



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

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



**CATALIZADORES DE FOSFURO DE RUTENIO/SBA-15 Y SU EVALUACIÓN
CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS) DEL 3-
METILTIOFENO (3MT)**

**TESIS PRESENTADA POR
M.C. YUNUEN IRERI GALINDO ORTEGA**

**a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad
de Ingeniería Química como requisito
para obtener el Grado de**

**DOCTORA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Director de Tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña
Codirector de tesis: Dr. Trino Armando Zepeda Partida
(CNyN, U.N.A.M)**

Morelia Michoacán, Diciembre de 2019.

RESUMEN

CATALIZADORES DE FOSFURO DE RUTENIO/SBA-15 Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS) DEL 3-METILTIOFENO (3MT)

Por:

Yunuen Ileri Galindo Ortega

Director de tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña

Codirector de tesis: Dr. Trino Armando Zepeda Partida

Los catalizadores utilizados en la actualidad no resuelven el problema de los requisitos ambientales con respecto a la composición de azufre en las corrientes de gasolina y diésel en México, a partir de esta problemática, se justifica la importancia de estudiar nuevos materiales que permitan obtener un mayor porcentaje de conversión en una reacción de hidrosulfuración. Actualmente, los sulfuros de metales de transición están muy estudiados y utilizados. Sin embargo, los fosfuros de metales de transición han comenzado a estudiarse recientemente, son particularmente activos para las reacciones de HDS y resistentes a los compuestos de azufre debido a la fuerte interacción entre el metal y el fósforo; adicionalmente, el rutenio como metal de transición presenta la ventaja de sus propiedades de transferencia de electrones, que es importante en las reacciones catalíticas, además la sílice mesoporosa hexagonal SBA-15 es un material de soporte con propiedades de textura y estabilidad térmica muy estudiado y utilizado también en este tipo de reacciones. Este proyecto presenta el estudio de la actividad catalítica del fosfuro de rutenio soportado en SBA-15 y la influencia de la relación molar de rutenio y fósforo en el catalizador. La fase activa se sintetiza a partir del método convencional de reducción de fosfato utilizando como precursores catalíticos el cloruro de rutenio (RuCl_3) y fosfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; el soporte catalítico SBA-15 se sintetiza por el método sol-gel. Los catalizadores se caracterizan por: difracción de rayos X (DRX), isothermas de adsorción-desorción de N_2 , microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopía de energía dispersiva (EDS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), desorción a temperatura programa de amoniaco (TPD- NH_3), desorción a temperatura programada de H_2 (TPD- H_2), quimisorción de CO, y se evalúan en la reacción de HDS del 3-metiltiofeno.

ABSTRACT

RUTHENIUM PHOSPHIDE/SBA-15 CATALYSTS AND THEIR CATALYTIC EVALUATION IN HYDRODESULFURIZATION (HDS) OF 3-METHYLTHIOPHENE (3MT) REACTION

By:

Yunuen Ileri Galindo Ortega

Research advisor: Dr. Rafael Huirache Acuña

Cosupervisor: Dr. Trino Armando Zepeda Partida

The catalysts used today do not solve the problem of environmental requirements with respect to the sulfur composition in gasoline and diesel fuels in Mexico, from this problematic, the importance of studying new materials that allow obtaining a greater percentage of conversion in a hydrodesulfurization reaction; currently, transition metal sulfides are very studied and used. However, transition metal phosphides have recently begun to be studied, they are particularly active for HDS reactions and resistant to sulfur compounds due to the strong interaction between metal and phosphorus, ruthenium as a transition metal presents the advantage of its electron transfer properties, which is important in catalytic reactions; in addition, hexagonal mesoporous silica SBA-15 is a support material with textural properties and thermal stability very studied and used also in this type of reactions. This project presents the study of the catalytic activity of ruthenium phosphide supported in SBA-15 and the influence of the molar ratio of ruthenium and phosphorus in the catalyst. The active phase is synthesized from the conventional method of phosphate reduction using as catalytic precursors ruthenium chloride (RuCl_3) and ammonium phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, the catalytic support SBA-15 is synthesized by the sol-gel method. The catalysts are characterized by: X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption isotherms, transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Temperature programmed desorption of ammonia (TPD of NH_3), Temperature programmed desorption (TPD- H_2), CO chemisorption, and were evaluated in the HDS reaction of 3-methylthiophene. *Palabras clave: fosfuros, hidrodeshulfurización, 3-metiltiofeno, actividad y selectividad, caracterización.*

ÍNDICE

RESUMEN	<i>i</i>
ABSTRACT	<i>ii</i>
ÍNDICE	<i>iii</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>v</i>
LISTA DE TABLAS	<i>vi</i>
NOMENCLATURA	<i>vi</i>
AGRADECIMIENTOS	<i>ix</i>
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes.....	2
1.2 Fosfuros metálicos.....	3
1.3 Justificación.....	4
1.4 Planteamiento del problema	4
1.5 Hipótesis.....	5
1.6 Objetivos	5
1.6.1 Objetivo general	5
1.6.2 Objetivos particulares	5
2. MARCO TEÓRICO	7
2.1 El petróleo	7
2.2 Destilación atmosférica.....	8
2.3 Procesos de Hidrotratamiento	10
2.4 Reacción de Hidrodesulfuración (HDS)	13
2.5 Catalizadores utilizados en HDS.....	14
2.6 Catalizadores másicos para HDS.....	16
2.7 Fosfuros metálicos como fase activa.....	17
2.8 Catalizadores soportados para HDS.....	17
2.9 Estructura de la sílice ordenada SBA-15	18
2.10 Síntesis de SBA-15 por el método Sol-Gel.....	18
3. METODOLOGÍA	21
3.1 Preparación del soporte de sílice mesoporosa SBA-15	21
3.2 Reducción de sales de fosfatos	22
3.3 Síntesis del fosfuro de rutenio	23

3.4 Caracterización de los catalizadores.....	24
3.4.1 Difracción de rayos X (DRX).....	24
3.4.2 Isotermas de adsorción de N ₂	24
3.4.3 Microscopía electrónica de transmisión y Espectroscopía de energía dispersiva	24
3.4.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	24
3.4.5 Desorción a Temperatura Programada (TPD) de NH ₃	25
3.4.6 Adsorción de CO.....	25
3.5 Evaluación de la actividad catalítica en la HDS: Reacción de HDS de 3-MT	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
4.1 Difracción de rayos X.....	27
4.2 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196°C	28
4.3 Microscopía electrónica de transmisión	30
4.4 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X	31
4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	31
4.6 Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD de NH ₃).....	33
4.7 Desorción a temperatura programada de H ₂ (TPD de H ₂)	33
4.8 Quimisorción de CO.....	35
4.9 Actividad catalítica.....	35
5. CONCLUSIONES.....	41
REFERENCIAS.....	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras de prisma triangular y tetradecaedral en fosfuro.....	4
Figura 2. Proceso de refinación del petróleo.....	10
Figura 3. Productos obtenidos de la destilación primaria.....	10
Figura 4. Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo.....	12
Figura 5. Ruta de hidrogenación para la HDS de 3MT.....	13
Figura 6. Ruta de desulfuración directa para la HDS de 3MT.....	14
Figura 7. Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición.....	15
Figura 8. Estructura del surfactante pluronic P-123.....	18
Figura 9. Fórmula estructural del tetraetilortosilicato (TEOS).....	19
Figura 10. Síntesis del soporte SBA-15.....	22
Figura 11. Rampa de temperatura para la formación del fosfuro de rutenio.....	23
Figura 12. Esquema de sistema de reacción: Reactor fase gas de flujo continuo.....	26
Figura 13. (a) DRX de bajo ángulo de materiales calcinados.....	27
Figura 13. (b) DRX de alto ángulo de materiales calcinados.....	27
Figura 14. (a) DRX de bajo ángulo de materiales reducidos.....	28
Figura 14. (b) DRX de ángulos mayores de materiales reducidos.....	28
Figura 15. (a) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	29
Figura 15. (b) Distribución de tamaño de poro.....	29
Figura 16. Micrografías de los catalizadores.....	30
Figura 17. Mapeo (EDS) del catalizador P/Ru-3.....	31
Figura 18. (a) Espectros de nivel de núcleo Ru 3p.....	32
Figura 18. (b) Espectros de nivel de núcleo P 2p.....	32
Figura 19. Perfiles de TPD-NH ₃ de los catalizadores de fosfuro de rutenio.....	33

Figura 20. Perfiles de TPD de H ₂ de los catalizadores de fosforo de rutenio.....	34
Figura 21. HDS de 3MT sobre fosforo de Ru y catalizador de referencia.....	35
Figura 22. Valores de energía de activación (E _a) calculados a partir de ecuación de Arrhenius para la HDS de 3MT.....	36
Figura 23. Trayectorias de reacción para la hidrodesulfuración de 3-metiltiofeno.....	37
Figura 24. Selectividad tomada al 20-25% de la conversión de 3-metiltiofeno sobre el fosforo de Ru seleccionado y el catalizador de referencia.....	38
Figura 25. (a) Relación 2MB/olefinas <i>versus</i> temperatura de reacción.....	39
Figura 25. (b) Relación isomerización/olefinas <i>versus</i> temperatura de reacción.....	39

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades texturales del soporte y los catalizadores.....	29
Tabla 2. Concentraciones atómicas de superficie (XPS) y valores de acidez y resultados de quimisorción de CO.....	32

NOMENCLATURA

1P	1-penteno
2M1B	2-metil-1-buteno
2M2B	2-metil-2-buteno
2MB	2-metil-buteno
2P	2-penteno
3M1B	3-metil-1-buteno
3MT	3-metiltiofeno
3MTHT	3-metil-tetrahidrotiofeno
4-EDBT	4-etil-dibenzotiofeno
BT	benzotiofeno

DBT	dibenzotiofeno
DDS	desulfuración directa
dp	diámetro de poro (nm)
DRX	difracción de rayos X
Ea	energía de activación
EDS	espectroscopía de energía de dispersión
FCC	fluid catalytic cracking
GC	cromatógrafo de gases
H ₂ -TPD	desorción de H ₂ a temperatura programada
HDA	hidrodesaromatización
HDM	hidrodesmetalización
HDN	hidrodesnitrogenación
HDO	hidrodesoxigenación
HDS	hidrodesulfuración
HDT	hidrotratamiento
HMS	sílice mesoporosa hexagonal
HYD	hidrogenación directa
IUPAC	unión internacional de química pura y aplicada
MCM-41	mobil composition of matter-41
MON	motor octane number
NH ₃ -TPD	desorción de NH ₃ a temperatura programada RON
RON	research octane number
SBA-15	santa barbara amorphous-15
SBA-16	santa barbara amorphous-16
S _{BET}	área superficial (m ² g ⁻¹)
SMT	sulfuros de metales de transición

TCD	detector de conductividad térmica
TEM	microscopía electrónica de transmisión
TEOS	tetraetilortosilicato
USY	ultra estable Y
VELH	velocidad espacial del líquido por hora
V _p	volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
XPS	espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rafael Huirache Acuña y el Dr. Trino Armando Zepeda Partida por su apoyo, paciencia e impecable asesoría y enseñanza que me brindaron siempre.

Al Dr. Rafael Maya Yescas y al Dr. José Ma. Ortega Ponce por sus valiosas observaciones y aportaciones para el desarrollo de este proyecto.

A todo el grupo de investigación del CNyN de la Universidad Nacional Autónoma de México (Ensenada, BC) a cargo del Dr. Trino A. Zepeda P., y al Dr. Enrique Rodríguez Castellón y la Dra. Antonia Infantes Molina de la Universidad de Málaga, así como a sus alumnos y a su grupo de investigación y caracterización del SCAI de la UMA, por su disposición y colaboración para el desarrollo de la parte experimental competente a este proyecto.

A mi familia y amigos que me motivaron y me dieron palabras de aliento.

A mis amigos de “estancias” (Alex, Mario, Sully, Judith, Alán, Luis, Joana, Augusto, Juana, Dolo, Carlos) por nuestras interminables pláticas, experiencias y la fortuna de conocerlos.

