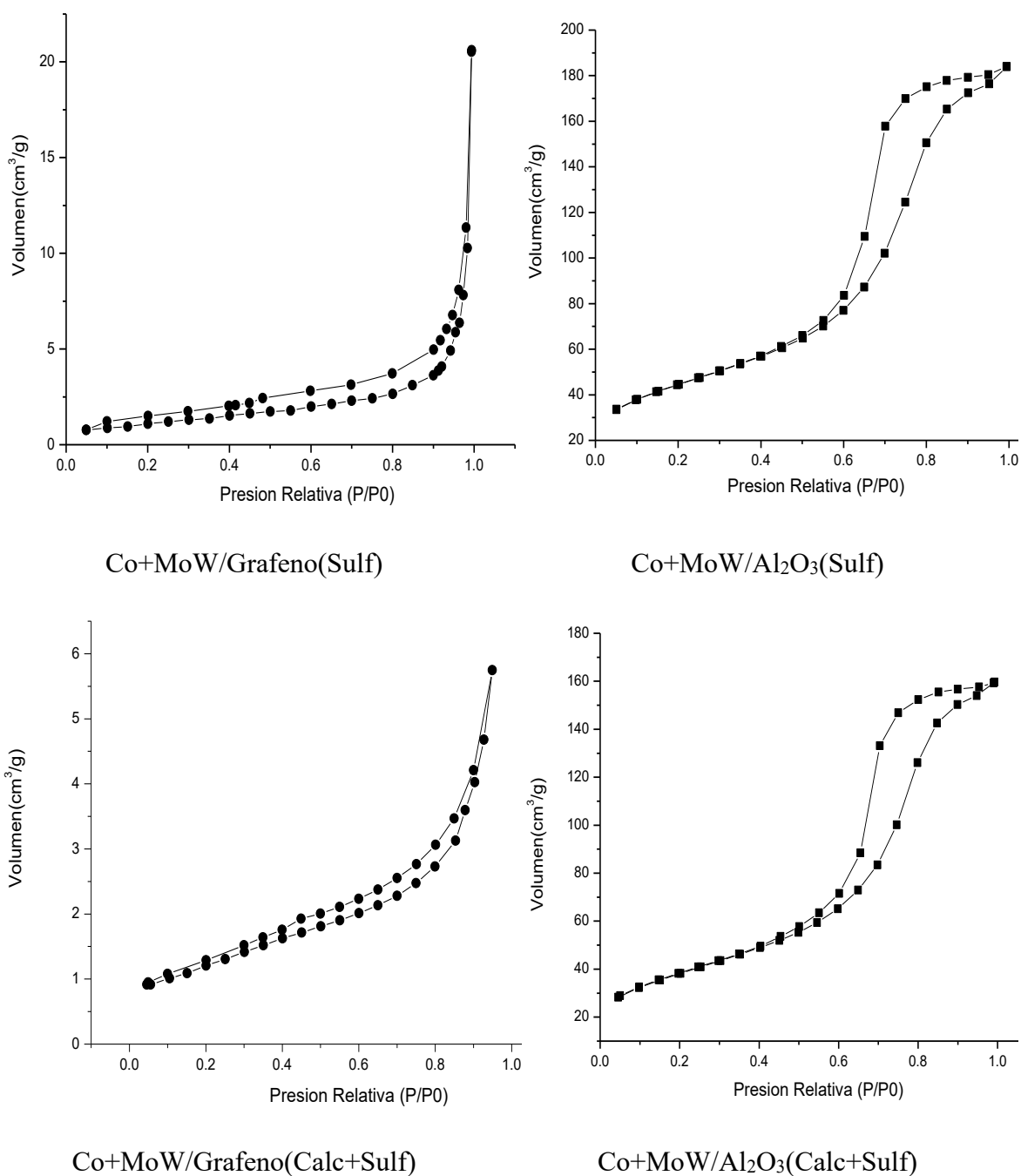


Figura 62 Isotermas de los catalizadores.

De la figura anterior, de acuerdo a las normas IUPAC se puede categorizar a los cuatros materiales como mesoporosos, sin embargo presentan distintas histéresis, los soportados en grafeno es de Tipo H3 y los soportados en alúmina presentan histéresis tipo H1, los cuales poseen poros en forma cilíndricas.

Tabla 10 Propiedades morfológicas de los catalizadores.

Catalizador	Area BET (m²/g)	Volumen de Poro (cm³)	Diámetro de poro (nm)
Co+MoW/G(Sulf)	4.1	0.031	3.8
Co+MoW/G(Calc+Sulf)	4.4	0.008	3.4
Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Sulf)	159.9	0.291	6.6
Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Calc+Sulf)	136.2	0.251	6.6

La De la figura anterior, de acuerdo a las normas IUPAC se puede categorizar a los cuatros materiales como mesoporosos, sin embargo presentan distintas histéresis, los soportados en grafeno es de Tipo H3 y los soportados en alúmina presentan histéresis tipo H1, los cuales poseen poros en forma cilíndricas.

Tabla 10, presentan los valores de las propiedades texturales para los catalizadores, en donde los catalizadores soportados en alúmina presentan valores mayores, para cada una de las propiedades, en comparación a los soportados en grafeno.

Al considerar el área específica del soporte de grafeno de 381.25 m²/g, con la incrustación de los metales se redujo notablemente, esta reducción de área es debido al aglomerado de metales, sobre el grafeno, las imágenes de MEB obtenidas dan razón de esta causa.

Teniendo en cuenta otras investigaciones, la variación del área de superficie depende en gran medida, a la forma de preparación de los catalizadores; Z. Hajjar y col [17] llegaron a tener un valor de área de 409 m²/g y un volumen de poro de 1.1 cm³/g, estos prepararon catalizadores de CoMo, sobre grafeno por medio de impregnación *in situ*; H. Wang y col.

[68] prepararon catalizadores de NiMo soportados en TiO₂ modificado con grafeno, a su vez desarrollaron un catalizador con grafeno de soporte sin TiO₂ obteniendo un área de 39.7 m²/g, un volumen de poro de 0.10 cm³/g y un diámetro de poro de 8.9 nm, por medio del método de impregnación húmeda incipiente; esta última investigación tiene más similitud a la realizada en este trabajo, debido al método de impregnación usado, se puede observar la reducción del área específica del grafeno.

9.2.4 Actividad catalítica

9.2.4.1 Conversión de DBT

La Figura 63, indica las actividades catalíticas de los catalizadores trimetálicos soportados en grafeno y alúmina.

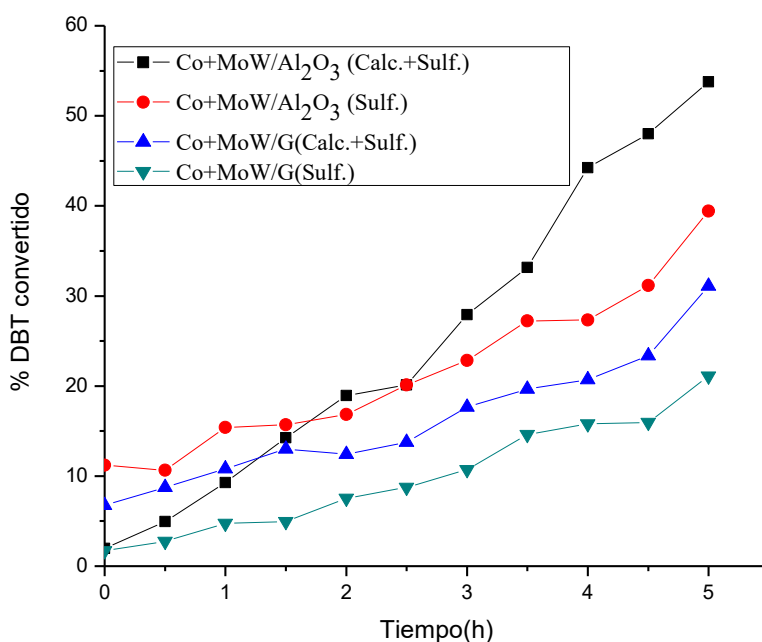


Figura 63 Conversión de DBT de catalizadores.

Los materiales soportados en grafeno presentaron una menor actividad en comparación a otras investigaciones [17, 68-70], aunque se debe destacar sus condiciones de trabajo y la forma de preparación de los catalizadores fueron diferentes, usando como método la impregnación in situ.

En el presente trabajo, el método de impregnación utilizada asegura la formación de sulfuros sobre el soporte de grafeno. Sin embargo, la incorporación de metales no tuvo buena dispersión, por medio de DRX se apreció un material cristalino; a través de fisisorción de nitrógeno las propiedades texturales del soporte variaron.

9.2.4.2 Selectividad

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, muestra los productos de la reacción de los catalizadores y su selectividad, en el instante que poseen una conversión de DBT parecida; el propósito de esto, es observar con exactitud la obtención de los subproductos para cada catalizador al coincidir la remoción de azufre del DBT, en esta se tabla se reportan los porcentajes de productos obtenidos durante la conversión similar para cada catalizador: BF, CHB y DCH, así como la selectividad (HYD/DSD), la cual fue calculada por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{(HYD)}{(DDS)} = \frac{[CHB]+[DCH]}{[BP]}$$

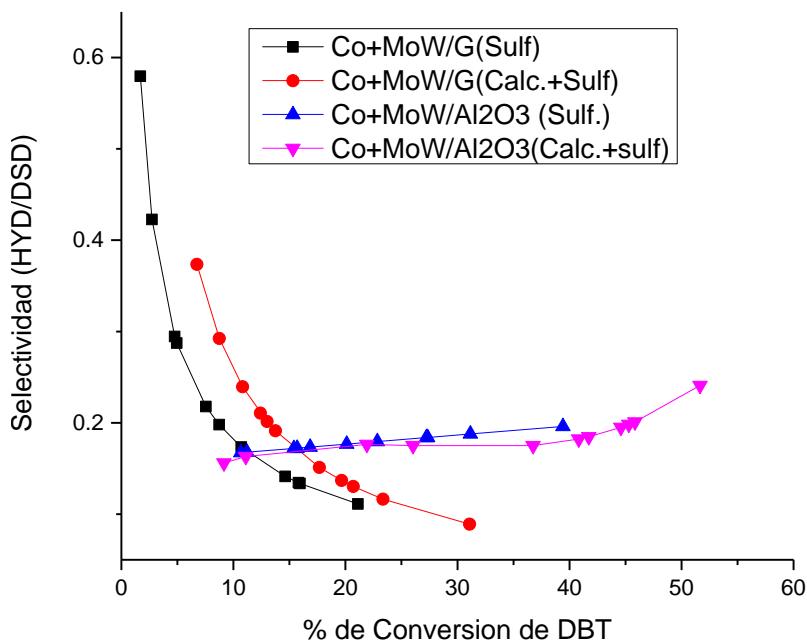


Figura 64 Comportamiento de la selectividad de los catalizadores.

En la figura anterior se aprecia la selectividad de los catalizadores durante el transcurso de la reacción, podemos apreciar una notable diferencia según el tipo de soporte. Los catalizadores

soportados en grafeno, a conversiones bajas presentan valores elevados de selectividad, es decir predomina la ruta de hidrogenación, sin embargo a conversiones un poco mayores la tendencia es por la ruta de desulfuración directa; mientras los catalizadores soportados en γ -alúmina presentan un comportamiento contrario, es decir a conversiones bajas la ruta a seguir durante la reacción de hidrodesulfuración de DBT es la DSD y a conversiones elevada se opta por la ruta de hidrogenación.

El comportamiento de la selectividad entre ambos soportes, se puede explicar a través de la teoría de arista borde, planteada por Chianelli [50], refiriéndonos a la familia de planos para los sulfuros alrededor 14° , ya que los difractogramas de rayos X para los catalizadores soportados en grafeno, mostraron mayor apilamiento para esta familia de fase, en comparación a los catalizadores soportados en γ -alúmina.

9.2.4.3 Coeficientes de actividad

La reacción se llevó a cabo bajo un sistema isotérmico y agitación constante, a partir de los datos de conversión de DBT (siendo esta la molécula modelo), se calculó el coeficiente de velocidad de reacción, este es una determinación aparente, debido a que fue basado en el cálculo del consumo de la molécula de DBT, como medio comparativo entre los catalizadores probados en reacción.

Para el cálculo de los coeficientes de velocidad de reacción, se expresó en términos de concentración de DBT frente al tiempo de reacción (en horas), a partir de estos datos se determina la velocidad de reacción k' , a través de la forma integrada de la ley de orden cero.

$$Ca_0 - Ca = -k't$$

Donde la concentración inicial de DBT antes de iniciar la reacción es alrededor de 0.29mol DBT/g; fue calculada por:

$$\frac{W_{DBT}}{W_{Cat} \cdot W_{molecular\ de\ DBT}}$$

En el tiempo cero de reacción la concentración es aproximadamente parecida a la concentración antes de iniciar la reacción, sin embargo sufre una ligera conversión y esta concentración fue determinada por

$$C_0 = C_{\text{Antes de reaccion}}(1 - x_0)$$

Donde x_0 es la conversión de DBT en fracción en el tiempo cero; de forma consecutiva se calculó el resto de concentraciones, luego fueron graficados los datos de $\ln(C_0/C)$ vs tiempo en horas, determinado su pendiente se logró obtener el valor de k' . La constante de velocidad específica, k , se calculó con la siguiente ecuación:

$$k = k' \left(\frac{1}{3600} \right) = \left[\frac{\text{mol}}{\text{g s}} \right]$$

La Tabla 11 se aprecia los valores obtenidos para los coeficientes de velocidad de reacción de los distintos catalizadores.

Tabla 11 Coeficiente de velocidad de reacción en masa de catalizador.

Catalizador	k'
Co+MoW/G(Sulf)	3.04 E-7 mol·g ⁻¹ s ⁻¹
Co+MoW/G(Calc+Sulf)	3.39 E-07 mol·g ⁻¹ s ⁻¹
Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Sulf)	4.42 E-7 mol·g ⁻¹ s ⁻¹
Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Calc+Sulf)	9.32 E-07 mol·g ⁻¹ s ⁻¹

De los datos de la Tabla 11 los catalizadores que presentan mayor coeficiente de velocidad de reacción son los soportados en γ - Al₂O₃, este valor elevado habría de esperarse ya que los catalizadores lograron mayor conversión de DBT.

Tabla 12 Coeficiente de velocidad de reacción en área superficial de catalizador.

Catalizador	k'
Co+MoW/G(Sulf)	7.41 E-8 mol m ⁻² s ⁻¹
Co+MoW/G(Calc+Sulf)	7.70 E-8 mol m ⁻² s ⁻¹

Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Sulf)	2.66 E-9 mol m ⁻² s ⁻¹
Co+MoW/Al ₂ O ₃ (Calc+Sulf)	6.84 E-9 mol m ⁻² s ⁻¹

Se debe tener en cuenta la constante de velocidad de reacción para los catalizadores soportados en grafeno, a pesar de ser menor a los otros catalizadores, el área superficial de estos catalizadores fue menor, en comparación a los catalizadores soportados en alúmina; calculando las constantes con respecto al área utilizada, los valores de estas constantes son indicadas en la tabla anterior, donde los catalizadores soportados en grafeno presentaron mayor actividad por área ocupada, en comparación a los catalizadores soportados en alúmina, los cuales utilizaron mayor área.

Luego de discutir los resultados obtenidos para el soporte y los catalizadores, a continuación discutimos de forma general:

Grafeno: La etapa de exfoliación en el ultrasonido, durante la preparación del grafeno es de gran importancia, ya que varía las propiedades del material final; a través de la relación de intensidades por Espectroscopia Raman se determinó que: a). A mayor tiempo de exposición de los materiales en el ultrasónico, se incrementa la perturbación en la estructura ordenada del material de grafito, con valores de relación de intensidades I(D)/I(G) de 0.81 y 0.93; mientras b). A menor cantidad de agua la relación de intensidades disminuye, para aquel que tuvo menor tiempo en ultrasonido, a diferencia del resto. Estas intensidades están relacionadas con el ultrasonido, debido a que las láminas de grafeno que se mantienen unidas débilmente luego de la oxidación, requieren de una fuerza mecánica para su separación, que es proporcionada por el ultrasonido [71]. Por medio de la fisisorción de Nitrógeno se determinaron las propiedades texturales del grafeno el cual mostró una área superficial de 381.2 m²/g, y un volumen y diámetro de poro de 5.1 cm³/g y 3.8 nm, respectivamente; propiedades similares a lo reportado en otros trabajos [17, 83].

Catalizadores: Los catalizadores soportados en grafeno difieren de los soportados en γ -alúmina en cada una de las caracterizaciones. Por difracción de rayos x, los soportados en grafeno, presentan la formación de un material cristalino, debido a la intensidad de los picos;

en contraste a los catalizadores soportados en alúmina. La mayor intensidad en la dirección 002 en los difractogramas de los catalizadores soportados en grafeno, nos indica un apilamiento mayor de láminas de sulfuros metálicos sobre este soporte, en comparación a los catalizadores soportados en alúmina. Nuestros resultados podría apoyarse en la teoría de arista y borde, propuesto por Chianelli y col. [50], la cual asume que la reacción de HDS se lleva a cabo preferentemente en los bordes de estos apilamientos de sulfuros metálicos. A través de las imágenes de MEB de los catalizadores soportados en grafeno, se observaron aglomeración de las fases metálicas sobre el soporte, lo cual provocó una disminución significativa del área superficial después de la impregnación; a diferencia de la γ -Alúmina en la cual se logró tener una mejor distribución de los metales y su área no disminuyó tanto después de la impregnación. Por otro lado, el análisis elemental superficial, realizado por medio del detector EDS acoplado al Microscopio de Barrido, nos indicó que los catalizadores calcinados y sulfurados, presentaron una relación atómica O/S mayor que aquellos que solamente fueron sulfurados. Para los catalizadores calcinados y sulfurados esta relación fue de 3.4 y 32.3 para el catalizador soportado en grafeno y en alúmina, respectivamente; en comparación con 1.6 y 22.0 de sus homólogos que fueron sulfurados solamente. Nuestros resultados de la HDS del DBT, que muestran mayor actividad de los catalizadores que fueron calcinados y sulfurados, en comparación con los que fueron sulfurados solamente, podrían también apoyarse asumiendo la existencia de más centros S-O en los primeros catalizadores, los cuales podrían ser más activos que las vacancias cercanas a los centros de S predominantes en los segundos, de acuerdo a las observaciones reportadas por F.E. Massoth y col. [87]. Los coeficientes de velocidad de reacción para los catalizadores soportados en grafeno en base a sus área superficiales son de $7.4 \text{ E-}8 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $7.7 \text{ E-}8 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para la muestra sulfurada y calcinada-sulfurada, respectivamente; mientras que sus homólogos para los catalizadores soportados en alúmina fueron de $2.7 \text{ E-}9 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $6.8 \text{ E-}9 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Por lo tanto, se puede concluir que los catalizadores soportados en grafeno presentan mayores actividades en la HDS del DBT que los soportados en alúmina

X CONCLUSIONES

- La etapa de exfoliación en el ultrasonido, durante la preparación del grafeno es de gran importancia, ya que varía las propiedades del material final; a través de la relación de intensidades por Raman se determinó que: a). A mayor tiempo de exposición de los materiales en el ultrasónico, se incrementa la perturbación en la estructura ordenada del material de grafito, con valores de relación de intensidades de 0.81 y 0.93; mientras b). A menor cantidad de agua la relación de intensidades disminuye, para aquel que tuvo menor tiempo en ultrasonido, a diferencia del resto. Estas intensidades están relacionadas con el ultrasonido, ya que las láminas de grafeno que se mantienen unidas, ya más débilmente después de la oxidación, requieren de esta fuerza adicional para su separación, que es proporcionada por el ultrasonido.
- El grafeno presenta buenas propiedades morfológicas como soporte, como por ejemplo, un área superficial de 381.2 m²/g, volumen y diámetro de poro 5.1 cm³/g y 3.8 nm, respectivamente. Sin embargo, una vez que se impregnan los metales, estas propiedades cambian, teniendo una disminución significativa en el área hasta 4.3 m²/g. Esto se debió a la obstrucción de la superficie y nos demuestra que podríamos en principio, aprovechar más eficientemente el área de las láminas de grafeno. La aglomeración de las estructuras metálicas sobre el soporte también se evidencia con las imágenes de MEB, Figura 45 y Figura 51. Este fenómeno no se observó para los catalizadores soportados en alúmina.
- Los difractogramas obtenidos para los catalizadores soportados en grafeno, indican la formación de un material más cristalino, debido a la intensidad de los picos; en contraste a los catalizadores soportado en alúmina. La mayor intensidad en la dirección 002 en los difractogramas de los catalizadores soportados en grafeno, nos indica un apilamiento mayor de láminas de sulfuros metálicos sobre este soporte, en comparación con los catalizadores soportados en alúmina.
- Es interesante comentar la relación atómica O/S determinada por el detector EDS acoplado al microscopio eléctrico de barrido. Los catalizadores que se calcinaron y se sulfuraron posteriormente, presentaron una relación atómica O/S mayor de

aquellas que solamente se sulfuraron. Para los catalizadores calcinados y sulfurados esta relación fue de 3.4 y 32.3 para el catalizador soportado en grafeno y en alúmina, respectivamente; en comparación con 1.6 y 22.0 de sus homólogos que fueron sulfurados solamente.

- Los valores de los coeficientes de velocidad referidos a unidad de área para las muestras en grafeno fueron de $7.4 \text{ E-}8 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $7.7 \text{ E-}8 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para la muestra sulfurada y calcinada-sulfurada, respectivamente; mientras que sus homólogos para los catalizadores soportados en alúmina fueron de $2.7 \text{ E-}9 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $6.8 \text{ E-}9 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Por lo tanto, se puede concluir que los catalizadores soportados en grafeno presentan mayores actividades en la HDS del DBT que los soportados en alúmina. Además, podemos observar que siguiendo el método oxidación-sulfuración permite obtener mayores actividades catalíticas para ambos soportes estudiados. La razón de este fenómeno se puede deber a la formación de sitios S-O los cuales son más activos que los relacionados con azufre solamente, como lo ha reportado Massoth y col. [87].

XI REFERENCIA

- [1] C. Song, «An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel,» *Catalysis Today*, vol. 86, p. 211–263, 2003.
- [2] I. Mochida, K. H. Choi, «An Overview of Hidrodesulfurization and Hidrodenitrogenation,» *Journal of the Japan Institute*, vol. 47, pp. 145-163, 2004.
- [3] R. Huirache-Acuña, E.M. Rivera-Muñoz, B. Pawelec, M. Ostrooumovd, R. Maya-Yescas, J.L. Rico, «The use of a natural Mexican zeolite as support of NiMoW sulphide hydrotreating catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 220– 222, p. 301– 309, 2014.
- [4] Alonso G, Aguirre G, Rivero IA, Fuentes S., «Synthesis and characterization of tetraalkylammonium thiomolybdates and thiotungstates in aqueous solution,» *Inorg Chim Acta*, vol. 274, p. 108–110, 1998.
- [5] X. Li, K. Qiao, F. Subhan, W. Xing, X. Liu, Z. Yan, «Preparation and hydrodesulfurization properties of cobalt–molybdenum–phosphorous catalysts for removal of dibenzothiophe,» *Applied Petrochemical Research*, vol. 5, pp. 405-411, 2015.
- [6] S. Ali, «Development of improved catalysts for deep HDS of diesel fuels,» *Applied Petrochemical Research*, vol. 4, pp. 409-415, 2014.
- [7] M. Ranaa, J. Ancheytaa, S. Sahoob, P. Rayo, «Carbon and metal deposition during the hydroprocessing of Mayacrude oil,» *Catalysis Today*, Vols. %1 de %2220-222, p. 97– 105, 2014.
- [8] D. Valencia, L. Peña, I. García-Cruz, «Reaction mechanism of hydrogenation and direct desulfurization routes of dibenzothiophene-like compounds: A density functional theory study,» *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 112, pp. 3599-3605, 2012.
- [9] M. Rad, A. Rashidi, L. Vafajoo, M. Rashtchi, «Preparation of Co–Mo supported multi-wall carbon nanotube for hydrocracking of extra heavy oil,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, p. 4298–4303, 2014.
- [10] SL Soled, S. miseo, R. Krikak, H. Vroman, TC Ho, KL Riley, Patente de Estados Unidos 6.299.760 (2001). Citado por Y. Espinoza-Armenta, J. Cruz-Reyes, F. Paraguay-Delgado, M. Del Valle, G. Alonso, S. Fuentes, R. Romero-Rivera, «CoMoW sulfide nanocatalysts for the HDS of DBT from novel ammonium and alkyltrimethylammonium-thiomolybdate-

thiotungstate-cobaltate (II) precursors,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 486, pp. 62-68, 2014.

- [11] J. Mendoza-Nieto, F. Robles-Méndez, T. Klimova , «Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes,» *Catalysis Today*, vol. 250, pp. 47-59, 2015.
- [12] T. Homma, M. Echard, J. Leglise, «Investigation of CoNiMo/Al₂O₃ catalysts: Relationship between H₂S adsorption and HDS activity,» *Catalysis Today*, vol. 106, p. 238–242, 2005.
- [13] S. Sigurdson, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, J. Adjaye, «Phosphorus promoted trimetallic NiMoW/ γ -Al₂O₃ sulfide catalysts in gas oil hydrotreating,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 291, pp. 30-37, 2008.
- [14] H. Yu, S. Li, G. Jin, «Catalytic Hydrotreating of the Diesel Distillate from Fushun Shale Oil for the Production of Clean Fuel,» *Energy Fuels*, vol. 24, p. 4419–4424, 2010.
- [15] D. Liu, L. Liu, G. Li, C. Liu, «Synthesis, characterization and hydrodesulfurization activity of silica-dispersed NiMoW trimetallic catalysts,» *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 19, p. 530–533, 210.
- [16] J. Bravo-Suárez, R. Chaudhari, B. Subramaniam, «Design of Heterogeneous Catalysts for Fuels and Chemicals Processing: An Overview,» *American Chemical Society; In Novel Materials for Catalysis and Fuels Processing.*, nº Cap 1, 2013.
- [17] Z. Hajjar, M. Kazemeini, A. Rashidi, M. Bazmi, «In Situ and Simultaneous Synthesis of a Novel Graphene-Based Catalyst for Deep Hydrodesulfurization of Naphtha,» *Catal Lett.*, vol. 145, p. 1660–1672, 2015.
- [18] R. Saha, B. Songa, J. Ima, Y. Jeona, C. Leea, «A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 27, pp. 12-24, 2015.
- [19] B. F. Machadoab, P. Serp, «Graphene-based materials for catalysis,» *Catalysis Science & Technology*, vol. 2, p. 54–75, 2012.
- [20] S. Chopra, L. R. Lines, D. R Schmitt, M. L Batzle, , «Heavy Oils Reservoir Characterization and production Monitoring, Tulsa,» p. 6, 2010.
- [21] S. d. energía, «Prospectiva de Petróleo Crudo 2012-2026,» 2012.
- [22] H. Kondoh, K. Tanaka, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, «Catalytic cracking of heavy oil over TiO₂-ZrO₂ catalysts under superheated steam condition,» *Fuel*, vol. 167, p. 288–294, 2016.