A la Coordinación General de Estudios de Posgrado de la UMSNH, a SENER-PEMEX mediante el proyecto 117373 y a CONACYT mediante el proyecto 182191 y proyectos CIC 2016-2019.

1. INTRODUCCIÓN

El petróleo, después del agua, es el líquido natural más importante en nuestro planeta, ya que hoy en día no existe otra fuente energética de la que dependa tanto la humanidad. Es bien conocido que a partir de la refinación del petróleo se obtienen combustibles para transporte y generación de calor y energía eléctrica. Recientemente, se ha reglamentado que el contenido de azufre en diésel disminuya a menos de 15 ppm (ultra bajo azufre) y 30 ppm para gasolinas. Aunque los niveles de azufre impuestos son benéficos desde el punto de vista ambiental, el lograrlos representa un reto debido a que cada vez se utiliza un mayor porcentaje de crudos pesados, ricos en azufre, en la elaboración de estos combustibles.

Por su naturaleza los crudos pesados contienen mayor número de “impurezas”; entre las impurezas principales se encuentran diferentes compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno (N_2) y azufre (S), los cuales hacen más difícil la refinación del petróleo, provocan envenenamiento y desactivación de los catalizadores, corrosión en equipos, y si van en combustibles al realizarse la reacción de combustión se convierten en gases contaminantes (NO_x , SO_x). Actualmente la calidad del aire está directamente relacionada con la calidad de los combustibles, lo anterior justifica las exigencias en las regulaciones ambientales impuestas para los combustibles.

La producción de combustibles de ultra bajo azufre es un problema técnico-científico complicado, ya que el grado de desulfuración de la corriente que se va a procesar y el comportamiento del catalizador se ven influenciados no solamente por los parámetros de operación y la formulación del mismo, sino también por la calidad de la alimentación y la reactividad de los compuestos presentes en la carga. El renovado interés en el campo de investigación de gasolinas y diésel con ultra bajo azufre es manejado como una necesidad para adquirir entendimiento de los diferentes factores que influyen, principalmente, en la desulfuración de gasolinas y diésel con dichas características; y también para encontrar un proceso de producción de gasolinas y diésel con ultra bajo nivel de azufre comercializable desde el punto de vista de costo- beneficio.

Es importante entonces, revisar los avances recientes en la producción de gasolinas y diésel con ultra bajo nivel de azufre, desde los puntos de vista, científico y aplicado. Los fundamentos clave y los factores que influyen en la remoción de los compuestos de azufre menos reactivos de las corrientes de gasolinas y diésel, han sido estudiadas a detalle. A pesar de que los catalizadores de hidrosulfuración (HDS) han mejorado considerablemente gracias a años de investigación, la solución al problema de obtener ultra bajo azufre, utilizando las cargas de menor calidad, requiere de conocimientos más profundos y precisos de la estructura de los sitios activos del catalizador, y de la relación entre la actividad catalítica y las propiedades fisicoquímicas del material (Stanislaus y col., 2010).

Los catalizadores utilizados actualmente basados en sulfuros de molibdeno, promovidos con Co o Ni, soportados en alúmina, no resuelven el problema de los requerimientos ambientales respecto a la composición de azufre en las corrientes de gasolina y diésel. Durante los últimos 50 años, sólo pequeños incrementos en la actividad han caracterizado al desarrollo de nuevos catalizadores para hidrotratamiento (HDT), principalmente optimizando la estructura de la “fase activa” y las propiedades del soporte de alúmina (Plantenga y col., 2001); sin embargo, la composición no ha cambiado sustancialmente (Whitehurst y col., 1998).

Por tal motivo es necesario el estudio de nuevas fases activas y materiales que pueden ser utilizados como soportes catalíticos, con ello se permitirá el desarrollo de una nueva generación de catalizadores con alta actividad para la reacción de HDS.

Respecto a fases activas diferentes de las convencionales (sulfuros de metales de transición), (Oyama y col., 2009) presentaron un resumen de las propiedades y características que muestran los fosfuros de metales de transición. De acuerdo con el estudio de los materiales mencionados, los fosfuros de rutenio son particularmente activos para reacciones de HDS y resistentes a compuestos de azufre y nitrógeno, debido a la una fuerte interacción entre el metal y el fósforo. La elección del Rutenio como metal de transición para formar la fase activa está relacionada con sus propiedades de transferencia de electrones la cual es importante en reacciones catalíticas, además de un material de soporte con propiedades texturales y de estabilidad térmica adecuadas para tal fin como es el caso de la sílice hexagonal mesoporosa (SBA-15).

Motivados por lo anterior, en el presente proyecto se realizó el estudio de fosfuros de Rutenio como fase activa, y el uso de sílice mesoporosa SBA-15 como soporte catalítico; teniendo como reacción de prueba la hidrodesulfuración catalítica de 3-Metiltiofeno (3MT).

1.1. Antecedentes

En años recientes, se ha explorado el diseño de nuevos catalizadores para los procesos de HDS profunda, basados en la síntesis y aplicación de materiales mesoporosos a base de sílice (puros o modificados superficialmente con titanio, aluminio o zirconio) como soportes catalíticos (Song y col., 1999; Song y col., 1999; Turaga y col., 2001). El procedimiento de diseño aprovecha las altas áreas superficiales específicas que presentan este tipo de materiales, para lograr mayor actividad por unidad de masa, mesoporos uniformes para facilitar la difusión de compuestos policíclicos de azufre, y control en la acidez superficial para facilitar la dispersión metálica.

La sílice hexagonal mesoporosa (HMS) pura o modificada con Ti, Al y Zr (Chiranjeevi y col., 2002; Chiranjeevi y col., 2001; Halachev y col., 1998; Halachev y col., 1999; Kostova y col., 2001; Pawelec y col., 2004), ha atraído gran atención como posible soporte. La HMS exhibe ventajas en comparación con la MCM-41, debido a que presenta espesor de pared más grueso, poros más cortos

con morfología “wormhole” y mayor mesoporosidad textural (Tanev y col., 1994; Tanev y col., 1995; Zhang y col., 1996; Yang y col., 1997; Tuel y col., 1999). Estas características de la HMS han permitido preparar mejores catalizadores de HDS en comparación con los catalizadores de HDS soportados en alúmina (Halachev y col., 1998; Halachev y col., 1999).

Zhang y col. en 1998 reportaron la síntesis de dos nuevas sílices mesoporosas ordenadas, llamadas SBA-15 y SBA-16 (abreviaturas de Santa Bárbara Amorphous 15 y 16). Ambas son sílices mesoporosas, con diámetros de poro entre 5 y 30 nm, los cuales son más grandes que los de la HMS y de la MCM-41. Además, la SBA-15 y la SBA-16 poseen espesores de pared mayores y, en consecuencia, mejor estabilidad hidrotérmica que la HMS y MCM-41 (Zhao y col., 1998; Zhao y col., 1998; Van Der Voort y col., 2002). Estas cualidades texturales de la SBA-15 y de la SBA-16 han permitido preparar mejores catalizadores de HDS (Vradman y col., 2003; Murali Dhar y col., 2005; Zepeda y col., 2005; Zepeda y col., 2006).

La SBA-15 es la segunda estructura más importante 2D de sílica hexagonal. Es un material mesoporoso que posee ordenamiento hexagonal de canales tubulares (Taguchi y Schuth, 2005). Este arreglo puede ser controlado por las condiciones de síntesis y factores como el tipo de copolímero usado en la obtención de SBA-15. Sus mesoporos ordenados facilitan la difusión en toda la estructura, lo cual representa una ventaja para procesos catalíticos. Esta estructura se caracteriza por exhibir áreas superficiales específicas altas, de 600 m²/g a 1000 m²/g, y estabilidad hidrotérmica elevada en comparación con otras estructuras (Shah y col., 2007); lo que la hace una estructura ideal para ser usada como soporte de catalizadores, en el contexto de la problemática abordada en el presente proyecto.

1.2. Fosfuros metálicos

Otros compuestos de interés son los fosfuros de metales no soportados, esto por su alta actividad para la hidrosulfuración e hidrogenación de destilados de petróleo. Se ha mostrado que los fosfuros MoP y WP presentan actividad moderada, y el Ni₂P alta actividad. En general, el orden de actividad de los fosfuros estudiados es: Fe₂P < CoP < MoP < WP < Ni₂P para las reacciones de HDS de dibenzotiofeno y HDN (hidrogenación) de quinolina (Stanislaus y col., 2010).

En general, es sabido que el fósforo (P) reacciona con la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Los compuestos que son de interés para este trabajo, los fosfuros, combinan las propiedades de las cerámicas y los metales, son buenos conductores del calor y la electricidad, rígidos y duros, y mantienen propiedades electrónicas y magnéticas similares a la de los metales. Sus estructuras cristalinas están basadas en prismas triangulares y tetraedros (Figura 1) y no forman capas como los sulfuros.

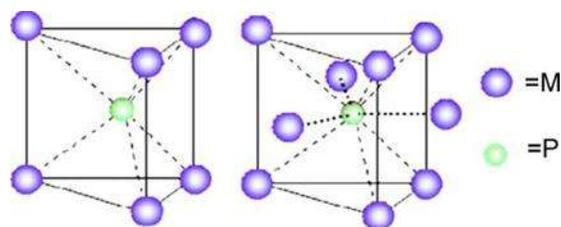


Figura 1. Estructuras de prisma triangular y tetradecaedro en fosfuros.

Para las reacciones de HDS y HDN, el Ni_2P muestra gran actividad, mayor que la de sulfuros promovidos. Respecto a la ruta de reacción para la HDS, el Ni_2P conduce a la ruta de hidrogenación, los sitios activos para hidrogenación en Ni_2P tienen una geometría piramidal cuadrada, mientras que para la hidrodeshidrosulfuración directa es tetraédrica. Independientemente de la ruta de reacción el Ni_2P , como fosforo de metal de transición resulta ser un catalizador prometedor para la HDS profunda en presencia de nitrógeno y compuestos aromáticos.

Otros estudios han reportado el uso de fosfuros de níquel y molibdeno soportados en distintos materiales ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$, MoP/SiO_2 , $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$, $\text{RuP}/\text{MCM-41}$, $\text{Ru}_2\text{P}/\text{MCM-41}$) (Oyama y col., 2009). Con estos estudios, se abre la posibilidad de estudiar el uso de fosfuros de rutenio soportados en sílice hexagonal mesoporosa SBA-15 y su posible utilización como catalizadores en reacciones de HDS.

1.3. Justificación

En la actualidad, la normatividad ambiental exige la producción de combustibles con baja concentración de azufre y con un bajo impacto ambiental. Por ello, surgió para la industria petrolera como una de sus necesidades el desarrollo de catalizadores para los procesos de hidrot ratamiento, uno de gran importancia es la hidrodeshidrosulfuración (HDS) de la gasolina, derivado de la primera destilación del crudo de petróleo, que por restricción ambiental, de acuerdo a la NOM 086 debe de ser de bajo contenido de azufre, esto es con una concentración por debajo de 30 ppm.

Los conocimientos que se generen en estos estudios ayudarán a la generación de bases científicas para la preparación de mejores catalizadores para HDS, permitiendo el procesamiento de cortes más pesados del petróleo, mejorando así la calidad de los combustibles a través de la disminución del contenido de azufre y la aproximación a los límites de concentración establecidos por la reglamentación ambiental.

1.4. Planteamiento del problema

A fin de cumplir con la normatividad establecida para contenido de azufre en combustibles, se requieren nuevos catalizadores que sean capaces de disminuir el nivel de azufre por debajo a las 30 ppm para gasolinas y 15 ppm para diésel. Para ello, siendo los fosfuros metálicos compuestos estudiados recientemente por su potencial catalítico, debido a su estructura molecular y su

combinación de propiedades fisicoquímicas del fósforo y el metal, y la sílica mesoporosa SBA-15 un material con características destacadas utilizado como soporte catalítico, se realizó la síntesis y caracterización de catalizadores con fase activa de fosforo de rutenio, soportados en sílice mesoporosa SBA-15. Se espera que estos nuevos catalizadores exhiban mayor actividad catalítica en las reacciones de HDS de compuestos azufrados y HDN de nitrogenados, a condiciones de operación menos severas que las utilizadas con catalizadores de sulfuros de molibdeno promovidos con níquel o cobalto.

1.5. Hipótesis

Aprovechando la alta actividad del rutenio y las propiedades de los fosfuros metálicos en reacciones de hidrodesulfuración, así como las ventajas difusionales de la SBA-15 utilizada como soporte, los catalizadores de fosfuros de rutenio/SBA-15 exhibirán valores superiores y/o comparables de conversión de azufre a sulfuro de hidrógeno a partir de compuestos sulfurados, en particular 3-metil tiofeno, y mejores propiedades fisicoquímicas respecto a los catalizadores de sulfuros que se utilizan actualmente, a condiciones de operación menos severas.

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo general

Sintetizar catalizadores de fosfuros de rutenio soportados en SBA-15 con propiedades fisicoquímicas y actividad catalítica adecuadas para la reacción de HDS de 3-metiltiofeno a condiciones de operación moderadas.

1.6.2. Objetivos particulares

- Encontrar las condiciones adecuadas para síntesis del soporte catalítico SBA-15 para obtener área superficial relativa elevada.
- Encontrar las condiciones adecuadas de síntesis para la formación de la fase activa (fosforo de rutenio) sobre la superficie del soporte (SBA-15).
- Caracterizar el material obtenido mediante las técnicas: isothermas de adsorción de N₂, DRX, TEM, XPS, TPD de NH₃ y adsorción de CO, con la finalidad de obtener información de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de RuP y Ru₂P soportados en SBA-15.
- Evaluar las propiedades catalíticas de los materiales obtenidos en la reacción de HDS de 3-metiltiofeno.

2. MARCO TEÓRICO

2.1.El petróleo

De manera general, el petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, en donde la mayor parte de estos compuestos corresponden a hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrógeno; además de heterocompuestos que contienen átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno; así como algunos metales como níquel y vanadio. El petróleo sin refinar, un líquido viscoso de color café oscuro se conoce como petróleo crudo. La composición de los crudos varía dependiendo del origen. El azufre es generalmente el heteroátomo más abundante, y de acuerdo con la bibliografía, la concentración de azufre es más alta en los crudos de Medio Oriente en donde existe el 50% de los depósitos existentes en el mundo (Kabe y col., 1999).

En nuestro país, el crudo extraído para exportación es clasificado en tres tipos (Rana y col., 2004):

- Crudo Olmeca. Se clasifica como superligero, con densidad de 39.3° API y 0.8 % en peso de azufre.
- Crudo Istmo. Se clasifica como ligero, con densidad de 33.6° API y con contenido de azufre de 1.3 % en peso.
- Crudo Maya. Este tipo de crudo está situado en los crudos pesados, con densidad de 22° API y con contenido de azufre de aproximadamente 3.3 % en peso.
- Crudo Altamira. Es un crudo pesado, con una gravedad de 15.0° a 16.5° API y un contenido de azufre en el rango de 5.5% a 6.0% en peso.

El crudo maya representa más del 50 % de la producción total de crudo en México (López-Salinas y col., 2005), se caracteriza por su alta viscosidad y contenido de azufre, metales, asfaltenos y bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación. Actualmente, las refinerías de México operan con mezclas de crudo (55-60% istmo y 45-40% Maya).

El petróleo crudo tal como es obtenido a partir de la tierra es un material con valor económico relativamente bajo, ya que, en su estado natural éste raramente es usado de forma directa. Sin embargo, puede ser refinado y adicionalmente procesado en cualquier número de productos cuyo valor agregado es muchas veces mayor que el petróleo original.

Si bien es cierto, hoy por hoy las industrias dedicadas a la refinación de crudos atraviesan una situación complicada en referencia a la escasez de crudos prototipo o convencionales, las grandes petroleras se ven obligadas a experimentar, trabajar y procesar crudos de tipo pesado con el único fin de dar abasto con la demanda mundial de combustibles para el transporte y demás actividades diarias que requieren de productos derivados y procesados a partir del crudo. De aquí la importancia

de las refinerías de petróleo, la función de una refinería es transformar el petróleo en productos derivados que satisfagan las necesidades de la sociedad, es un centro de trabajo donde el petróleo crudo se transforma en sus derivados. La industria de refinación de petróleo encierra una serie de procesos físicos y químicos a los que se somete el petróleo crudo para obtener de él por destilación y transformación química, los diversos hidrocarburos o las familias de hidrocarburos. Esta transformación se logra mediante los procesos de: destilación atmosférica, destilación al vacío, hidrodesulfuración, desintegración térmica, desintegración catalítica, alquilación y reformación catalítica entre otros.

2.2. Destilación atmosférica

Consiste en la separación de la mezcla de hidrocarburos líquidos en componentes más específicos, mediante la aplicación de calor hasta lograr vaporizar cada componente, aprovechando que cada uno de ellos posee diferente punto de ebullición.

Una vez el petróleo ha pasado a través del desalador y ha sido despojado de la mayor parte de agua, sales inorgánicas e impurezas que contiene; éste es conducido a la columna de preflash, para retirar los compuestos volátiles presentes antes de que la mezcla de crudo entre al horno. Los componentes volátiles retirados en la unidad de pre-flash son conducidos a la corriente de salida del horno o son introducidos directamente a la torre de destilación atmosférica. La mezcla líquida que sale de la torre de pre-flash es conducida al horno donde se le proporciona calor, lo cual provoca una vaporización parcial del petróleo. En estas condiciones, el petróleo es conducido a la primera columna de destilación la cual opera a presión atmosférica y es comúnmente llamada torre atmosférica.

Sin embargo, el calor suministrado en el horno no es suficiente para lograr la vaporización completa de la mayor parte de los compuestos del petróleo. Es por esto que usualmente las torres de destilación atmosférica cuentan con un rehervidor, aunque actualmente se está implementando el uso de vapor sobrecalentado el cual es alimentado por el fondo de la torre.

Dentro de la torre atmosférica, el petróleo es separado en diferentes fracciones algunas de las cuales son comercializadas directamente y otras son sometidas a otros procesos dentro de la refinería. El producto de fondo de la torre atmosférica, el cual consiste básicamente en hidrocarburos de cadena larga, es conducido a la torre de destilación al vacío. En esta torre se separan otras fracciones de petróleo, aprovechando el hecho de que al disminuir la presión disminuye también el punto de ebullición de los líquidos, que de otra forma no se podrían haber separado debido a que si se le suministra demasiado calor para intentar vaporizarlas, éstas pueden descomponerse.

Una torre atmosférica es un equipo donde se realiza un proceso de separación, que tiene como fin el fraccionamiento de los distintos constituyentes del crudo gracias a los efectos de la temperatura, sin el surgimiento de nuevos productos. En primera instancia, el crudo proveniente del horno ingresa

por la parte inferior de la columna fraccionadora, la cual se caracteriza por ser una torre que generalmente supera los 50 metros de altura y en su interior presenta a diferentes alturas bandejas o platos que promueven la separación dependiendo de los diferentes puntos de ebullición de los componentes del crudo, de tal manera que provocan la condensación de los vapores más pesados y la evaporación de los líquidos más livianos. La destilación atmosférica, también conocida como destilación primaria o “topping” se realiza a presión atmosférica y a no más de 450° C. En la parte superior de la torre se obtienen gases etano, propano y butano, mientras que debajo se logran fracciones con punto de ebullición más elevado, como nafta, queroseno y gasóleo liviano. En el fondo queda una fracción más pesada, llamada residuo, a la que si se pretende extraer aún más destilados, como naftas y gasóleo pesado, hay que someterla a presión de vacío, y por último se somete a coquización, donde se aumenta la temperatura del proceso, generando craqueo térmico o ruptura de moléculas (Instituto Argentino de la Energía, 2008).

Algunos de los combustibles de las unidades de destilación atmosféricas se comercializan directamente ya que tienen la calidad de combustibles para despacho, siendo de gran contribución económica, pero la ventaja económica más importante, es que se obtienen cortes de hidrocarburos que son carga de unidades de conversión, que las transforman en productos valiosos y de fácil comercialización.

De la destilación atmosférica se obtienen los siguientes productos finales y cargas a otros procesos:

- Nafta liviana, se envía como carga a isomerización donde se mejora el RON (Research Octane Number). Este número representa, de manera aproximada, el comportamiento en ciudad, bajo régimen con numerosas aceleraciones). También se mejora el MON (Motor Octane Number), llamado también “Octanaje probado en motor estático”. Intenta reproducir la situación en carretera, alto régimen y conducción regular.
- Nafta pesada, se envía como carga a hidrot ratamiento de naftas y reforming, donde se mejoran el RON y el MON.
- Kerosene, se envía a tanque de despacho.
- Gas Oil liviano, se envía a tanque de despacho.
- Gas Oil pesado, se envía como carga a hydrocracking, convirtiéndolo en Gas Oil y JP o a las unidades de cracking catalítico en lecho fluidizado.

azufre, nitrógeno y metales pesados; presentes en mayor proporción en los crudos pesados y cuyos elementos u óxidos son definidos como tóxicos en términos ambientales.

Los procesos de HDT se pueden subdividir en hidrodesaromatización (HDA), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesulfuración (HDS) dependiendo de los compuestos a saturar o elementos a remover. En la actualidad las regulaciones ambientales a nivel mundial, haciendo que los objetivos principales de la industria petrolera en los procesos de HDS sean: la modernización y expansión de las unidades existentes, mejorar la calidad de crudo alimentado, moderar las condiciones de operación, temperatura – presión, y el desarrollo de catalizadores más resistentes a los efectos desactivantes.

Uno de los mayores retos del HDT de diésel, gasolinas y otros derivados del petróleo, es la optimización de las condiciones de proceso. Así como de los sistemas catalíticos empleados, con el fin de remover los compuestos refractarios que contengan azufre y nitrógeno y adicionalmente el contenido de aromáticos.

La reacción de HDT es exotérmica e irreversible, bajo las condiciones típicas de proceso. Actualmente la información termodinámica disponible de compuestos presentes en fracciones pesadas es muy limitada, sin embargo existe información para la HDS de compuestos sulfurados. En los compuestos pertenecientes al grupo tiofeno, la reactividad se incrementa con la disminución del número de anillos, siempre y cuando estos no sean cuatro o más, en cuyo caso la reactividad de los compuestos se incrementa, con el aumento en el número de anillos aromáticos presentes.

En general las variables de proceso en la reacción de HDT, y por tanto en HDS, son la temperatura, presión, presión parcial de H_2 , relación H_2 /carga, y velocidad espacial del líquido por hora (VELH). Estudios cinéticos han demostrado que la velocidad de reacción de la HDS, aumenta con la reducción del contenido de azufre, el aumento de la temperatura, el aumento de la presión parcial de H_2 , y velocidades espaciales bajas. Los valores de estas variables, dependen de la calidad del crudo alimentado y las especificaciones de los productos, por ejemplo para fracciones livianas de petróleo como las naftas, generalmente se manejan temperaturas entre 260 °C y 343 °C, y presiones entre 14 bar y 34 bar, mientras que para fracciones más pesadas, los intervalos de temperatura y la presión se encuentran entre 343 °C a 427 °C y 69 bar hasta 138 bar respectivamente.

En el petróleo, los compuestos que contienen azufre son clasificados generalmente en dos tipos:

- No-heterocíclicos: tioles (mercaptanos, RSH), sulfuros (RSR) y disulfuros (RSSR).
- Heterocíclicos: compuestos que contienen varios tiofenos (uno o varios anillos), y en ocasiones con sustituyentes de tipo alquil o aril.

Los compuestos nitrogenados son divididos también en dos tipos:

- No heterocíclicos: compuestos derivados de la anilina.
- Heterocíclicos: compuestos como la piridina, quinolinas, acridinas, que están presentes en cantidades mayores y a la vez son más difíciles de tratar.

Algunos ejemplos de los compuestos que contienen nitrógeno, oxígeno y azufre se presentan en la Figura 4.