-
- [23] S. Bano, S. Waqas Ahmad, W. Seong, F. Saleem, «Heavy oil hydroprocessing: effect of nanostructured morphologies of MoS₂ as catalyst,» *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 114, pp. 473-487, 2015.
- [24] A. Alvarez, J. Ancheyta, J. Muñoz, «Modeling, simulation and analysis of heavy oil hydroprocessing in fixed-bed reactors employing liquid quench streams,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 361, pp. 1-12, 2009.
- [25] R. Saha, B. Songa, J. Ima, Y. Jeona, C. Leea, «A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 27, pp. 12-24, 2015.
- [26] T. Choudhary, «Structure–Reactivity–Mechanistic Considerations in Heavy Oil Desulfurization,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, p. 8363–8370, 2007.
- [27] F. Franchina, M. Machado, P. Tranchida, C. Zini, Elina B. Caramão, L. Mondello, «Determination of aromatic sulphur compounds in heavy gas oil by using (low-)flow modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography–triple quadrupole mass spectrometry,» *Journal of Chromatography A*, vol. 1387, p. 86–94, 2015.
- [28] J. Ancheyta, M. Rana, E. Furimsky, «Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial,» *Catalysis Today*, vol. 109, pp. 3-15, 2005.
- [29] M. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, J. Diaz, «A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua,» *Fuel*, vol. 86, p. 1216–1231, 2007.
- [30] M. S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, J. A. I. Diaz, «A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua,» *Fuel*, vol. 86, p. 1216–1231, 2007.
- [31] H. Lababidi, H. Sabti, F. AlHumaidan, «Changes in asphaltenes during thermal cracking of residual oils,» *Fuel*, vol. 117, p. 59–67, 2014.
- [32] F. AlHumaidan, A. Hauser, H. Al-Rabiah, H. Lababidi, R. Bouresli, «Studies on thermal cracking behavior of vacuum residues in Eureka process,» *Fuel*, vol. 109, p. 635–646, 2013.
- [33] C. Leyva, J. Ancheyta, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, «Characterization study of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ spent hydroprocessing catalysts for heavy oils,» *Catalysis Today*, Vols. %1 de %2220-222, p. 89–96, 2014.
- [34] C. S. Hsu, P. R. Robinson, *Practical Advances in Petroleum Processing*, vol. 1, Springer, 2007.

-
- [35] Toulhoat H, Szymanski R, Plumail, «Interrelations between initial pore structure, morphology and distribution by metal sulfide deposits, and lifetimes of hydrodemetallisation catalyst,» *Catalysis Today*, vol. 7, pp. 531-569, 1990.
- [36] M. S. Rana, J. Ancheyta, P. Rayo, «A comparative study for heavy oil hydroprocessing catalyst at microflow and bench-scale reactors,» *Catal Today*, vol. 109, pp. 24-32, 2005.
- [37] F. Morel, S. Kressmann, V. Harlé, S. Kasztelan, «Process and catalyst for hydrocracking of heavy oil and residue,» *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 106, pp. 1-16, 1997.
- [38] A. Sapre, «“Advanced Distillate Hydroprocessing Technology”,» de *4th Conference on Oil Refining and Petrochemicals in the Middle East*, Abu Dhabi, 2003.
- [39] M. Houalla, D. H. Broderick, A. V. Sapre, N. K. Nag, V. H. J. De Beer, B. C. Gates and H. Kwart, «Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co-Mo₂O₃-Al₂O₃,» *Journal of Catalysis*, vol. 61, pp. 50-512, 1980.
- [40] Y. Espinoza-Armenta, J. Cruz-Reyes, F. Paraguay-Delgado, M. Del Valle, G. Alonso, S. Fuentes, R. Romero-Rivera, «CoMoW sulfide nanocatalysts for the HDS of DBT from novel ammonium and alkyltrimethylammonium-thiomolybdate-thiotungstate-cobaltate (II) precursors,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 486, p. 62–68, 2014.
- [41] S. Fuentes, G. Diaz, F. Pedraza, H. Rojas, N. Rosas, «The influence of a new preparation method on the catalytic properties of CoMo and NiMo sulfides,» *Journal of Catalysis*, vol. 113, pp. 535-539, 1988.
- [42] A. Al-Rashidy, S. Ali, S. Ahmed, S. Razzak, M. Hossain, «Phenomenological kinetics modeling of simultaneous HDS of dibenzothiophene and substituted dibenzothiophene over CoMoP/Al₂O₃ catalysts,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 104, pp. 819-827, 2015.
- [43] T. Coelho, Y. Licea, L. Palacio, A. Faro, «Heptamolybdate-intercalated CoMgAl hydrotalcites as precursors for HDS-selective hydrotreating catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 250, p. 38–46, 2015.
- [44] P. Jabbarnezhad, M. Haghghi, P. Taghavinezhad, «Synthesis and physicochemical characterization of ZrO₂-doped NiMo/Al₂O₃ nanocatalyst via precipitation and sequential impregnation methods used in hydrodesulfurization of thiophene,» *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32(7), pp. 1258-1266, 2015.
- [45] T. Homma, M. Echard, J. Leglise, «Investigation of CoNiMo/Al₂O₃ catalysts: Relationship between H₂S adsorption and HDS activity,» *Catalysis Today*, vol. 106, p. 238–242, 2005.

-
- [46] M. Cervantes-Gaxiola, M. Arroyo-Albiter, R. Maya-Yescas, J. Rico-Cerda, A. Guevara-Lara, J. Espino-Valencia, «Synthesis, characterization and catalytic activity during hydrodesulfurization of dibenzothiophene of NiMoW catalysts supported on AlATi mixed oxides modified with MgO,» *Fuel*, vol. 100, p. 57–65, 2012.
- [47] Toshiaki Kabe, Weihua Qian, Atsushi Ishihara, Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation: chemistry and engineering, Wiley-VCH, 1999.
- [48] R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuijver, «The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 23, n° 2, pp. 243-252, 1971.
- [49] T. A. Pecoraro, R. Chainelli, «Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides,» *Journal Catalysis*, vol. 67, n° 2, pp. 430-445, 1981.
- [50] R. R. Chianelli, M. Daage, M. J. Ledoux, «Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials,» *Advances in Catalysis*, vol. 40, pp. 177-232, 1994.
- [51] S. Badoga, R. Sharma, A. Dalai, J. Adjaye, «Hydrotreating of heavy gas oil on mesoporous zirconia supported NiMo catalyst with EDTA,» *Fuel*, vol. 128, p. 30–38, 2014.
- [52] E. Lam, J. Luong, «Carbon Materials as Catalyst Support and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals,» *ACS Catal.*, vol. 4, p. 3393–3410, 2014.
- [53] H. Raza, Graphene Nanoelectronics Metrology, Synthesis, Properties and Applications, Berlín, Alemania: Springer., 2012.
- [54] P. P. M. K. P. H. A. Devrim, Graphene Quantum Dots, Berlín, Alemania: Springer., 2014.
- [55] C. Kiang Chua, M. Pumera, «Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic,» *Chem. Soc. Rev*, vol. 43, p. 291, 2014.
- [56] U. Hofmann, R. Holst, «Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd,» *Ber. dtsh. Chem*, vol. 72, p. 754–771, 1939.
- [57] G. Ruess, «Über das Graphitoxyhydroxyd (Graphitoxyd),» *Monatsh. Chem.*, vol. 76, p. 381–417, 1946.
- [58] W. Scholz, H. P. Boehm, «Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids,» *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 369, pp. 327-340, 1969.
- [59] T. Nakajima, Y. Matsuo, «Formation Process and structure of graphite oxide,» *Carbon*, vol. 32, p. 469–475, 1994.

-
- [60] A. Lerf, H. Y. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, pp. 4477-4482, 1992.
- [61] T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, «Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides,» *Chem. Mater.*, vol. 18, p. 2740–2749, 2006.
- [62] W. Gao, L. B. Alemany, L. J. Ci, P. M. Ajayan, «New insights into the structure and reduction of graphite oxide,» *Nat. Chem.*, vol. 1, pp. 403-408, 2009.
- [63] K. Whitener Jr., P. Sheehan, «Graphene synthesis,» *Diamond & Related Materials*, vol. 46, p. 25–34, 2014.
- [64] X. Chen, L. Zhang, S. Chen, «Large area CVD growth of graphene,» *Synthetic Metals*, vol. 210, p. 95–108, 2015.
- [65] S. Saqib Shams, Li Sheng Zhang, Renhao Hu, Ruoyu Zhang, Jin Zhu, «Synthesis of graphene from biomass: A Green chemistry approach,» *Materials Letters*, vol. 161, p. 476–479, 2015.
- [66] Ajoy Kumar Ray, Somenath Chatterjee, Jitendra Kumar Singh, and Himangshu Bapari, «Thermal Exfoliation of Natural Cellulosic Material for Graphene Synthesis,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 24, p. 80–84, 2015.
- [67] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, Chuguang Zheng, «Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis,» *Fuel*, vol. 86, p. 1781–1788, 2007.
- [68] H. Wang, B. Xiao, X. Cheng, C. Wang, L. Zhao, Y. Zhu, J. Zhu, X. Lu, «NiMo catalysts supported on graphene-modified mesoporous TiO₂ toward highly efficient hydrodesulfurization of dibenzothiophene,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 502, pp. 157-165, 2015.
- [69] X. Wang, W. Xu, N. Liu, Z. Yu, Y. Li, J. Qiu, «Synthesis of metallic Ni-Co/graphene catalysts with enhanced hydrodesulfurization activity via a low-temperature plasma approach,» *Catalysis Today*, vol. 256, p. 203–208, 2015.
- [70] M. A. Al-Daous, «Graphene–MoS₂ composite: Hydrothermal synthesis and catalytic property in Hydrodesulfurization of dibenzothiophene,» *Catalysis Communications*, vol. 72, p. 180–184, 2015.
- [71] W. S. Hummers, R. E. Offeman, «Preparation of graphitic oxide,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, p. 1339, 1958.

-
- [72] K. R. Koch, «Oxidation by Mn₂O₇: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide,» *Journal Chemical Education*, vol. 59 , nº 11, pp. 973-974, 1982.
- [73] J.W. McDonald, G. Delhert Friesen, L. D. Rosechein and L. E. Newton, *Inorg, Chim. Acta.*, vol. 72 , p. 205, 1983.
- [74] W. H. Pan, M. E. Leonowicz, E. I. Stiefel, , *Inorg. Chem.*, vol. 22, 1983.
- [75] D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.*, vol. 14, p. 201, 1981.
- [76] M. G. Díaz, «Tesis Maestría: Catalizadores NiMoW soportados sobre materiales mesoporosos evaluados en la HDS del DBT: influencia del método de síntesis,» *División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química*, 2015.
- [77] M. Cervantes-Gaxiola, M. Arroyo-Albiter, R. M. Yescas, J. L. Rico-Cerda, A. Guevara-Lara, J. Espino-Valencia, «Synthesis, characterization and catalytic activity during hydrodesulphurization of dibenzothiophene of NiMoW, catalysts supported on Al-Ti mixed oxides modified with MgO,» *Fuel*, 2012.
- [78] C. Hontoria-Lucas, A. J. Lopez-Peinado, J. de D. Lopez-Gonzalez, M. L. Rojas-Cervantes, R. M. Martin-Aranda, «STUDY OF OXYGEN-CONTAINING GROUPS IN A SERIES OF GRAPHITE OXIDES: PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION,» *Carbon*, vol. 33, nº 11, pp. 1585-1592.
- [79] R. K. Gupta, Z. A. Alahmed , F. Yakuphanoglu, «Graphene oxide based low cost battery,» *Materials Letters*, vol. 112, p. 75–77, 2013.
- [80] S. Muhammad Hafiza, R. Ritikosa, T. James Whitcher a, N. Md. Razibb, D. C. Sheng Bien, N. Chanlek, H. Nakajima, T. Saisopa, P. Songsiriritthigul, N. Ming Huang, S. Abdul Rahman, «A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide,» *Sensors and Actuators B* , vol. 193, p. 692–700, 2014.
- [81] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao, «Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, p. 8192–8195, 2008.
- [82] A. C. Ferrari, «Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phononcoupling, doping and nonadiabatic effects,» *Solid State Communications*, vol. 143, pp. 47-57, 2007.

-
- [83] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, «Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,» *Carbon*, vol. 45, nº 7, pp. 1558-1565, 2007.
- [84] B. F. Machadoab, P. Serp, «Graphene-based materials for catalysis,» *Catalysis Science & Technology*, vol. 2, p. 54–75, 2012.
- [85] R. Huirache-Acuña, M. A. Albiter, J. Espino, C. Ornelas, G. Alonso-Nuñez, F. Paraguay-Delgado, J.L. Rico, R. Martínez-Sánchez, «Synthesis of Ni–Mo–W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 304, p. 124–130, 2006.
- [86] T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, «Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides,» *JOURNAL OF CATALYSIS*, vol. 67, pp. 430-445 , 1981.
- [87] F. E. MASSOTH, C.-S. KIM, JIAN-W. CUI, «Studies of Molybdena-Alumina Catalysts XVII. Sulfided Catalysts Exposed to Air,» *Applied Catalysis*, vol. 58, pp. 199-208, 1990.
- [88] F.E. Massoth, C.L. Kibby, «Studies of molybdena-alumina catalysts: V. Relation between catalyst sulfided state and activity for thiophene hydrodesulfurization,» *Journal Catalysis*, vol. 47, pp. 300-315, 1977.
- [89] W. Adamson, *Química Física*, Barcelona: Reverte, S.A., 1979.
- [90] B. Cullity, *ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION*, USA: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, INC., 1956.
- [91] D. W. Lee, L. De Los Santos, J. W. Seo, L. Leon, «The structure of graphite oxide: Investigation of its surface chemical groups,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 114(17), p. 5723–5728, 2010.
- [92] G. Pérez, «Espectrometria.com,» 2017. [En línea]. Available: http://www.espectrometria.com/espectrometra_raman. [Último acceso: 17 Abril 2017].
- [93] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, «Raman spectroscopy in graphene,» *Physics Reports*, vol. 473, pp. 51-87, 2009.
- [94] F. Aguirre, *Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura*, Laredo: Universidad de Cantabria, 2015.
- [95] L. D. C. Y. Amano, *INTRODUCCIÓN A LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA PRINCIPIOS – APLICACIONES*, Tercera Edición; INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN EN SALUD PÚBLICA INSPI, 2015.

-
- [96] LUX, Manual de Microscopia Electrónica Ultraestructura Y Citología Vegetal, Universidad Autónoma de Nuevo León Facultad de Ciencias Biológicas División de Estudios de Postgrado.
- [97] G. Leofantia, M. Padovanb , G. Tozzolac , B. Venturelli, «Surface area and pore texture of catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 41, pp. 207-219, 1998.

XII Apéndice

APENDICE A

Técnicas de caracterización de los materiales

A.1. Difracción de rayos X

El método de difracción de rayos x nos permite estudiar las estructuras cristalinas de los materiales, es decir su ordenamiento a nivel atómico, este método consiste en la interacción entre los rayos X y los electrones que rodean al átomo, esta interacción se da gracias a que la magnitud de la longitud de onda de los rayos X son iguales a las de las distancias interatómicas; esta interacción genera una dispersión ordenada de ondas electromagnéticas, brindando información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino.

Gracias a la estructura ordenada que poseen los cristales, dispersan elásticamente los haces de rayos X, es decir generan diferencias en la longitud de la trayectoria de varios rayos. La Figura 65 muestra una sección de un cristal, cuyos átomos están dispuestos en un conjunto de planos paralelos, normales al plano del dibujo y separados una distancia d . Supongamos que un haz de rayos X perfectamente paralelos y monocromáticos de longitud de onda λ inciden sobre este cristal con un ángulo θ , llamado ángulo de Bragg, donde se mide θ entre el haz incidente y los planos de cristal particulares considerados. En el que cabe destacar que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión.

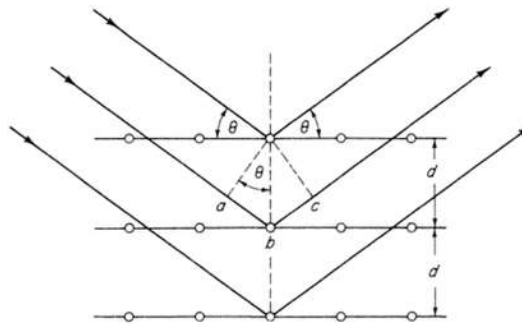


Figura 65 Condición de dispersión Braagg [89].

La ley de Bragg, considera dos hechos geométricos: El haz incidente, haz normal al plano reflectante, y el haz difractado son siempre coplanares y el ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido es siempre 2θ . Esto se conoce como el ángulo de difracción, y es este ángulo, en lugar de θ , que se suele medir experimentalmente.

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$$

En el que θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido; λ equivale a la longitud de onda del haz de onda de los rayos x; d es la distancia interplanar entre los planos que genera la dispersión del haz de rayos x incidentes.

La principal utilización de la ley de Bragg es la determinación del espaciamiento d de varios planos en un cristal (análisis de estructura); otra forma de utilizar la ley de Bragg es por medio de la determinación de la longitud de onda X de la radiación utilizada.

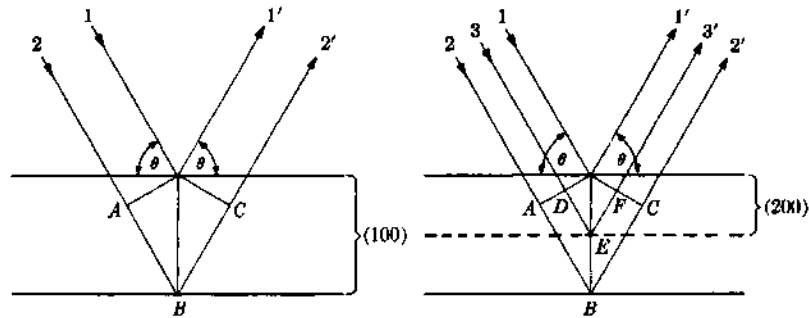


Figura 66 Dispersión de Bragg (a) Segundo orden reflejada en (100); (b) Primer orden reflejada en (200) [90].

La Figura 66, ilustra la reflexión del haz incidente, la reflexión ocurre luego de interacción de varias capas sucesivas, si se considera solo las dos primeras capas, la distancia que separa los planos se podría determinar a través de $2d\text{Sen}\theta$, en el que $n=2$ es decir la reflexión es de orden 2, n es un número entero de longitudes de onda si la radiación reflejada está en fase. La Figura 66 (a) con una difracción de segundo orden, la diferencia de trayecto ABC entre los rayos dispersados por planos adyacentes (100) se consideran dos longitudes de onda enteras. Si existe un plano real de átomos entre los planos (100) como en la Figura 66 (b), donde el plano punteado a mitad de camino entre los planos (100) forma parte del conjunto (200) de planos; genera una diferencia de trayecto DEF entre rayos dispersados por planos adyacentes (200) es ahora solamente una longitud de onda entera, de modo que esta reflexión puede llamarse apropiadamente una reflexión de primer orden 200. En general, una reflexión

de orden n de planos (hkl) de espaciamiento d' puede considerarse como una reflexión de primer orden desde los planos $(nh nk nl)$ de espaciamiento $d = d'/n$. [89] [90].

M. A. Al-Daous en la formación del catalizador Grafeno-MoS₂, procedió en la caracterización de los materiales por medio de la técnica de DRX llegando a tener el siguiente difractograma, en el que se parecía la formación de fases de los metales de su material; se debe destacar que prepararon cuatro materiales MoS₂ denominado 0G, Grafeno-MoS₂ (El grafeno fue añadido sin otra modificación a un lote de MoS₂) denominado GA, Grafeno-MoS₂ (El grafeno antes de ser agregado al MoS₂ fue pretratado con NaOH 1M a 70 ° C durante 12 h seguido de lavado extensivo con solución de NH₄NO₃ de 0,1 M y agua desionizada) denominado GB. [70]

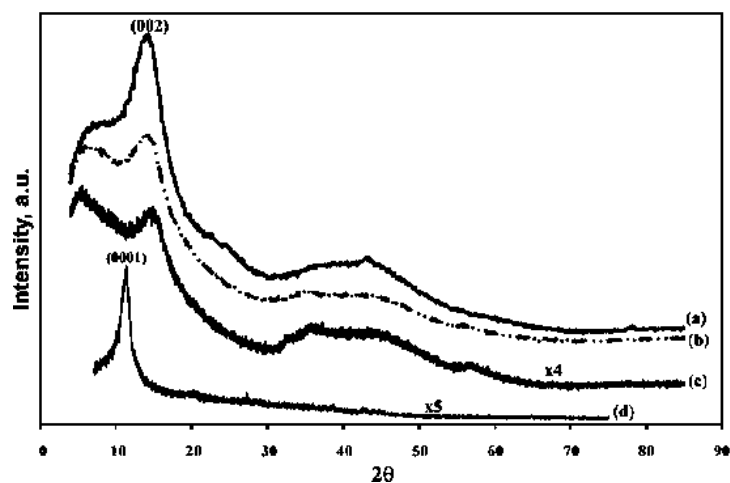


Figura 67 DRX de materiales de la investigación de M. A. Al-Daous.

De la figura anterior los patrones de DRX corresponden de la siguiente manera; (a) MoS₂ (b) Muestra GA (c) Muestra GB (d) Óxido de grafeno; en el que los materiales con grafeno presentan poca cristalinidad; en el que se aprecia la reflexión 002 en ángulo bajo y un envolvente amplio entre $2\theta = 30^\circ$ y $2\theta = 60^\circ$; en el que deducen que para la muestra GB las hojas de grafeno inhibieron en gran medida el apilamiento de capas MoS₂. [70]; Con respecto al difractograma del óxido de grafeno (d) este es característico para este material en el que su pico predominante se encuentra en la parte izquierda, con un ángulo bajo. [17] [91].

Fichas técnicas

A continuación son mostradas las fichas técnicas utilizadas para la identificación de fases de los materiales. Los sulfuros de molibdeno y tungsteno, presentan igualdad de fases, en ángulos próximos

.

MoS₂ 00-037-1492	WS₂ 00-008-0237	Fase
20	20	hkl
32.67	32.76	100
39.53	39.54	103
55.97	55.82	106
58.33	58.42	110
66.46	66.48	114

A.2. Raman

La espectrometría Raman es una técnica fotonica utilizada para obtener información química y estructural de la materia, además de estudios de los modos vibracional, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Consiste en hacer incidir sobre el material un haz de luz monocromático, el cual se dispersa inelásticamente generando pequeños cambios de frecuencias característicos del material analizado; el haz de luz por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano.

El efecto Raman se genera cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. Cuando el fotón cede energía a la molécula, es decir excita uno de los electrones a un estado virtual, la molécula pasa a un estado vibracional excitado; la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente, ocurre dispersión Stokes. Si el fotón obtiene energía de la molécula, la molécula ya se encontraba en un estado de energía vibracional alto, ocurre dispersión anti-Stokes. [92]

A.2.1 Raman en grafeno

La celda unitaria de un grafeno monocapa contiene dos carbonos A y B, hay seis bandas de dispersión de fonon, de estas seis bandas (3 acusticas y 3 opticas), para una banda de dispersión acústica y una óptica las vibraciones atómicas son perpendiculares al plano del grafeno, dos bandas de dispersión acústica y dos ópticas presentan vibración dentro del plano del grafeno; por lo general la dirección de las vibraciones son consideradas con respecto a la dirección de los átomos carbono-carbono más cerca, sin embargo los modos de fonon se clasifican como longitudinal (L) o transversal (T) de acuerdo a las vibraciones paralelas o perpendiculares con la dirección carbono-carbono. [93].

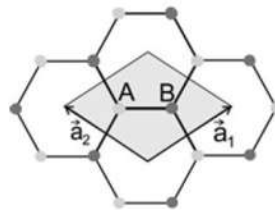


Figura 68 Vista superior de celda unitaria de grafeno monocapa que muestra los átomos inequitativos A y B y los vectores unitarios a_1 y a_2 [93].

Los modos de fonon alrededor de K son importantes, debido a que la banda D y G' se relacionan a los modos de fonon en la cercanía del punto K. En el grafito hay una dispersión de fonones a lo largo de la dirección c perpendicular al plano. [93].

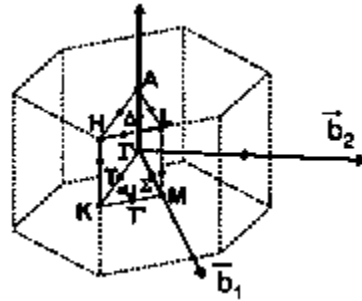


Figura 69 Zona de Brillouin para el grafito 3D [93].

Para pocas láminas de grafenos hay un número finito de planos, y mucha de las ramas de fonon en el plano están divididas por vectores de ondas discretos en la dirección c. Para el grafeno monocapa se divide en dos ramas, correspondiente a las vibraciones en fase (simétricas) o fuera de fase (anti simétricas) de los átomos en las dos capas diferentes. [93].

Para el grafeno los picos prominentes son:

Banda G (1582 cm^{-1}), asociado al doble modo de fonon degenerado

Banda G' (2700 cm^{-1}) y banda D (1350 cm^{-1}), representa un comportamiento dispersivo originado debido al proceso de doble resonancia Raman. [93].

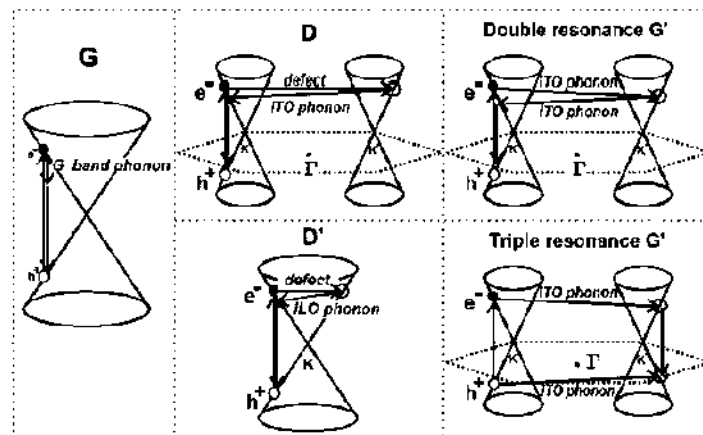


Figura 70 Fenómeno de resonancia en el grafeno [93].

El proceso de doble resonancia (DR) mostrado en el centro y el lado derecho de la Figura 70 comienza con un electrón de onda-vector k alrededor de K absorbiendo un fotón de energía E láser. El electrón está dispersado inelásticamente por un fonón o un defecto del vector de onda q y la energía E del fonón a un punto perteneciente a un círculo alrededor del punto K' ,

con el vector de onda $k + q$, donde el punto K' está relacionado con K por simetría de inversión del tiempo. El electrón se dispersa de nuevo a un estado k , y emite un fotón por recombinación con un agujero en un estado k . [93].

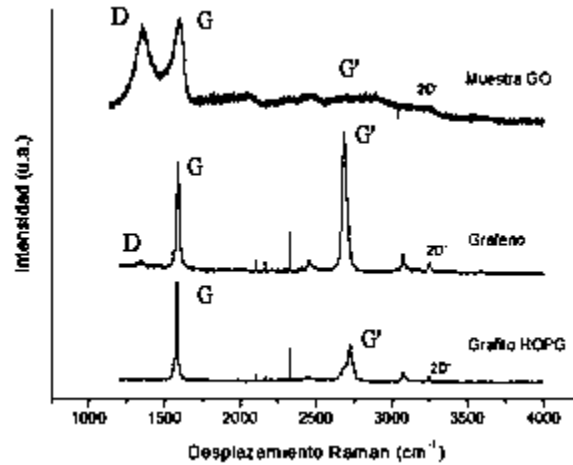


Figura 71 Espectros Raman de grafito HOPG, grafeno y óxido de grafeno [94].

La banda D y G' están relacionadas porque ocurre un proceso de doble resonancia; en el que un electrón de onda-vector k alrededor de K absorbe un fotón de energía $E_{\text{láser}}$. El electrón es dispersado inelásticamente, por un fonón o un defecto del vector de onda q y energía $E_{\text{fonón}}$ a un punto perteneciente a un círculo alrededor del punto K' , con el vector de onda $k + q$. El electrón se dispersa de nuevo a un estado k , y emite un fotón por recombinación con un agujero en un estado k . [93]. Para la banda D, los dos procesos de dispersión consisten en un evento de dispersión elástica por defectos del cristal y un evento de dispersión inelástica emitiendo o absorbiendo un fonón, como se muestra en la Fig. 4. En el caso de la banda G' , ambos procesos son eventos de dispersión inelástica y dos fonones están involucrados. [93].