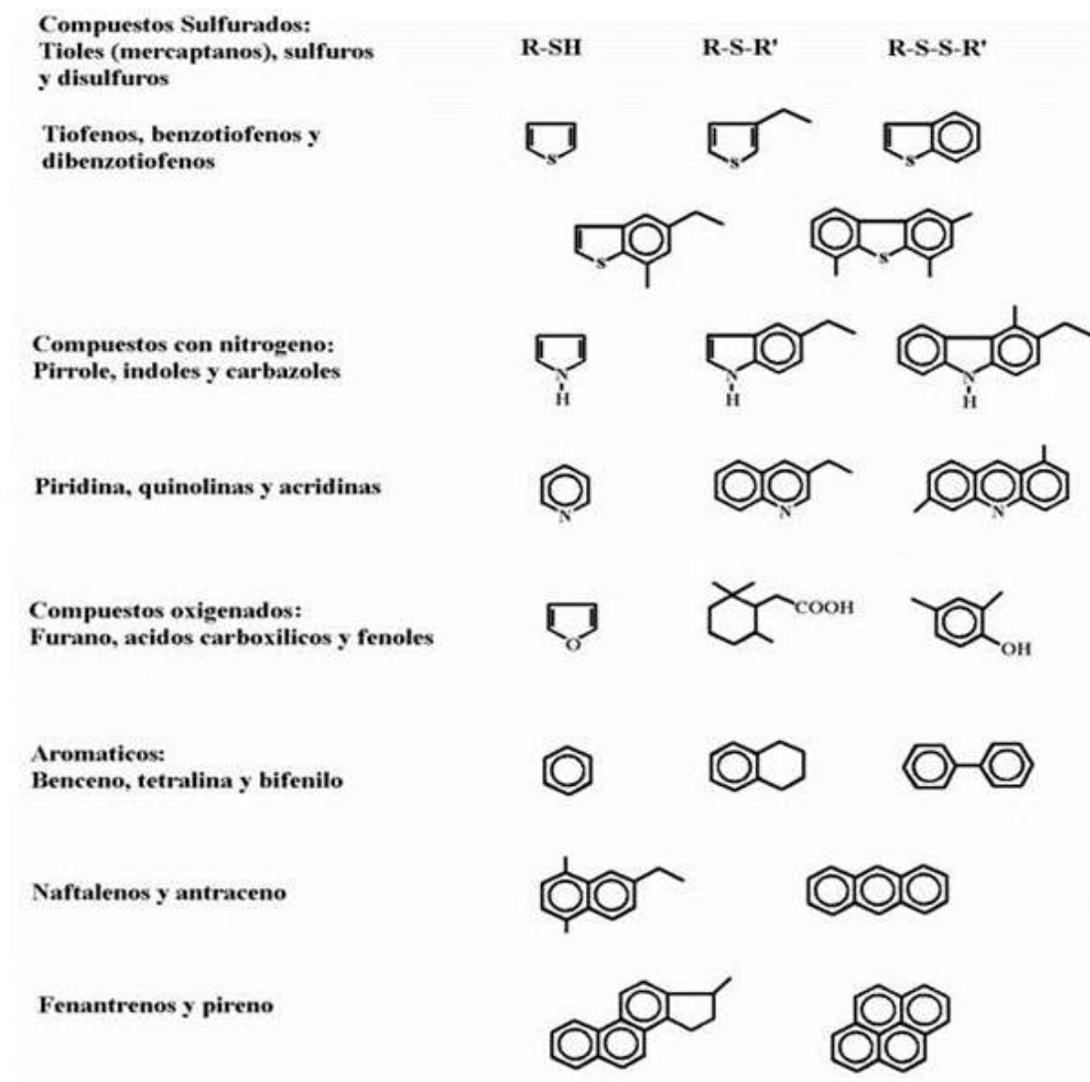


Figura 4. Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo.

La dificultad de las reacciones que comprende el HDT está relacionada con el carácter refractario de las moléculas presentes. Las moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas. La reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si R es un grupo alifático o aromático (Schulz y col., 1999).

2.4. Reacción de Hidrodesulfuración (HDS)

El principio en el que se basa la HDS, es que los enlaces C-C y C-H son más estables que los enlaces C-S, por lo tanto los primeros son atacados más rápidamente por el hidrógeno. Para tener una idea del proceso de hidrodesulfurización, se ha llevado a cabo la HDS de compuestos modelo que sean representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo, el tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno y el 4, 6-dimetildibenzotiofeno (Pecoraro y Chianelli, 1981; Ishihara y col., 1993; Michaud y col. 1998; Meille y col., 1999; Alonso y col., 2002). Es importante mencionar que la reactividad de los compuestos puede cambiar dependiendo de las condiciones de reacción, la complejidad de la molécula y el tipo de catalizador utilizado (Kabe y col., 1999).

Se plantean dos posibles rutas de reacción para la HDS de 3-metil tiofeno:

La ruta de hidrogenación (HYD), consiste en la saturación de los dobles enlaces y la remoción del azufre presente en la molécula (Figura 5). La segunda ruta es la hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS), el cual consiste en el desplazamiento del azufre por el hidrógeno, sin la saturación de los dobles enlaces presentes en la molécula (Figura 6).

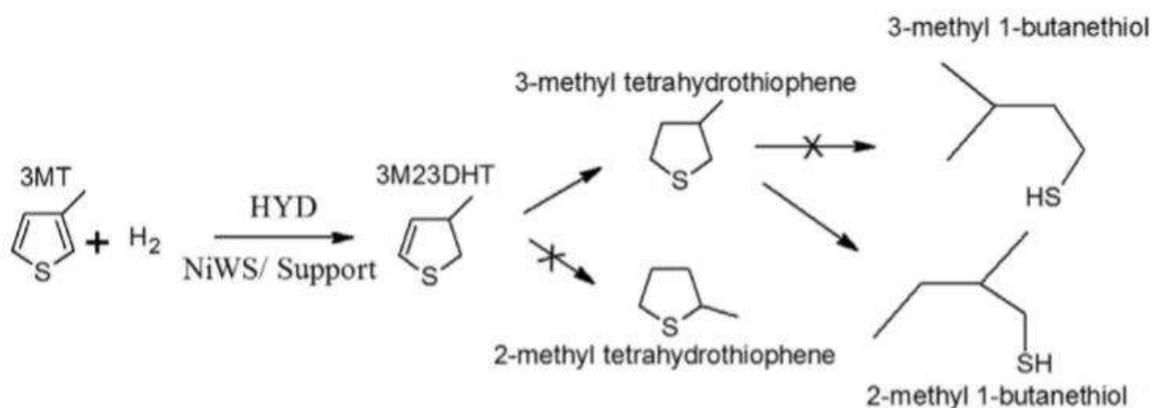


Figura 5. Ruta de hidrogenación para la HDS de 3MT.

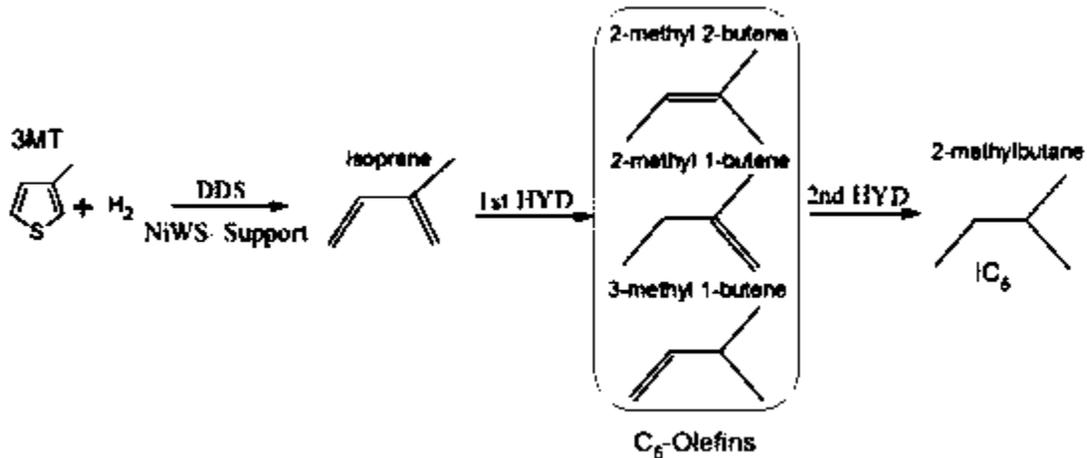


Figura 6. Ruta de desulfuración directa para la HDS de 3MT.

2.5. Catalizadores utilizados en HDS

2.5.1. Sulfuros de metales de transición

Los sulfuros de metales de transición forman un grupo muy importante de materiales que exhiben propiedades interesantes. Una propiedad química en particular es la habilidad en presencia de hidrógeno de remover azufre de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno (Weisser y Landa, 1973). Por tal motivo, la forma activa de los catalizadores utilizados en HDS es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su activación.

La actividad de los sulfuros de metales de transición (SMT) no soportados ha sido estudiada de manera sistemática (Pecoraro y Chianelli, 1981; Chianelli y col., 2002), como una función de la posición del metal en la tabla periódica. Para tal efecto usaron como molécula modelo el DBT a una temperatura de 400 °C y altas presiones, obteniendo una curva “tipo volcán” (Figura 7). Los resultados mostraron que la segunda fila (con carácter 4d) y tercera fila (con carácter 5d) de los SMT son mucho más activos, con un máximo para los sistemas de sulfuros metálicos del grupo VIII₁. Sin embargo la primera fila (con carácter 3d) no presentó un comportamiento claro, estos fueron menos activos presentando un mínimo en actividad para el manganeso. Un comportamiento similar fue observado en la HDS del tiofeno con SMT (Ledoux y col., 1986). En resumen el orden de actividad observado fue el siguiente:

- RuS₂ > Rh₂S₃ > PdS > MoS₂ > NbS₂ > ZrS₂: segunda fila.
- OsS_x > IrS_x > ReS₂ > PtS > WS₂ > TaS₂: tercera fila

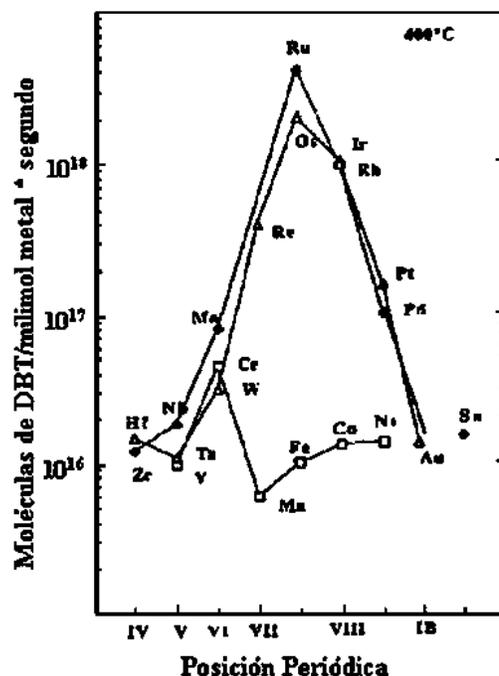


Figura 7. Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición (Tomado de Pecoraro y Chianelli, 1981).

Típicamente, las reacciones de hidrotratamiento, como la hidrodesulfuración, son catalizadas con sulfuros de Co, Ni, Mo, W soportados en alúmina. El uso de la alúmina como soporte se debe a sus propiedades mecánicas y texturales, así como su relativo bajo costo, sin embargo presenta una alta interacción con el metal y por esto, surge la necesidad de desarrollar nuevos soportes para ser usados en reacciones de hidrotratamiento.