A.3. Microscopia electrónica

La microscopia electrónica nos permite magnificar la imagen de un objeto, permitiéndonos lograr ver detalles característicos; la imagen obtenida a través de este equipo es formada por medio de la interacción de un haz de electrones con los átomos de la muestra a caracterizar, la interacción con la muestra se generan varios tipos de señales, las cuales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y Rayos X; para llegar a obtener imagen de nuestro material se utilizan electrones retrodispersados, secundarios (nos

brindan información acerca de la superficie del material), transmitidos y difractados (nos permite saber acerca de la estructura interna del material), permitiéndonos llegar a obtener resoluciones del orden de los angstroms (Å); existen dos tipos de Microscopios Electrónicos que se usan comúnmente; el de Transmisión y el de Barrido. [95].

A.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En el Microscopio Electrónico de Barrido el haz de electrones barre la superficie de la muestra generando diferentes interacciones, logrando obtener imágenes con contraste topográfico o composicional. Los equipos con un cañón de electrones de emisión de campo permiten llevar a cabo la observación en condiciones de bajo voltaje sin perder resolución y, en algunos casos, sin necesidad de recubrimiento. El haz de electrones refractados genera electrones secundarios (Observación topográfica de la superficie), electrones esparcidos en la parte posterior (Componen la observación de superficie), Rayos X (El análisis elemental del espécimen). La captación de Los electrones dispersos o los electrones secundarios se dan por un electrodo de carga positiva llamado colector o ánodo. [95].

El haz de electrones incidentes sobre la muestra es generado por un filamento de tungsteno situado en la parte superior de la columna es excitado al momento de la observación por una corriente de alto voltaje. La columna se mantiene bajo un vacío aproximado de 10 Torr permitiendo que el haz de electrones se desplace libremente a través de una serie de lentes electromagnéticas, reduciendo progresivamente el diámetro del haz incidente hasta un diámetro de 5.0 nm o menos. [96]. En la Figura 72 se muestra la imagen de MEB del grafeno obtenido por la investigación de Sasha Stankovich y col., donde se aprecian hojas delgadas, arrugadas, aleatoriamente agregadas, estrechamente asociadas entre sí y formando un sólido desordenado. [83].

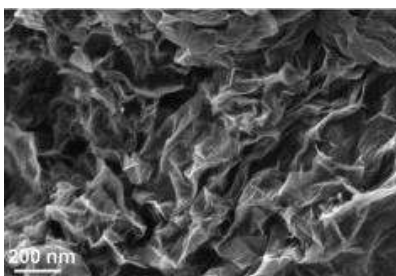


Figura 72 Imágenes de MEB de grafeno [83].

A.4. Análisis de área superficial

La fisisorción de nitrógeno es un método utilizado para determinar las características morfológicas (área superficial, el volumen de poro, el área y las distribuciones de tamaño de poro) de un material; la importancia en cuanto a la superficie del material es debido al transporte de las moléculas de reactivo a través del sistema poroso, así como la desorción de los productos de reacción, los fenómenos de transferencia de masa dentro de los gránulos depende del tamaño de poro (difusión en masa en macroporos, difusión de Knudsen en mesoporos y difusión molecular en microporos) y factor de tortuosidad.

Según el tamaño de poros los materiales se pueden clasificar en ultramicroporos (tamaño <0,7 nm), microporos (tamaño <2 nm), mesoporos (2 nm <tamaño <50 nm) y macroporos (tamaño > 50 nm).

Adicionalmente los poros se pueden clasificar en base a su forma geométrica: cilindros (en algunos óxidos como la alúmina y la magnesia), hendiduras (en carbones activados y arcillas) y huecos entre esferas sólidas conectadas (en sílice y muchos sólidos obtenidos por geles).

El método de Fisisorción de nitrógeno consiste en poner contacto un gas (Nitrógeno) con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. Los resultados del proceso de adsorción y desorción son presentados de forma gráfica, llamadas isotermas; la forma isotérmica depende de la textura porosa sólida. De acuerdo con la clasificación IUPAC se pueden distinguir seis tipos de isotermas, pero sólo cuatro se encuentran usualmente en la caracterización del catalizador [97].

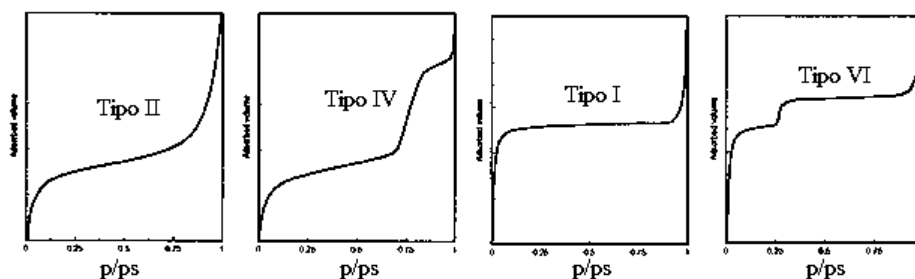


Figura 73 Los cuatro tipos de isoterma de adsorción más usuales en adsorción de nitrógeno [97].

Tipo 1: Sólidos microporosos

Tipo 2: Sólidos macroporosos

Tipo 4: Sólidos mesoporosos

Tipo 6: sólidos ultramicroporosos uniformes

De acuerdo a la histéresis generada por las curvas de adsorción y desorción los materiales se pueden clasificar de la siguiente manera:

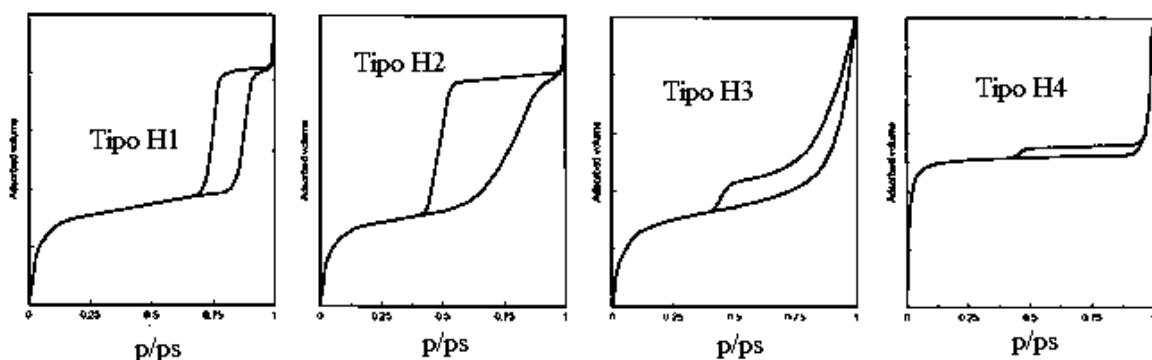


Figura 74 Los cuatro tipos de formas de histéresis de adsorción más usuales en adsorción de nitrógeno [97].

Tipos de histéresis 1 y 2: Característicos de sólidos que consisten en partículas que presentan poros en forma casi cilíndricas atravesados como canales o formados por agregados (consolidados) o aglomerados (no consolidados) de partículas esferoidales. La diferencia

entre el tipo 1 y tipo 2, consiste en que la tipo 1 los poros pueden tener tamaño y forma uniformes (tipo H1) y la tipo 2, el tamaño o forma del poro es no uniforme (tipo H2).

Tipos de histéresis 3 y 4: Es común en los sólidos que consisten en agregados o aglomerados de partículas que forman poros con forma de hendidura (placas o partículas afiladas como cubos), con tamaño y / o forma uniformes (tipo H4) o no uniformes (tipo H3) [97].

La Figura 75 corresponde al material de grafeno preparado en la investigación de Sasha Stankovich y col, el material de grafeno fue preparado por medio del método de Hummels, su valor de área superficial es de $466 \text{ m}^2/\text{g}$, este valor es bajo, en comparación al área superficial específica teórica para hojas de grafeno completamente exfoliadas y aisladas ($\sim 2.620 \text{ m}^2/\text{g}$), en la investigación el valor bajo se lo dan a la aglomeración de las hojas de óxido de grafeno al reducirse. [83].

La Figura 76 es la gráfica de fisisorción de Nitrógeno para el material obtenido por Zeinab Hajjar y col; en el que prepararon MoS₂ en grafeno a través de forma simultanea por medio del método de exfoliación química, logrando obtener grafeno en simultáneo con la obtención del sulfuro de molibdeno. A partir del resultado del análisis de fisisorción de nitrógeno logran deducir de acuerdo a la forma de la isoterma correspondiente a la del tipo IV es un material mesoporoso, de acuerdo a la histéresis de adsorción (tipo H3) poseen poros en forma de ranura; a través del método BET logran obtener un valor de área de $409 \text{ m}^2/\text{g}$; este valor del material de grafeno junto con el metal de sulfuro en la investigación discuten que se da gracias a la exfoliación química in situ. [17].

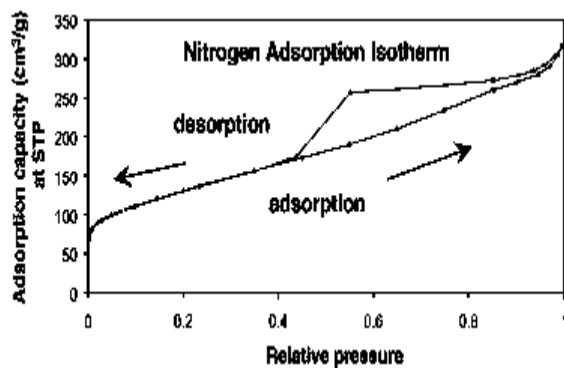


Figura 75 Fisisorción de Nitrógeno del grafeno preparado por Sasha Stankovich y col [83].

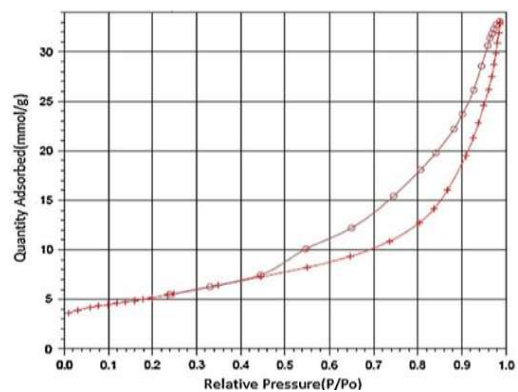


Figura 76 Fisisorción de Nitrógeno del Material obtenido por Z. Hajjar y col. [17].

APÉNDICE B

Imágenes de MEB

B.1. Soporte

Micrografías que posee el grafeno preparado en nuestra investigación, con sus respectivas imágenes retrodispersas.

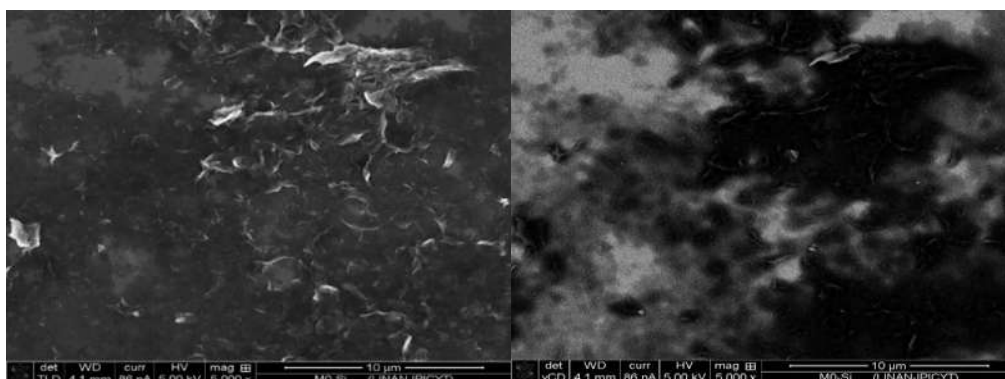


Figura 77 MEB de soporte con 5000 de magnificación.

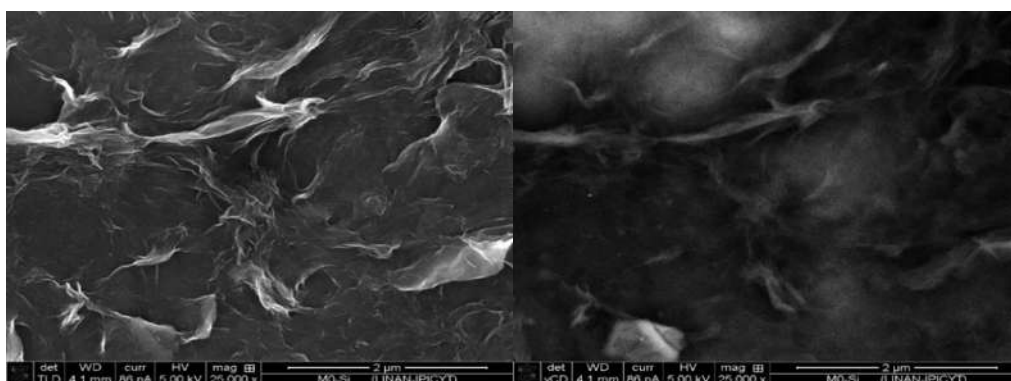


Figura 78 MEB de soporte con 25000 de magnificación.

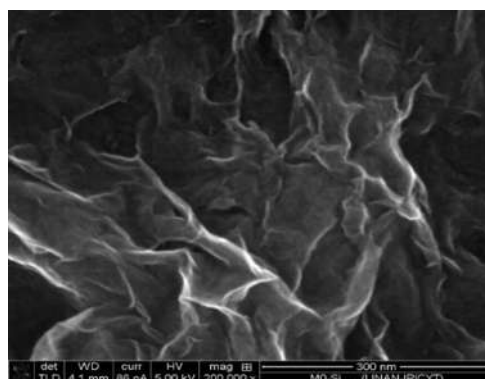


Figura 79 MEB de soporte con 200000 de magnificación.

B.2. Catalizador Co+MoW/G (Sulf.)

B.2.1. Zona 1 de Catalizador Co+MoW/G (Sulf.)