En la bibliografía, se pueden encontrar gran variedad de nuevos catalizadores para HDS (másicos y soportados). A continuación se presentan algunos ejemplos de este tipo de materiales catalíticos y se hace mención de algunos casos de estudio importantes. Ejemplos y casos de estudio para catalizadores másicos y soportados para HDS (Oyama y col., 2009):

- ✓ Métodos y agentes para mejorar la dispersión del catalizador [Y. Okamoto, Catal. Today 132 (2009) 9].
- ✓ Nuevos precursores con enlaces Mo-S [T. C. Ho, Catal. Today 130 (2008) 206].
- ✓ Catalizadores trimetálicos no soportados [R. Huirache-Acuña y col., Appl. Catal. A: Gen. 304 (2006) 124].
- ✓ Soportes de Al₂O₃ mejorados con Galio y Titanio [E. Altamirano y col., Catal. Today 133-135 (2008) 292].
- ✓ Catalizadores soportados en TiO₂-SiO₂, ZrO₂-Al₂O₃ [Y. Zhov, Z. Zhang, Preprints, ACS Div. Petr. Chem. 50 (2005) 449].
- ✓ Soportes puros de TiO₂ [E. Kraveva y col., Reac. Kin. Catal. Lett. 85 (2005) 283].

- ✓ Soportes Mesoporosos MCM-41, SBA-15, Ti-HMS [I. Eswaramoorthi y col., Appl. Catal. A: Gen. 339 (2008) 187].

En los últimos 10 años herramientas computacionales se utilizan con mayor frecuencia, para el entendimiento a nivel atómico de los catalizadores de HDS, con el fin de poder esclarecer la ciencia de la HDS catalítica, obteniéndose como resultados, una buena definición de la estructura cristalina de las fases de los catalizadores basados en disulfuro de molibdeno (MoS_2), la propuesta de modelos que explican como el modelo arista-borde, más conocido como "rim-edge model", para explicar las diferencias entre las características geométricas de estos cristales y el estudio de la estructura de la fase sulfurada. Lo que ha dado base a la postulación de la fase activa Co-Mo-S como promotora de HDS, constituyéndose en el modelo de gran aceptación en la comunidad científica.

2.6. Catalizadores másicos para HDS

Desde el siglo pasado se han investigado los sulfuros de metales de transición no soportados, entre los que destacan como materiales de interés: MoS_2 , WS_2 , RuS_2 , V_2S_3 , NbS_3 , Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W, Ni-Mo-W, Fe-W, Fe-Mo, Ni-Ru, etc. Para los sulfuros de rutenio (RuS_2), rodio (Rh_2S_3), y niobio (NbS_3) se ha encontrado que se obtiene una mayor hidrodesulfuración que con los sulfuros de metales tradicionales Co-Ni y Mo-W.

La adición de manganeso a sulfuros de Ni y Mo también ha presentado una mejor HDS de DBT y 4-EDBT (4-etil-dibenzotiofeno), también se ha encontrado buenos resultados con sulfuros trimetálicos no soportados como la mezcla de Ni-Mo-W con respecto a la actividad mostrada en los catalizadores de alumina soportados con NiMo y CoMo evaluados a las mismas condiciones, esta composición de sulfuros de Ni-Mo-W es incluso utilizada comercialmente para la HDS de diesel (Stanislaus y col., 2010).

Teniendo en cuenta que la activación del catalizador es un paso crucial para las propiedades fisicoquímicas, de actividad y selectividad del catalizador, se ha investigado el efecto de la temperatura de activación debido a que esta etapa puede afectar el grado de reducción y sulfuración, así como la dispersión de la fase activa.

Además de estos sulfuros de metales de transición, se ha investigado también la actividad para hidrotratamiento de carburos y nitruros de Mo y W; debido a que son materiales estables bajo las condiciones del proceso, así que forman sulfuros en la superficie y mantienen la actividad en reacciones de HDS, pero se ha encontrado evidencia de la presencia de hidrógeno en la forma -SH y la presencia de un hidruro no es tan conveniente.

2.7. Fosfuros metálicos como fase activa

La preparación, caracterización y actividad catalítica de estos nuevos compuestos soportados, ha sido estudiada recientemente. La reducción de compuestos metálicos junto con algún fosfato, es un método conveniente para preparar fosfuros de metal, pero requiere de alta temperatura. La reducción con fosfitos, hipofosfitos o fosfinas y la reducción mediante plasma de fosfatos se puede llevar a cabo a temperaturas más bajas, lo que llevará a la síntesis de partículas de fosfuro de metal más pequeñas. Por otro lado, está también la ruta con los organometálicos, que permite la síntesis de nanopartículas del fosfuro de metal que será añadido al soporte después.

La investigación de fosfuros metálicos como catalizadores para reacciones de hidrot ratamiento sigue siendo un tema de investigación muy llamativo, considerando los avances realizados en el uso de fosfuros bimetálicos y de metales nobles para lograr actividades más altas y selectividades deseadas (Prins y col., 2012).

2.8. Catalizadores soportados para HDS

En el caso de los catalizadores soportados, el uso de diferentes tipos de soportes es uno de los métodos más simples para preparar nuevos catalizadores. Las propiedades de los soportes dependen en gran medida del método de preparación utilizado.

La selección adecuada del soporte representa un enfoque promisorio en el desarrollo de catalizadores con mayor selectividad. En los procesos catalíticos de HDS se han utilizado una gran variedad de arcillas, zeolitas y mezcla de óxidos como soportes catalíticos.

El soporte de alúmina tiene muchas ventajas y ha sido ampliamente estudiado en diferentes trabajos (Houalla y col., 1978; Vrinat y col., 1983; Topsøe y Clausen, 1986; Suvanto y col., 1999; López Cordero y col., 2000; Sakashita y col., 2001; Shimada y col., 2003; Okamoto y col., 2004; Thomazeau y col., 2005; Andonova y col., 2006). Sin embargo, para desarrollar nuevos catalizadores es muy importante estudiar otros tipos de soportes. Catalizadores de Co(Ni)-Mo(W) soportados en carbón han mostrado actividad catalítica mejorada comparada con la presentada por catalizadores soportados en alúmina (Ledoux y col., 1986 ; Breyse y col., 1991; Pawelec y col., 2001; Kouzu y col., 2004).

El soporte de óxido de titanio no es adecuado para aplicaciones industriales por sus relativamente valores bajos de área superficial y la poca estabilidad térmica de la fase activa anatasa. Por esta razón, se han sintetizado diferentes óxidos mixtos de TiO_2 (Al_2O_3 - TiO_2 , TiO_2 - ZrO_2 , TiO_2 - SiO_2) con el objetivo de mejorar las propiedades de este soporte (Pophal y col., 1997; Wei y col., 1998; Grzechowiak y col., 2003; Rana y col., 2003; Rana y col., 2004).

2.9. Estructura de la sílice ordenada SBA-15

Este material es ampliamente utilizado como soporte catalítico debido a su geometría altamente definida, exhibe arreglo hexagonal de poros cilíndricos uniformes, las paredes de la sílice no son cristalinas, es decir, es amorfa a nivel atómico; siendo así, el orden del material está relacionado con la disposición regular de los poros en el espacio.

La SBA-15 exhibe alta estabilidad, térmica y mecánica, debido a que posee paredes gruesas; esto la hace alternativa al uso de otro tipo de sílices ordenadas, como la MCM-41. La SBA-15 exhibe altas áreas superficiales específicas entre $600 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual depende, principalmente, de la temperatura y la duración del proceso de envejecimiento hidrotérmico. El diámetro de poro puede variar desde 40 \AA hasta 80 \AA , sin el uso de co-solventes o agentes de “hinchamiento”, teniéndose como la principal ventaja de este tipo de soporte que el diámetro de los poros puede ajustarse en función de las condiciones de la síntesis. Típicamente, el volumen de poros se encuentra entre 0.8 mL/g y 1.2 mL/g . Aunque este material no ha sido comercializado aún, su estudio ha acaparado la atención durante varias décadas.

2.10. Síntesis de SBA-15 por el método Sol-Gel

Generalmente, la síntesis de la SBA-15 se realiza de acuerdo con la propuesta realizada por Zhao y colaboradores. Primeramente, se realiza la dilución en agua del surfactante de carácter no iónico que actúa como agente director de estructura: poli-(óxido de etileno)-poli-(óxido de propileno)-poli-(óxido de etileno), comercialmente llamado Pluronic P-123, Figura 8. Durante esta etapa, el surfactante se ordena en micelas cilíndricas, que más tarde serán los poros del material. Las micelas tienen una conformación especial, ya que en el núcleo se encuentra la parte hidrofóbica del copolímero compuesta por el bloque PO y en la superficie de la micela se localiza el bloque EO, cuyo comportamiento es hidrofílico.

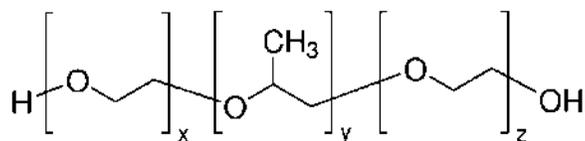


Figura 8. Estructura del surfactante pluronic P-123 ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$).

El método sol-gel involucra la formación de un sol seguido de un gel. El sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas cuyo tamaño va de 1 nm a $1 \mu\text{m}$, se obtiene mediante transformación química de precursores, tales como sales inorgánicas o alcóxido de metales; en el caso de la SBA-15, el alcóxido de silicio que se utiliza es tetraetil ortosilicato, por sus siglas TEOS ($\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$), cuya estructura se puede observar en la Figura 9.

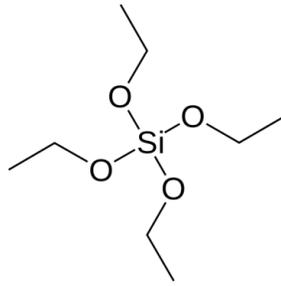


Figura 9. Fórmula estructural del Tetraetilortosilicato (TEOS).

Por otro lado, el gel es producido a través de la condensación de las partículas del sol en una red tridimensional, que es un material sólido encapsulando a un solvente. Básicamente, durante el método Sol-Gel tienen lugar la hidrólisis y condensación parcial del precursor de la sílice (TEOS).

Generalmente, se realiza tratamiento hidrotérmico al gel obtenido, también suele llamarse a esta etapa madurado o envejecimiento. Algunos autores describen esta fase como el tiempo transcurrido entre las etapas de gelificación y la remoción del solvente, para geles derivados de alcóxidos, tal como la SBA-15, esta etapa tiene la función de estabilizar, además la condensación entre los grupos funcionales continúa. Los parámetros más importantes durante esta etapa son temperatura, tiempo y pH, ya que influyen directamente en las propiedades texturales del material. Se ha reportado que el tratamiento hidrotérmico, aumenta el tamaño de poro y mejora la uniformidad de la estructura de la SBA-15.

Con el propósito de eliminar el solvente, la siguiente etapa durante el proceso de síntesis de la SBA-15 es filtración y lavado, así como un periodo de secado. Finalmente, la remoción de copolímero se realiza mediante un tratamiento térmico en presencia de algún gas, tal como aire, oxígeno o hidrógeno.

3. METODOLOGÍA

3.1. Preparación del soporte de sílice mesoporosa SBA-15

El soporte mesoporoso SBA-15 se sintetiza por el método sol-gel empleando un copolímero anfifílico de tres bloques como agente director de la estructura y tetraetil ortosilicato como fuente de sílice (Flodstrom y Alfredsson, 2003). Se mezclan el surfactante Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) con agua desionizada y HCl 4M a 35° C agitando vigorosamente hasta la disolución completa del surfactante (aprox. 4 h). Posteriormente, se agrega a la solución tetraetilortosilicato ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) (TEOS), la agitación de la mezcla se mantiene a 35° C por 24 h. El gel de sílice obtenido se madura a 90° C (T nube del polímero o punto de enturbiamiento del surfactante) durante 24 h sin agitación. Enseguida se lava con agua destilada. El sólido se recupera por filtración a vacío. Después de esto, se seca a una temperatura de 110° C por 18 h, finalmente se calcina a 500° C por 6 h (Figura 10).

La metodología propuesta está basada en el método de Flodstrom y Alfredsson, así como en resultados de investigaciones previas enfocadas en el análisis de las variables de síntesis del soporte catalítico (tiempo de síntesis del soporte y temperatura de envejecimiento hidrotérmico).

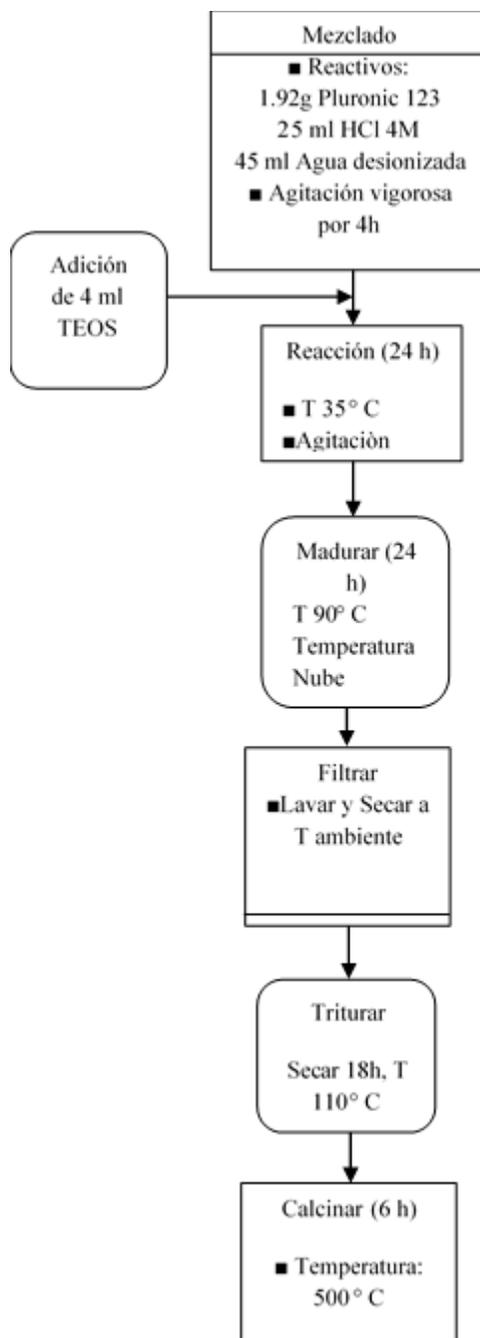


Figura 10. Síntesis del soporte SBA-15.

3.2. Reducción de sales de fosfatos

Una vez obtenido el soporte catalítico, la metodología a seguir para la síntesis de la fase activa (fosforo de Rutenio), se lleva a cabo a través del método convencional conocido para la reducción de sales de fosfatos (Wang y col., 2016). Los pasos seguidos en este proyecto, se describen a continuación:

1.- Preparación de las soluciones de precursores en agua destilada para impregnar el soporte (2% w de Ru en el total del catalizador)

Precursores:

$\text{RuCl}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Cantidades de acuerdo al contenido de fósforo y rutenio deseado

Relaciones molares P/Ru (0.5), (1.0), (2.0), (3.0), (4.5)

2.- Impregnación del soporte, secado y calcinado de los materiales

Secado (1) 70° C, 24 h

Calcinado 500° C, 6 h (rampa de calentamiento 7h) (Presión de los gases 2 bar)

3.- Limpieza del material en un flujo de H_e por 20 minutos

4.- Rampa de temperatura para la formación del fosfuro de rutenio en un flujo de 60 sccpm de H_2 y en seguida proceso de pasivación en 100 mL/min de N_2/O_2 0.5v% de O_2 (Figura. 11).

	(T) ° C	tiempo min
paso 0	T_{amb}	0
paso 1	600	380
paso 2	600	120
paso 3	cool	
paso 4	Pasivar	120

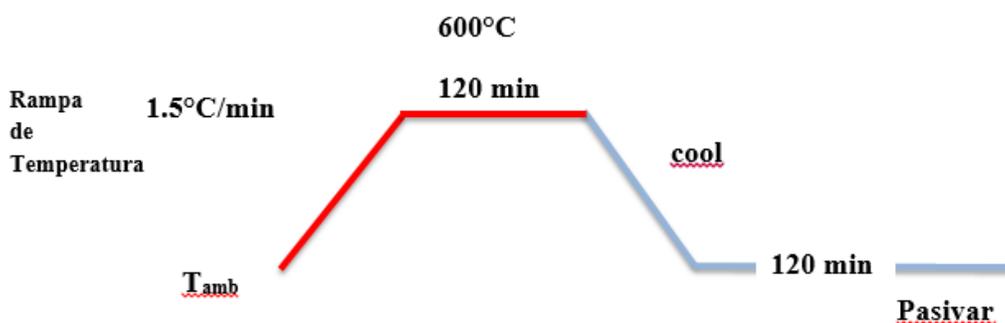


Figura 11. Rampa de temperatura para la formación del fosfuro de rutenio.

3.3. Síntesis del fosfuro de rutenio

La preparación de catalizadores de fosfuros de metales se puede llevar a cabo con métodos distintos, en general, a través de: reducción de fosfatos, pasivación y reducción y reducción a baja temperatura. De este último mencionado, algunas variantes que se conocen son: uso de Fosfinas, Reducción de Hipofosfitos, Reducción de Fosfitos, Reducción Plasma, Síntesis de Organometálicos y Reducción Solvotérmica con Na_3P (fosfuro de sodio) o P amarillo o rojo (Prins y Bussell, 2012).

3.4. Caracterización de los catalizadores

Una vez sintetizado el catalizador, se llevó a cabo la caracterización mediante diferentes técnicas analíticas para conocer sus propiedades fisicoquímicas, las cuales se describen a continuación.

3.4.1. Difracción de rayos X (DRX)

Mediante difracción de rayos X se identificaron las fases cristalinas presentes en los materiales (RuO, RuP y Ru₂P), también se identificó la típica fase amorfa del soporte de los catalizadores (patrón de difracción a bajo ángulo).

Los patrones de difracción se recolectaron en un difractómetro automatizado EMPYREAN analítico PAN. Los patrones de ángulos mayores se registraron en la configuración de reflexión Bragg-Brentano utilizando el detector 3D PIXcel con un tamaño de paso de 0.017° (2θ) y medido entre 10° y 90° en 2θ con un intervalo de medición total de 5 min. Los patrones a bajo ángulo se registraron en la configuración de transmisión, con la muestra cargada entre dos láminas de kapton, utilizando el detector PIXcel 3D con tamaño de paso 0.017° (2θ) y un espejo de enfoque, la medición se realizó entre 0.5° y 10° en 2θ con un intervalo de medición total de 60 min.

3.4.2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂

La estructura porosa de los materiales (área superficial específica, volumen de poro y distribución de tamaños de poro) se caracterizó por medio de adsorción-desorción de N₂ a -196° C. Se utilizó un aparato Micromeritics (ASAP2420), las muestras fueron desgasificadas a 200° C durante 10 horas antes del análisis.

3.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET) y Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

El estudio morfológico microscópico de los catalizadores se hizo a través de las técnicas TEM y EDS, con ellas es posible observar el arreglo del material, así como la distribución de las partículas en los catalizadores. Se utilizó un equipo FEI Talos F200X (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA).

3.4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El estudio de la superficie de los catalizadores (identificación y concentración de las especies presentes en la superficie) se llevó a cabo a través de la obtención de espectros fotoelectrónicos de rayos X. Estos espectros se obtuvieron usando un espectrómetro PHI 5701 de Physical Electronics con radiación de Mg no monocromática (300 W y 1253.6 eV).

3.4.5. Desorción a Temperatura Programada (TPD) de NH_3

La acidez de los catalizadores se determinó mediante mediciones de desorción de amoníaco a temperatura programada (NH_3 -TPD). Con ese fin, se pusieron 0.050 g de sólido en un soporte de muestra de cuarzo. Primero, la muestra se redujo con H_2 a 500°C . Después de enfriar en He hasta 100°C , se hizo fluir amoníaco durante 10 minutos y luego se limpió a la misma temperatura con He para eliminar el amoníaco físisorbido. Finalmente, el experimento de TPD de NH_3 se llevó a cabo aumentando la temperatura hasta 550°C , con velocidad de calentamiento constante de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ en el mismo flujo de He. La composición del efluente fue analizada por un cromatógrafo de gases (CG) en línea provisto de un detector TCD.

La interacción del H_2 con los materiales también se determinó por TPD. La desorción a temperatura programada de hidrógeno (H_2 -TPD) se llevó a cabo colocando 0.5 g de precursor de catalizador en un reactor de tubo en U donde primero se redujo *in situ*. Después de la quimisorción de H_2 (50°C), el H_2 -TPD se llevó a cabo de 35°C a 800°C ($15^\circ\text{C min}^{-1}$). La composición del efluente se analizó mediante un CG en línea provisto de un detector TCD.

3.4.6. Adsorción de CO

La quimisorción de CO se llevó a cabo para detectar la presencia de sitios activos, se utilizó un aparato Micromeritics (ASAP 2020) con todas las muestras reducidas primero en flujo de H_2 a 500°C durante 1 h, luego el análisis con CO se realizó a 35°C .

3.5. Evaluación de la actividad catalítica en la HDS: Reacción de HDS de 3-MT

La reacción de estabilización para el 3-metiltofeno se llevó a cabo con 60 mL min^{-1} de H_2 , 20°C y 50°C en saturador y reactor respectivamente. La reacción del 3-metiltofeno (3MT) HDS se llevó a cabo en un reactor bifásico de flujo continuo que opera a presión atmosférica. El saturador con 3-MT (Aldrich Chemical 99.9%) se fijó a 20°C y el flujo de H_2 en $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. La reacción se realizó en el intervalo de temperaturas de 280°C a 340°C , utilizando 20 mg de catalizador reducido previamente.