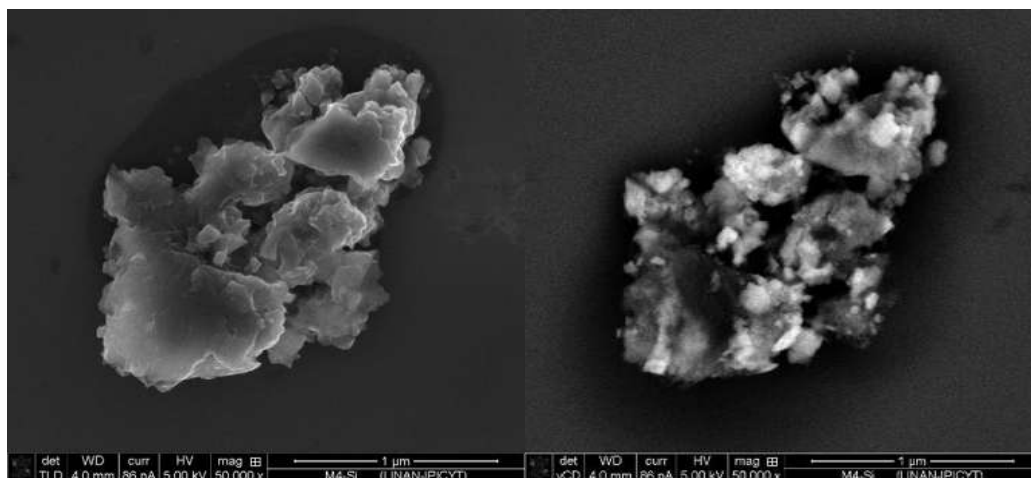


Figura 80 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 1 con 50,000X de magnificación.

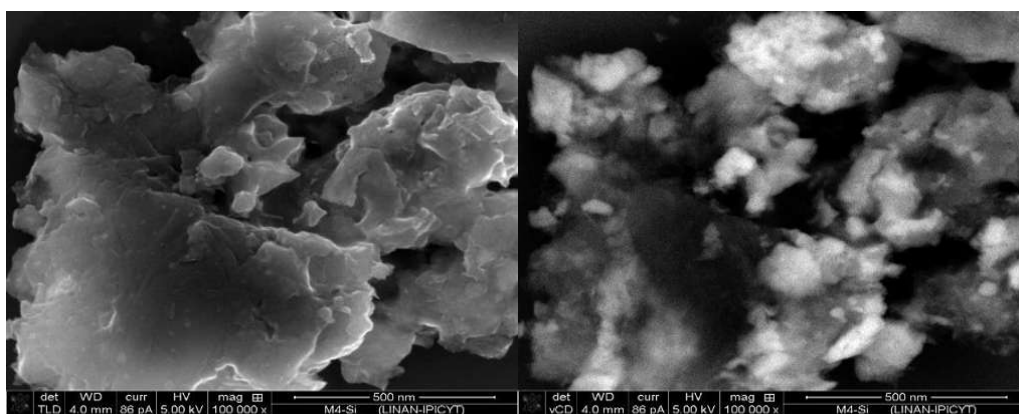


Figura 81 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 1 con 100,000X de magnificación.

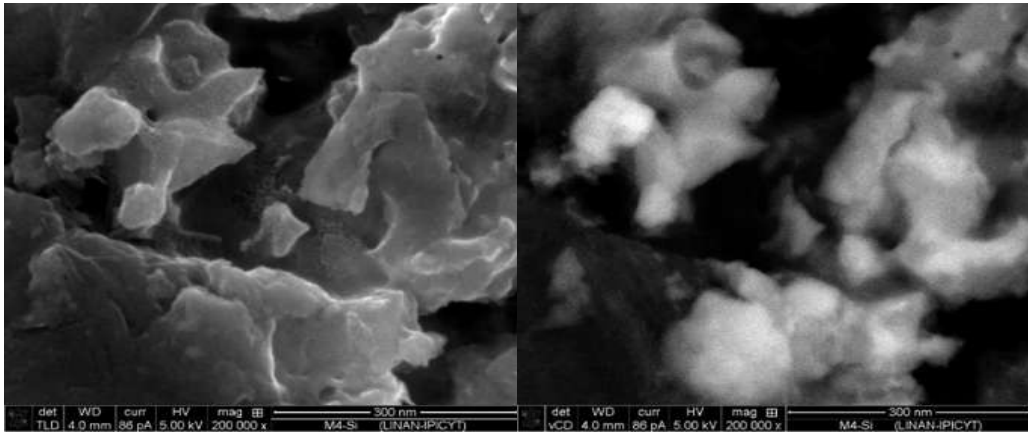


Figura 82 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 1 con 200,000X de magnificación.

B.2.2. Zona 2 de Catalizador Co+MoW/G (Sulf.)

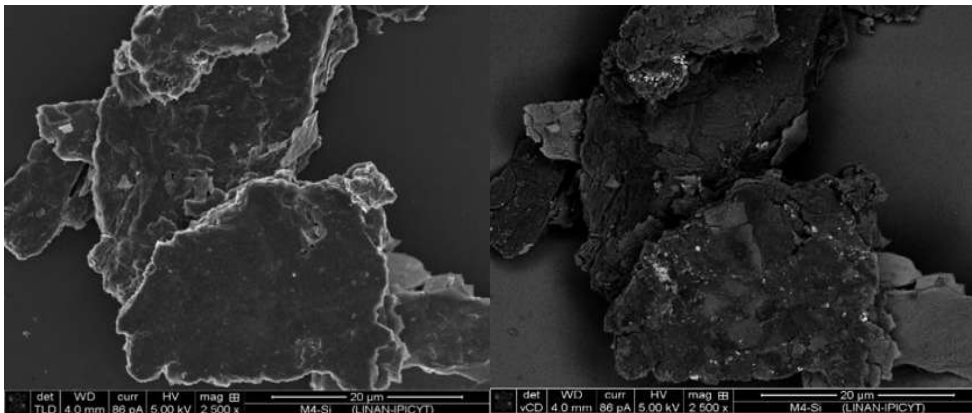


Figura 83 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 2 con 2,500X de magnificación.

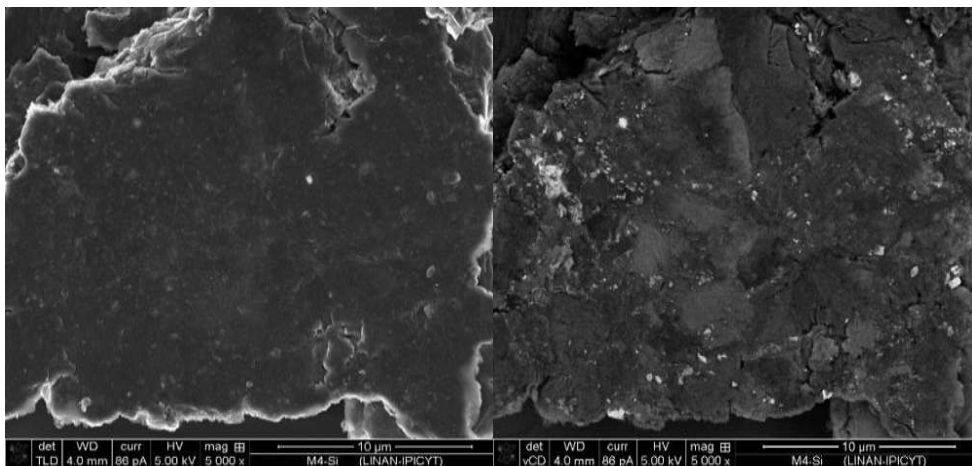


Figura 84 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 2 con 5,000X de magnificación.

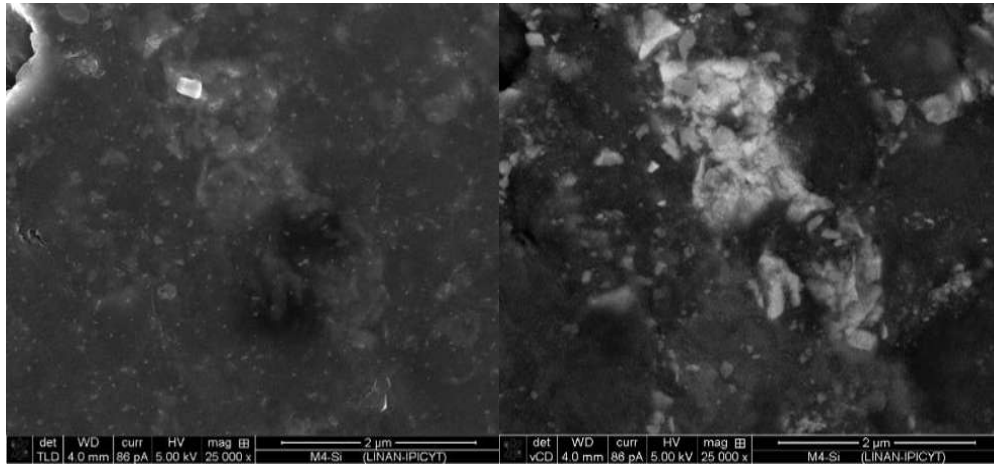


Figura 85 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 2 con 25,000X de magnificación.

B.2.3. Zona 3 de Catalizador Co+MoW/G (Sulf.)

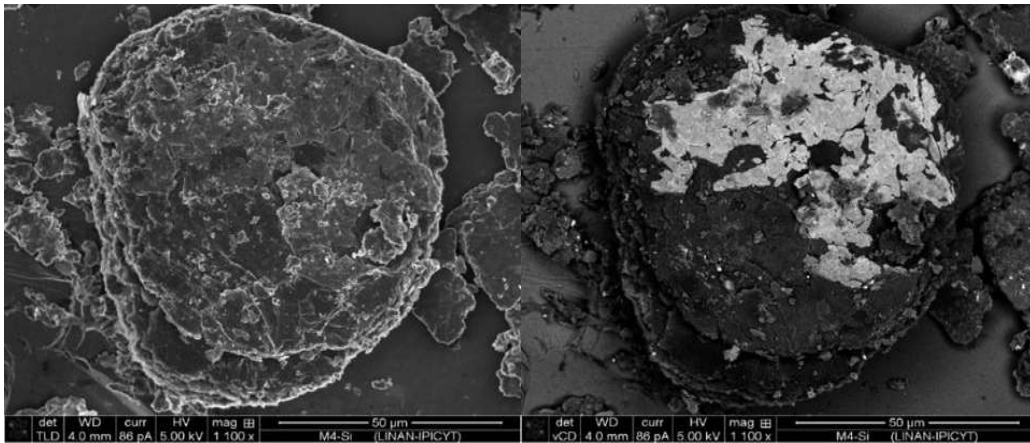


Figura 86 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 3 con 1,100X de magnificación.

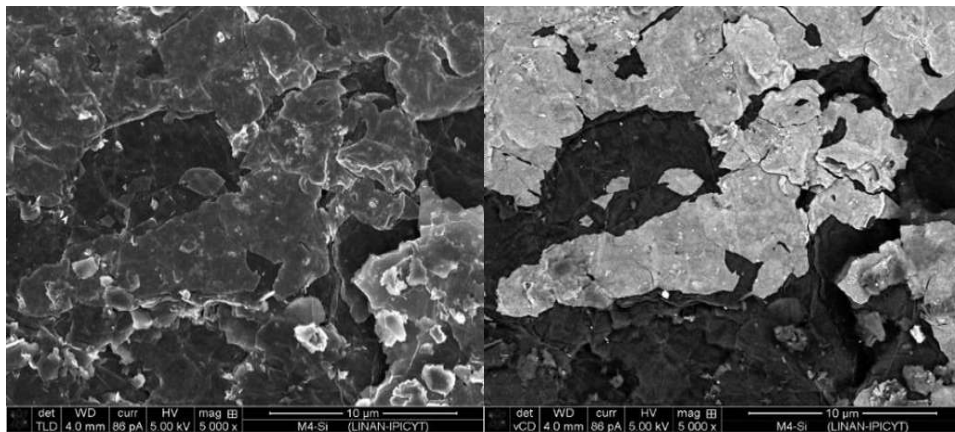


Figura 87 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 3 con 5,000X de magnificación.

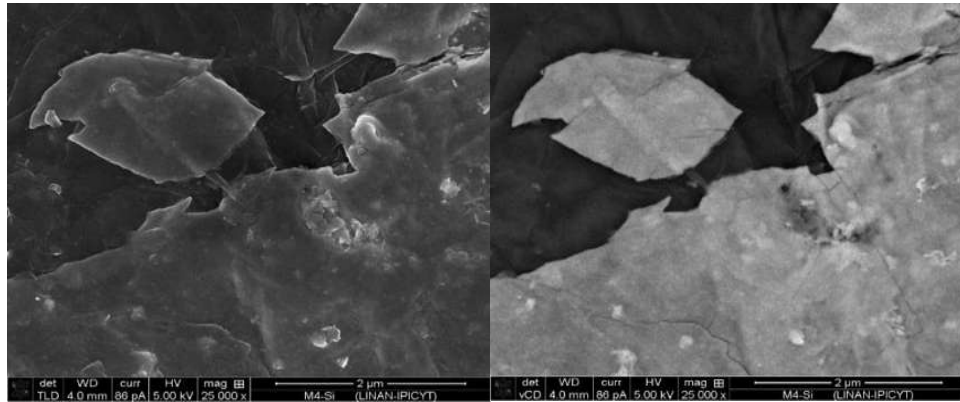


Figura 88 MEB de catalizador Co+MoW/G (Sulf.) Zona 3 con 25,000X de magnificación.