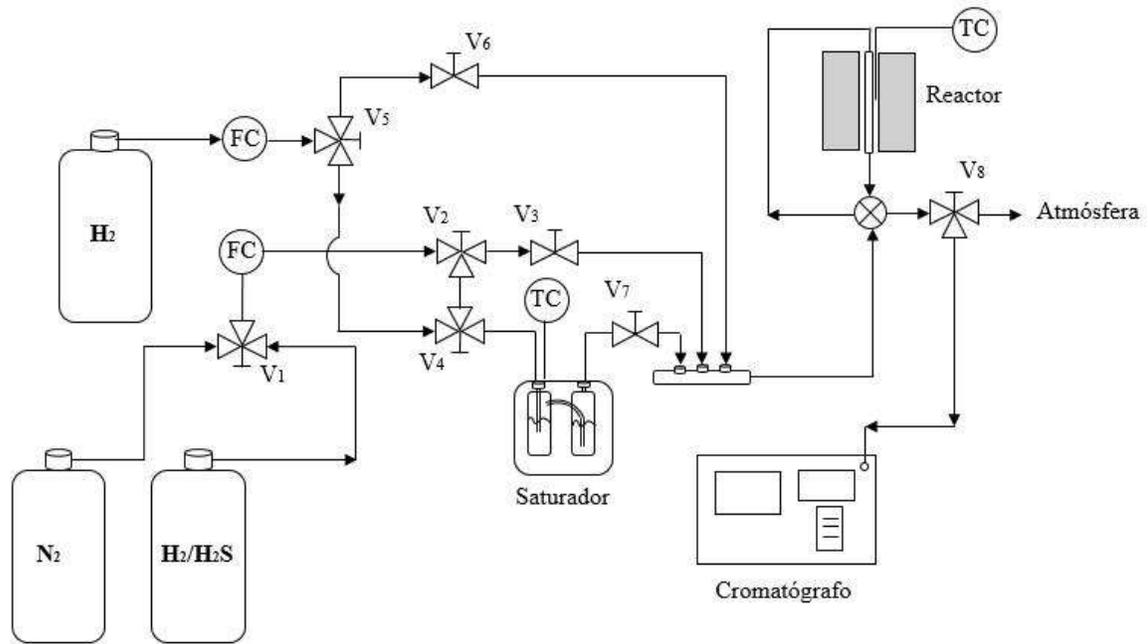


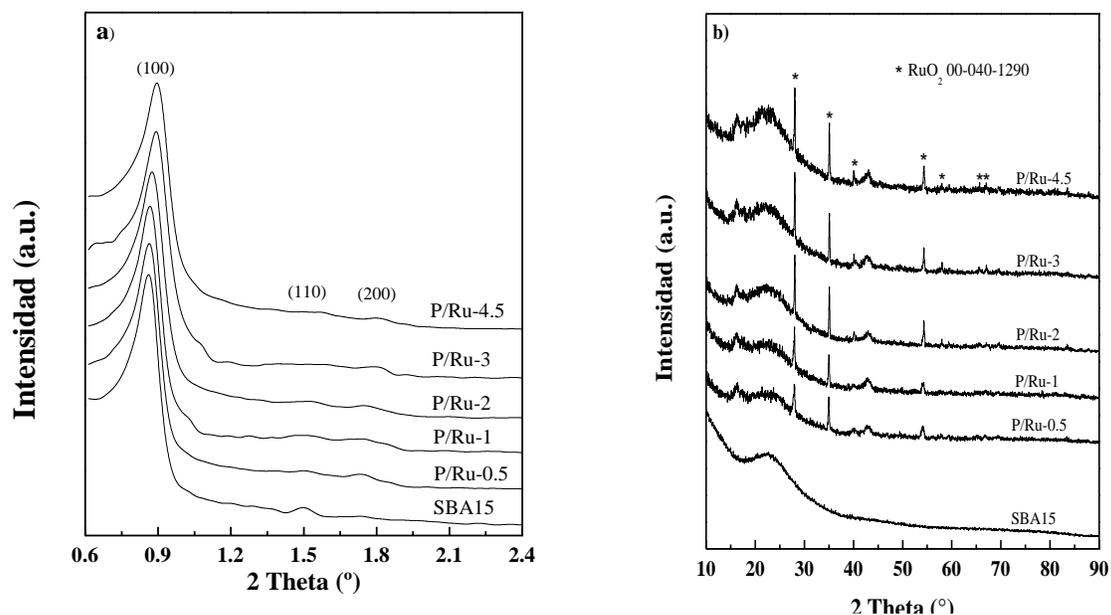
Figura 12. Esquema de sistema de reacción: reactor fase gas de flujo continuo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos en las dos fases del proyecto. En las secciones 4.1 a 4.1 se revisan las propiedades de los soportes y catalizadores preparados, y en la sección 4.44 se proporcionan los resultados de actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de 3-metil tiofeno.

4.1. Difracción de rayos X

Las fases cristalinas formadas después de los procesos de calcinación y reducción se caracterizaron utilizando Difracción de Rayos X (DRX). En los patrones de DRX de bajo ángulo del soporte SBA-15 y los catalizadores soportados calcinados (Figura 13a) se pueden observar las reflexiones de Bragg de tres picos indizados como (100), (110) y (200), típicas de la sílice mesoporosa hexagonal (p6mm) SBA-15, (D. Zhao y col., 1998). La señal se desplazó ligeramente hacia la derecha conforme la cantidad de fósforo incorporado al catalizador aumenta, esto significa que el fósforo se ha depositado en los mesoporos del SBA-15.

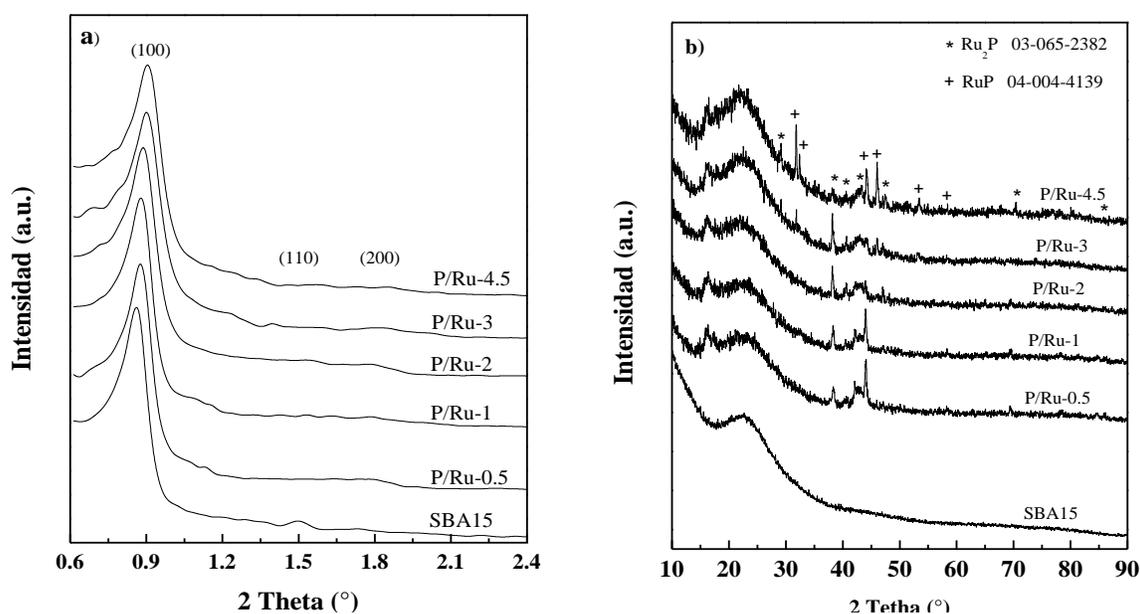


Figuras 13. (a) DRX de bajo ángulo; (b) DRX de alto ángulo de materiales calcinados.

En los difractogramas de alto ángulo del soporte SBA-15 y los catalizadores soportados calcinados (Figura 13b) se observan picos a los 28.0°, 35.1°, 40.0°, 54.2°, 57.9°, 65.5° y 66.9°, en la escala 2θ,

que pueden indizarse como (110), (101), (200), (211), (220), (310) y (112); correspondientes a reflexiones de Bragg de la fase RuO_2 (JCPDS N° 00-040-1290).

Los patrones de DRX de alto ángulo de la muestra con el contenido de fósforo más bajo, P / Ru-0.5, exhibe los picos característicos de difracción de la fase de rutenio metálico a 38.3° , 42.1° , 44.0° , 58.3° y 69.4° en escala 2θ [JCPDS: 01-070-0274]. Los picos correspondientes a la fase Ru_2P se desplazan proporcionalmente a la cantidad de fósforo incorporado, apareciendo a 29.9° , 38.1° , 40.6° , 42.1° , 47.0° , 69.5° y 86.0° en escala 2θ (JCPDS N° 03-065-2382). Finalmente, la muestra con el mayor contenido de fósforo muestra picos adicionales a 31.7° , 32.4° , 44.1° , 46.0° , 53.3° y 58.4° , escala 2θ , que pueden indizarse como (011), (200), (202), (211), (013) y (302) correspondientes a reflexiones de Bragg de RuP (JCPDS N° 04-004-4139). Se puede observar por la intensidad de los picos que la formación de la fase RuP se favorece cuando la cantidad de fósforo es mayor.

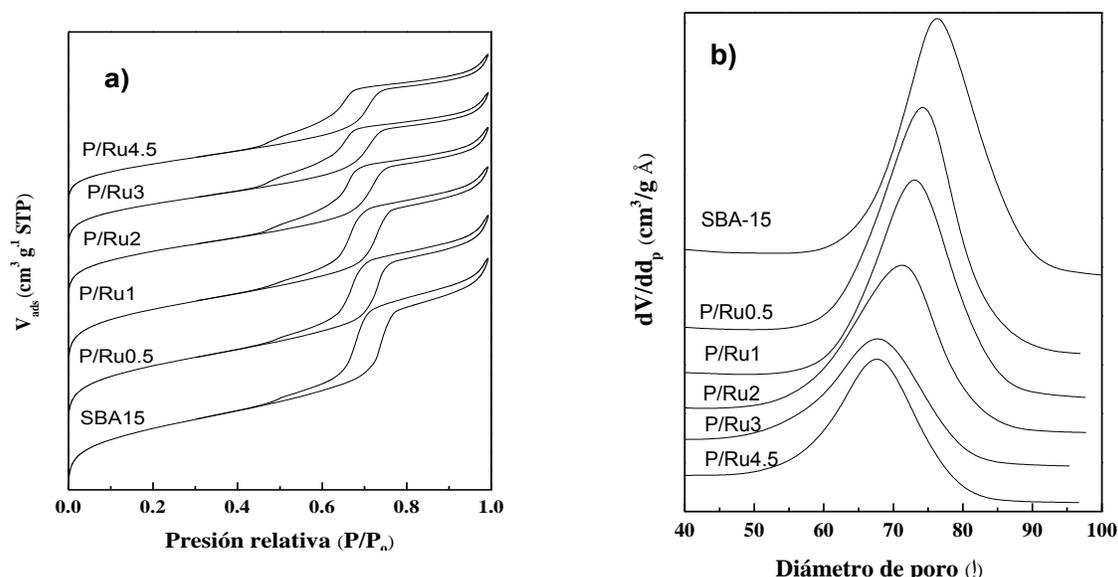


Figuras 14. (a) DRX de bajo ángulo; (b) DRX de alto ángulo de materiales reducidos.

4.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C

Las propiedades texturales del soporte y los catalizadores sintetizados se evaluaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C (Figura 15a y Tabla 1), simultáneamente a la distribución de tamaños de poro (Figura 15b). De acuerdo con la clasificación IUPAC, las isotermas son de tipo IV, característicos de materiales mesoporosos, y con “lazos” de histéresis característicos de ramas de adsorción y desorción agudas. Las isotermas de adsorción se ubicaron a presiones

relativas en el intervalo de 0,45 a 0,99, y la agudeza de las isothermas de adsorción son indicativas de una distribución de tamaño de mesoporo estrecho (M. Kruk y col., 2000). La Figura 15 (b) muestra la distribución de poros calculada aplicando el método BJH a la rama de adsorción de la isoterma y corresponde a una distribución unimodal. Al aumentar la carga de P, la distribución se desplazó a valores más bajos, lo que sugiere que la fase activa puede ubicarse principalmente dentro de los canales, como lo indican los difractogramas de bajo ángulo en la Figura 13 (a).



Figuras 15. (a) Isothermas de adsorción-desorción de N₂; (b) Distribución de tamaño de poro.

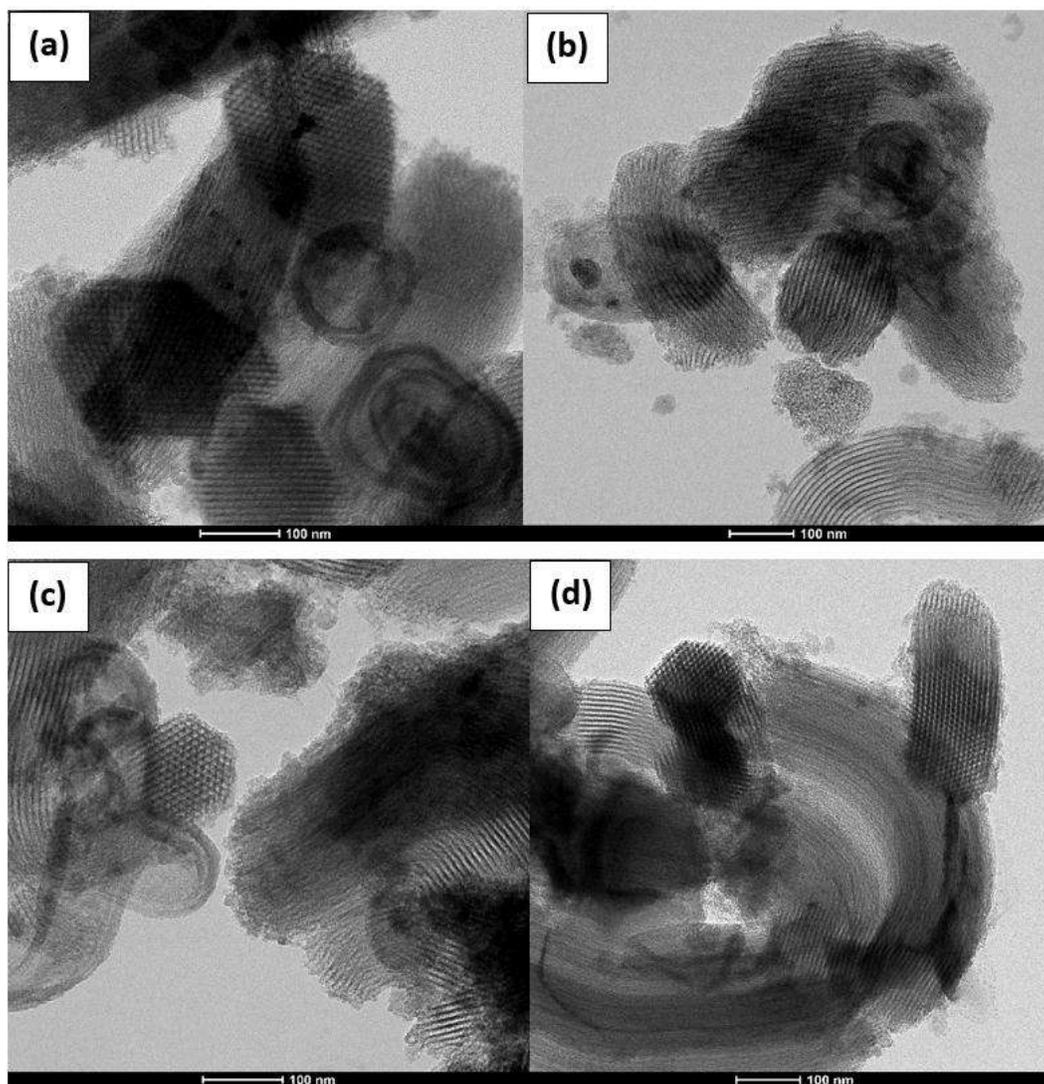
El área superficial específica, calculada por el método BET, y el volumen de poro disminuyen después de la incorporación de la fase activa (Tabla 1), y esto es más notable a medida que aumenta la cantidad de fósforo. La disminución observada puede explicarse por un bloqueo parcial de poros debido a la incorporación de fases de fosforo de rutenio en los canales del soporte, esta suposición puede confirmarse mediante micrografías MET.