B.3. Catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf)

B.3.1. Zona 1 de Catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf)

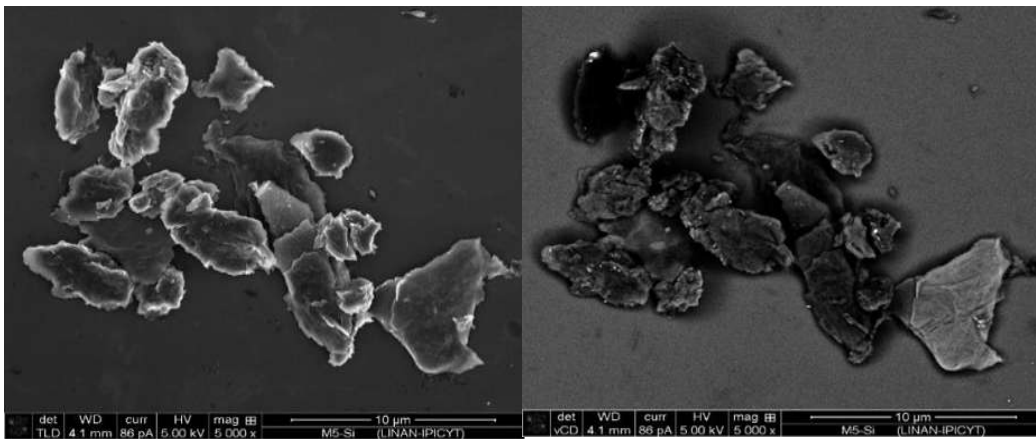


Figura 89 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 1 con 5,000X de magnificación.

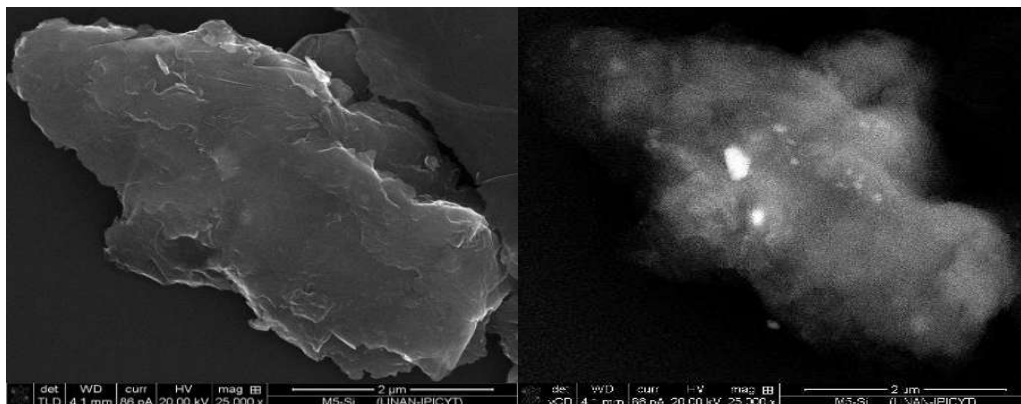


Figura 90 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 1 con 25,000X.

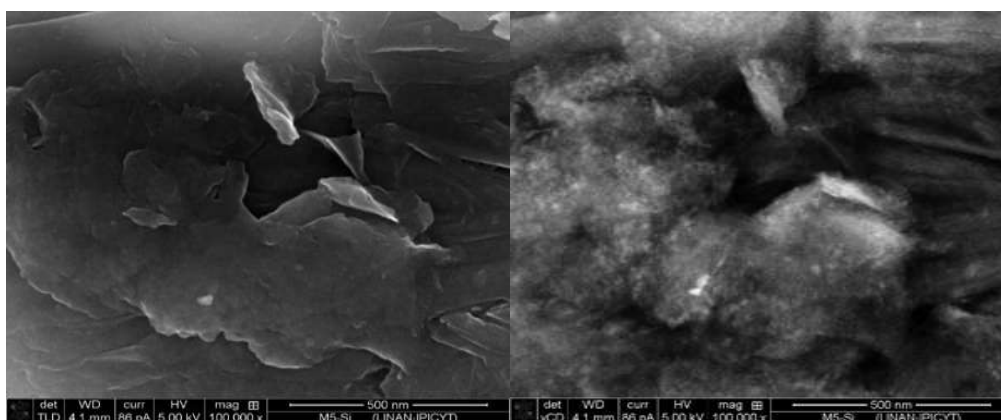


Figura 91 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 1 con 100,000X de magnificación.

B.3.2. Zona 2 de Catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf)

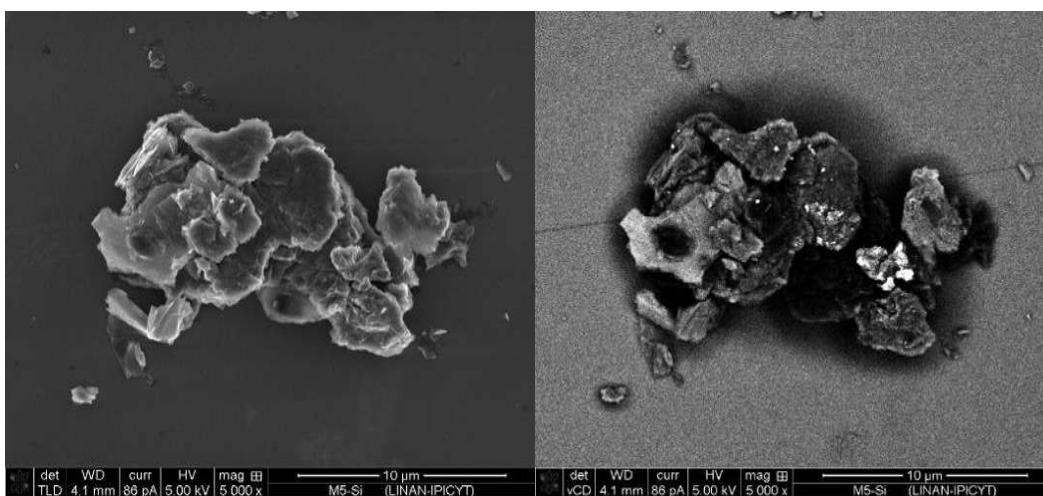


Figura 92 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 2 con 5,000X.

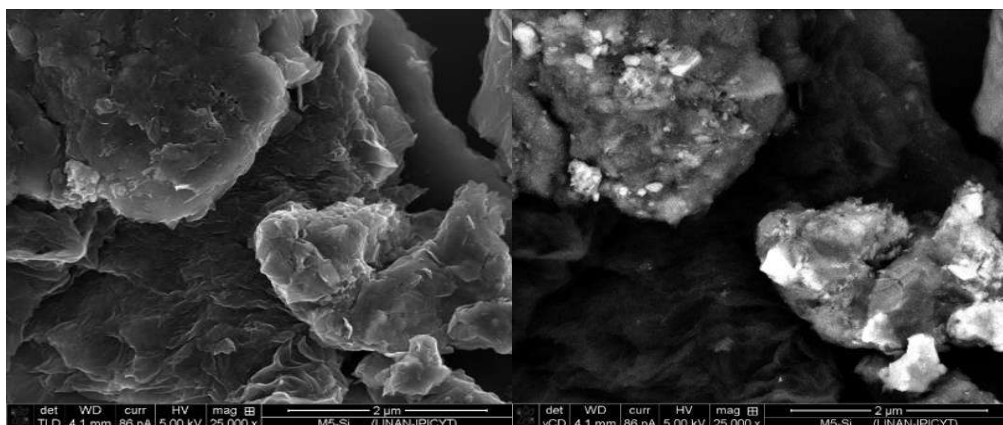


Figura 93 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 1 con 25,000X.

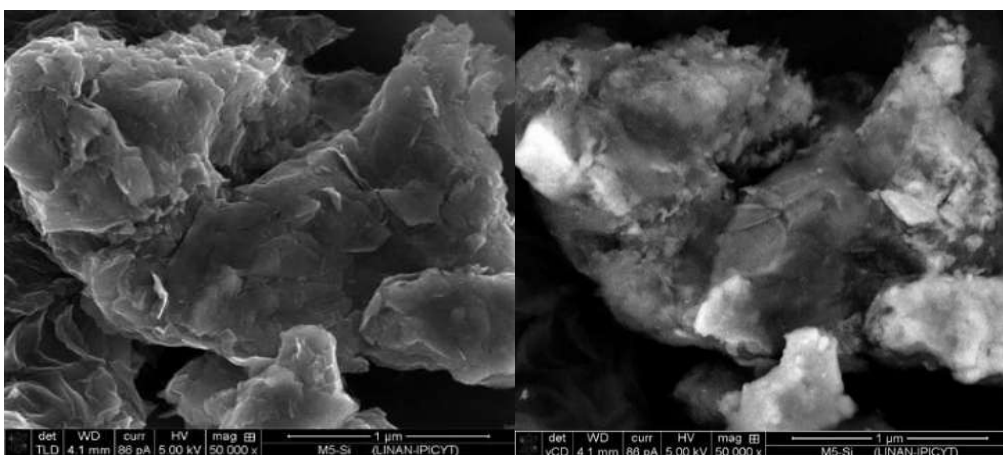


Figura 94 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 1 con 50,000X.

B.3.3. Zona 3 de Catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf)

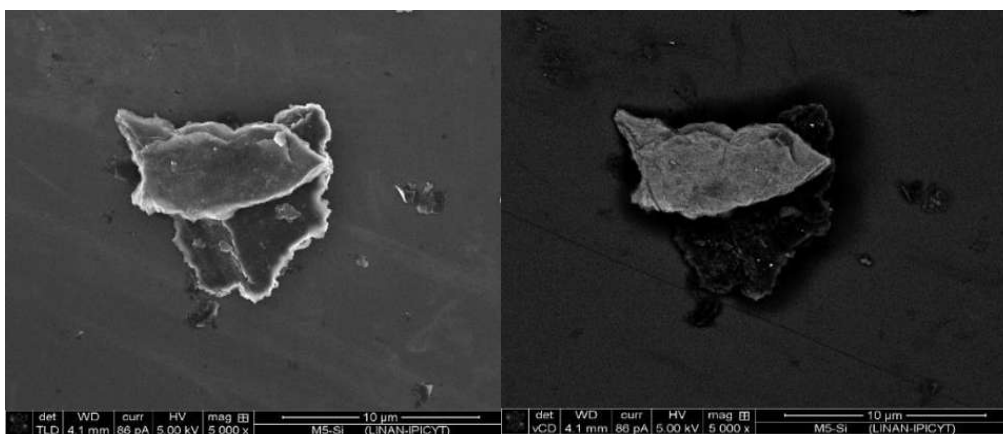


Figura 95 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 3 con 5,000X.

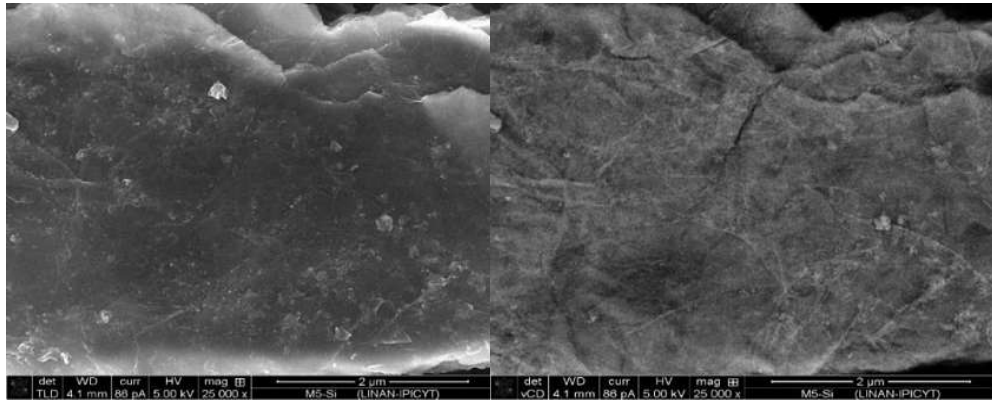


Figura 96 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 3 con 25000 de magnificación.

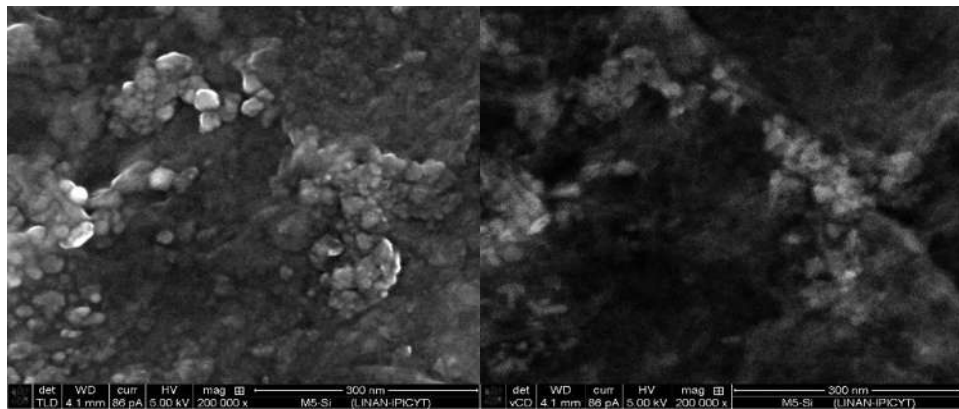


Figura 97 MEB de catalizador Co+MoW/G (Calc.+Sulf.) Zona 3 con 200,000X.

B.4 Catalizador Co+MoW/Al₂O₃ (Sulf.)

B.4.1. Zona 1 de Catalizador Co+MoW/ Al₂O₃ (Sulf.)

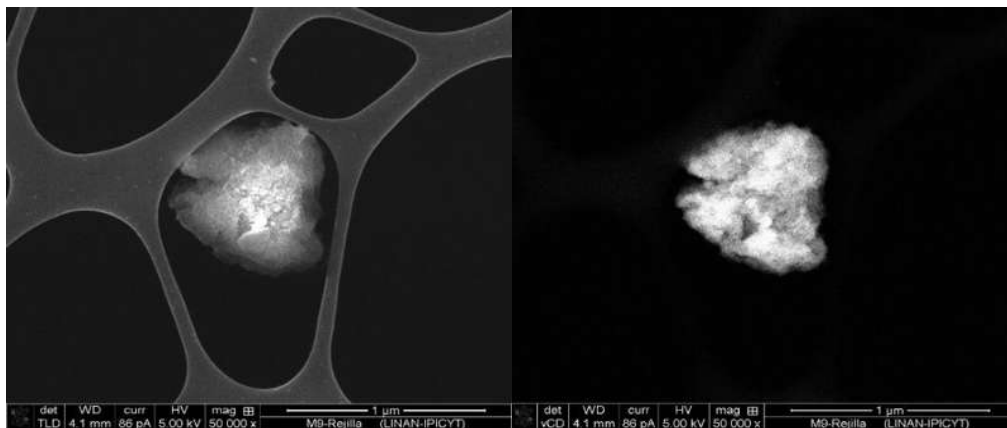


Figura 98 MEB de catalizador Co+MoW/Al₂O₃ (Sulf.) Zona 1 con 5,000X.

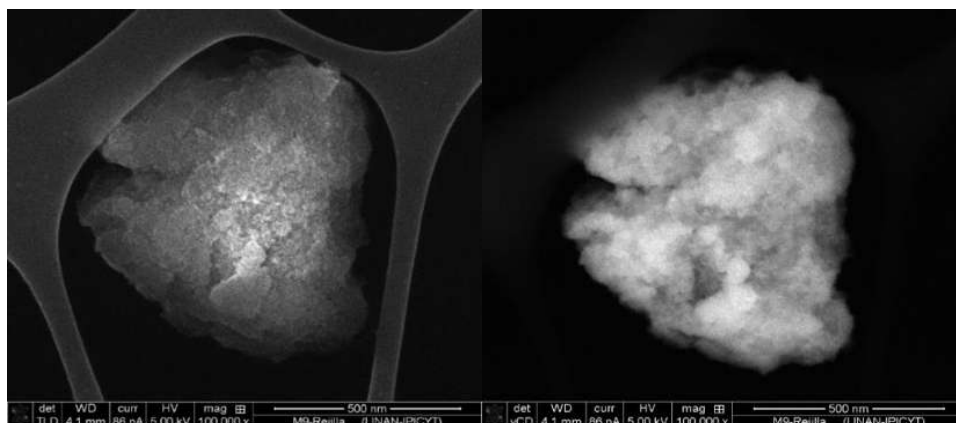


Figura 99 MEB de catalizador Co+MoW/Al₂O₃ (Sulf.) Zona 1 con 100,000X.

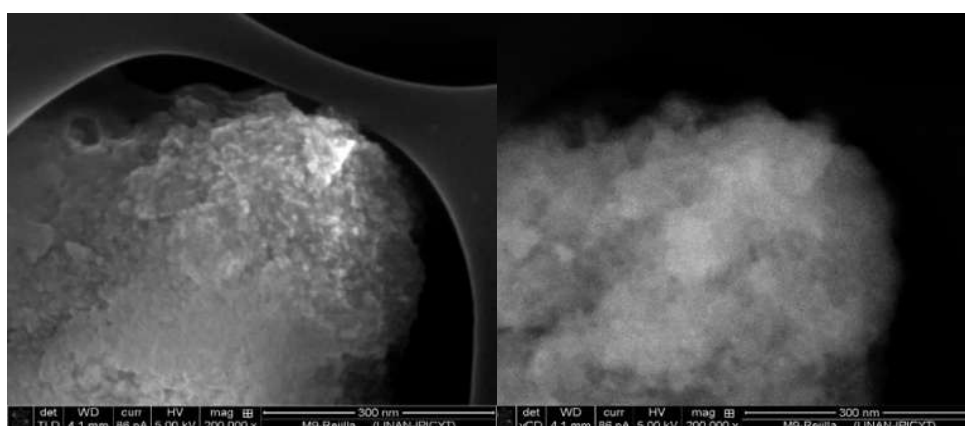


Figura 100 MEB de catalizador Co+MoW/Al₂O₃ (Sulf.) Zona 1 con 200,000X.

B.4.2. Zona 2 de Catalizador Co+MoW/ Al₂O₃ (Sulf.)

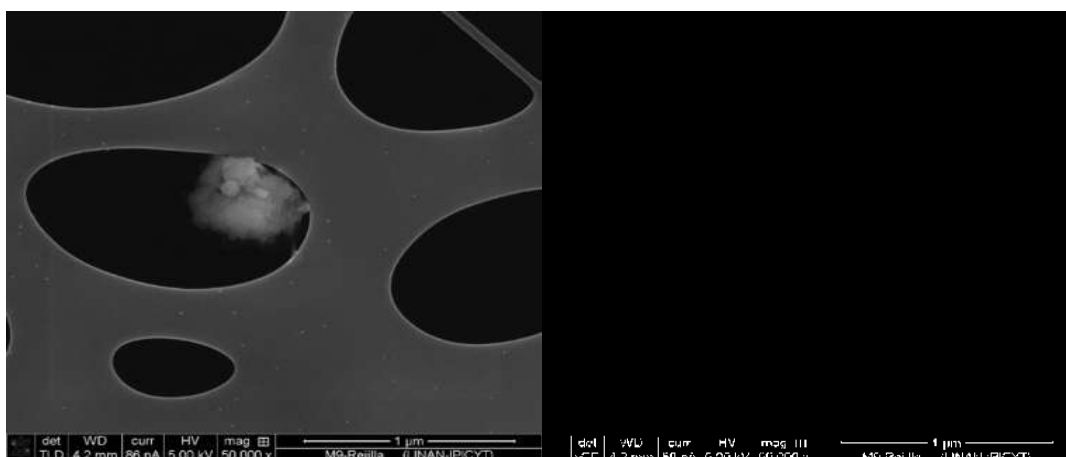


Figura 101 MEB de catalizador Co+MoW/Al₂O₃ (Sulf.) Zona 2 con 50,000X.

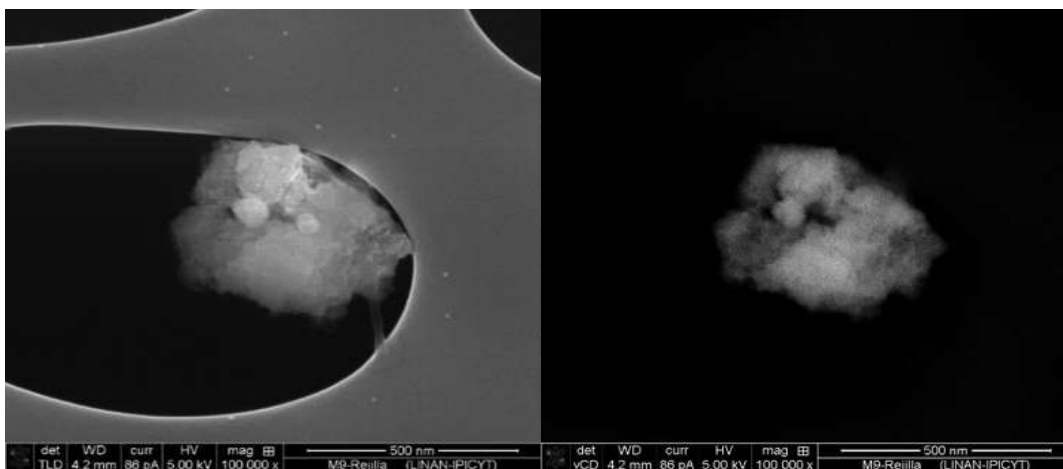


Figura 102 MEB de catalizador Co+MoW/ Al_2O_3 (Sulf.) Zona 2 con 100,000X.

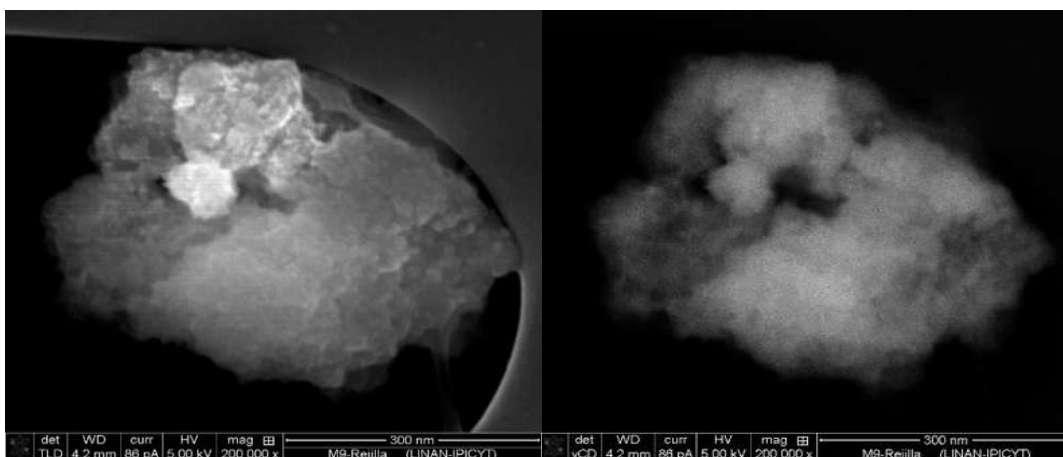


Figura 103 MEB de catalizador Co+MoW/ Al_2O_3 (Sulf.) Zona 2 con 200,000X

B.5 Catalizador Co+MoW/ Al_2O_3 (Calc.+Sulf.)

B.5.1. Zona 1 de Catalizador Co+MoW/ Al_2O_3 (Calc.+Sulf.)

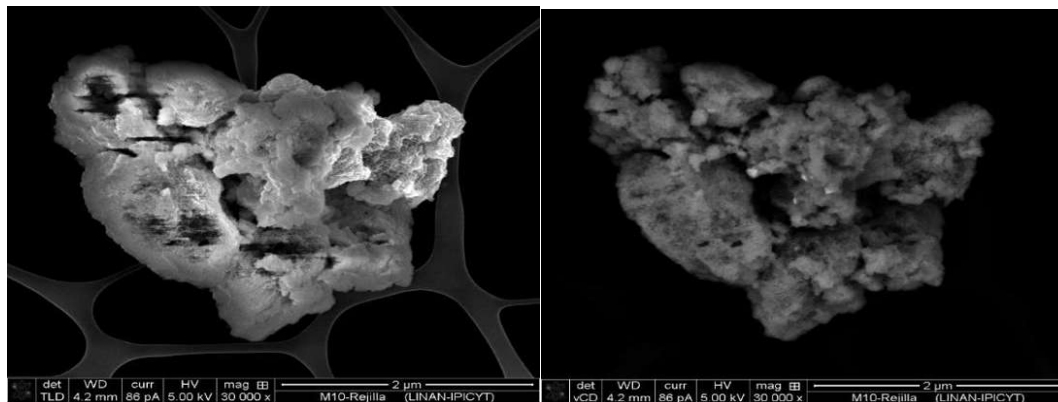


Figura 104 MEB de catalizador Co+MoW/ Al_2O_3 (Calc.+Sulf.) Zona 1 con 30,000X.

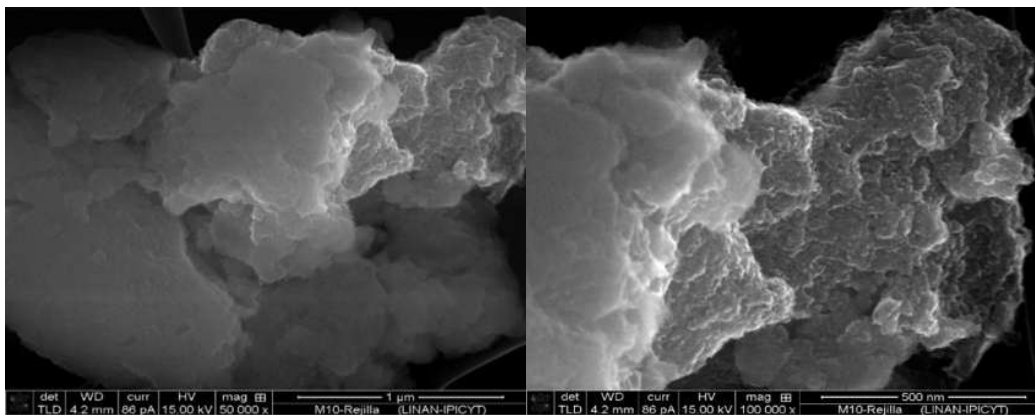


Figura 105 MEB de catalizador Co+MoW/Al₂O₃ (Calc.+Sulf.) Zona 1 con 50,000X.

B.5.2. Zona 2 de Catalizador Co+MoW/ Al₂O₃ (Calc.+Sulf.)

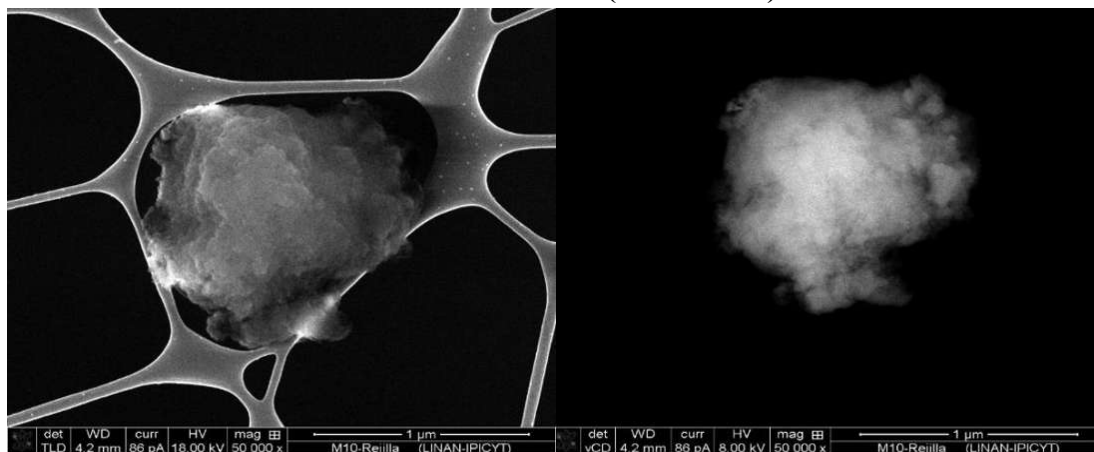


Figura 106 MEB de catalizador Co+MoW/Al₂O₃ (Calc.+Sulf.) Zona 2 con 50,000X.