Tabla 1. Propiedades texturales del soporte y los catalizadores.

Muestra	$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	$V_p (cm^3 g^{-1})$	$dp (av) (nm)$
SBA-15	795	0.94	6.6
P/Ru-0.5	728	0.84	6.4
P/Ru-1	698	0.79	6.3
P/Ru-2	589	0.70	6.2
P/Ru-3	536	0.64	6.1
P/Ru-4.5	479	0.63	6.0

4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Dado que los fosfuros metálicos son las fases activas en la HDS, los catalizadores fueron estudiados por MET. Con respecto a la morfología del soporte, las imágenes MET confirmaron la disposición porosa regular de los catalizadores soportados en SBA-15 (Figs. 16). Así, los catalizadores soportados en SBA-15 muestran la apertura hexagonal regular de sus canales (Fig. 16 c) correspondiente a una simetría hexagonal de $p6mm$ de los poros. Además, se pueden distinguir algunas áreas distorsionadas y colapsadas.



Figuras 16. Micrografías de los catalizadores: **a)** P / Ru-0.5, **b)** P / Ru-1, **c)** P / Ru-2, **d)** P / Ru-3.

Para todos los catalizadores, el microanálisis EDS realizado en varias áreas en las micrografías MET de los catalizadores de fosfuro muestra una distribución no uniforme de Ru y P en la superficie. Del análisis MET se puede ver que las partículas pequeñas están dentro de los poros del

SBA-15. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores de fósforo son muy similares al material de soporte (tipo IV), excepto que se observó una disminución en los valores del área superficial. La mayor disminución en los valores del área se observó en las muestras con alta carga de P, principalmente en las muestras P / Ru-3 y P / Ru-4.5. Esto probablemente como consecuencia de la ubicación de las partículas Ru_2P dentro de los canales. Los poros podrían estar parcialmente bloqueados debido a la formación de partículas de fósforo de rutenio más grandes, de acuerdo a los resultados en la Tabla 1.

4.4. Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X

Al realizar los análisis EDS, se observó una dispersión ligeramente mejor de Ru en el catalizador P / Ru-3 (Figura 17), lo anterior probablemente se relaciona con un mayor número de sitios activos expuestos, que favorecen la eliminación de azufre en la HDS de la reacción 3-MT.

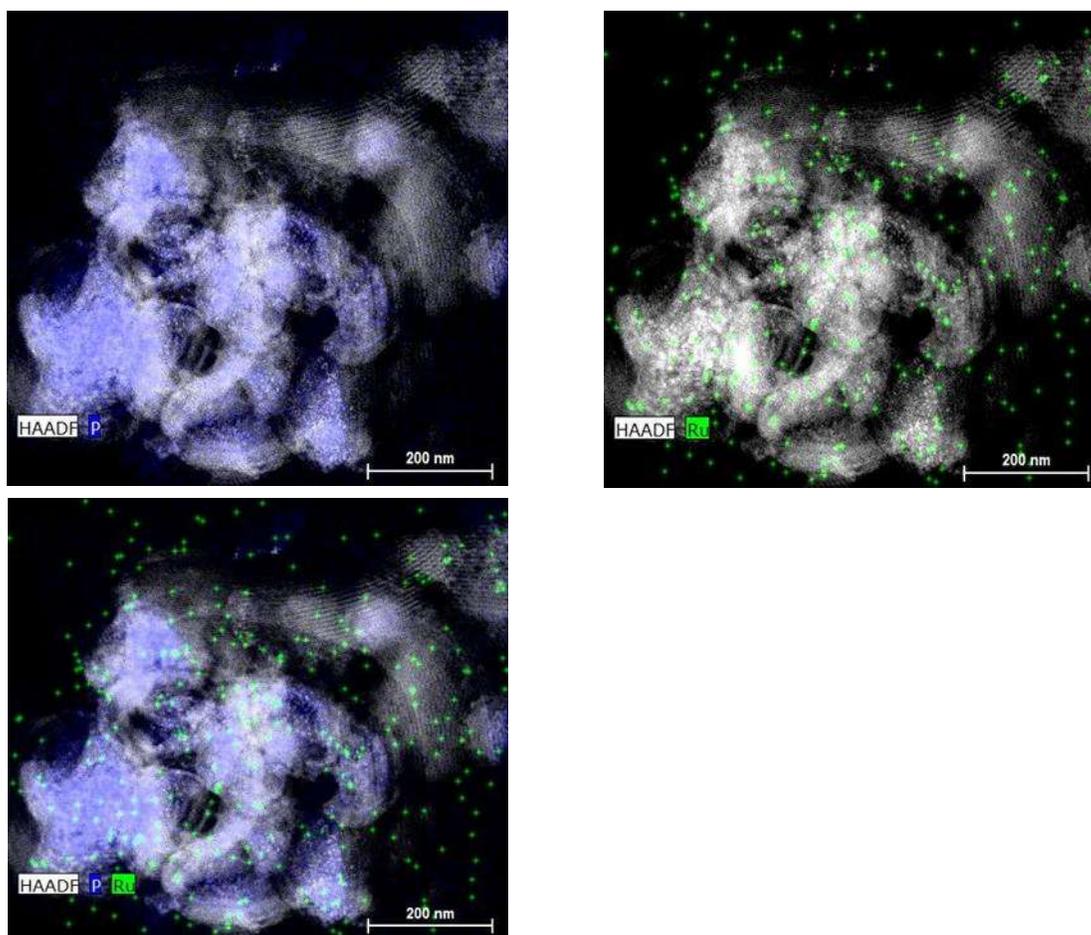
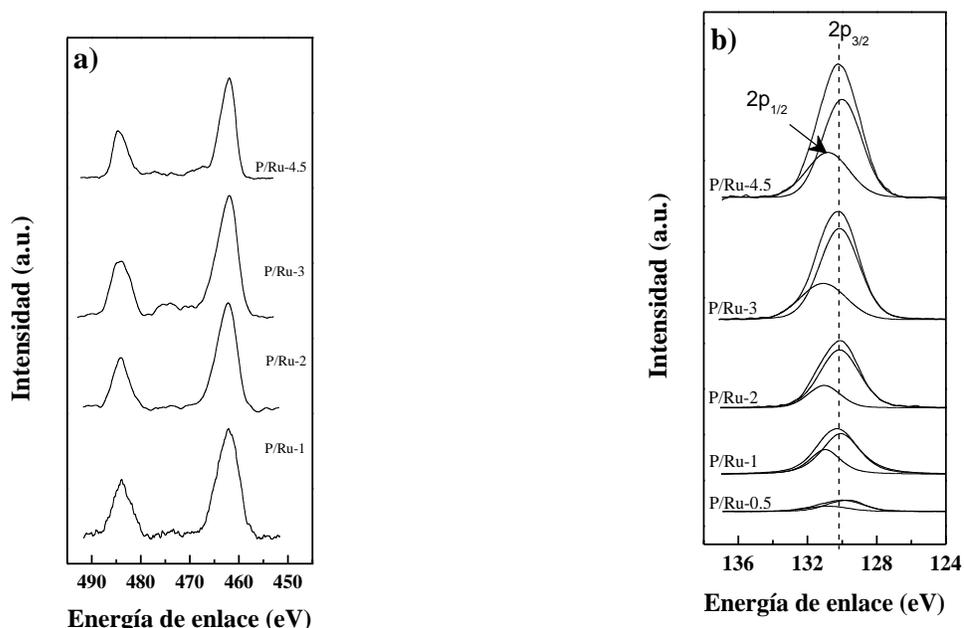


Figura 17. Mapeo EDS del catalizador P / Ru-3.

4.5. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X

La composición de la superficie fue evaluada por Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS). Teniendo en cuenta los espectros de nivel de núcleo Ru 3p (Figura 18 a), la señal fue muy pobre en

todos los casos, debido a la muy baja carga de metal (2% en peso de rutenio) en los catalizadores y también debido a la creciente cantidad de fósforo eso puede dificultar la detección de la señal de rutenio. En cualquier caso, la señal se centró en 462 eV, típica de Ru 3p. En el caso de los espectros de P 2p (Figura 18 b), la contribución debida a la fase de fosfuro en ca. 128-129 eV está obstaculizado por un plasmón de sílice. La señal P 2p a 134 eV se debe a especies de fosfato como consecuencia de la capa de pasivación superficial de la muestra. Esta contribución es mucho más importante con cargas de fósforo más altas.



Figuras 18. a) Ru 3p; b) P 2p espectros de nivel de núcleo.

Tabla 2. Concentraciones atómicas de superficie (XPS) y valores de acidez y resultados de quimisorción de CO.

Muestra	P/Ru	Ru/Si	(Ru+P)/Si	$\mu\text{mol NH}_3$ g^{-1}	$\mu\text{mol CO}$ g^{-1}
P/Ru-0.5	2.5	0.0017	0.0060	171	nd
P/Ru-1	5.5	0.0019	0.0124	206	0.28
P/Ru-2	16.8	0.0013	0.0228	521	1.13
P/Ru-3	30.3	0.0010	0.0303	402	1.66
P/Ru-4.5	39.7	0.0010	0.0405	600	nd

Teniendo en cuenta la composición de la superficie atómica que se muestra en la Tabla 2, se evidencia cómo la exposición superficial del rutenio disminuye al aumentar la carga de fósforo.

Además, la relación P / Ru es más alta que la nominal, lo que indica un enriquecimiento superficial de especies de fósforo en la superficie y una menor dispersión de las especies Ru.

4.6. Desorción termoprogramada de amoníaco NH₃-TPD

Las propiedades ácidas de los catalizadores se midieron por desorción termoprogramada de amoníaco (NH₃-TPD) entre 100° C y 550° C. La Figura 19 muestra los perfiles de desorción de amoníaco en función de la temperatura para los diferentes catalizadores basados en fosforo de rutenio. La fuerza de los sitios ácidos puede determinarse por la temperatura a la cual el NH₃ adsorbido comienza a desorberse. Según la temperatura de desorción, los sitios ácidos se clasificaron como débiles (T <250° C), medios (T = 250–500° C) o fuertes (T > 500° C).

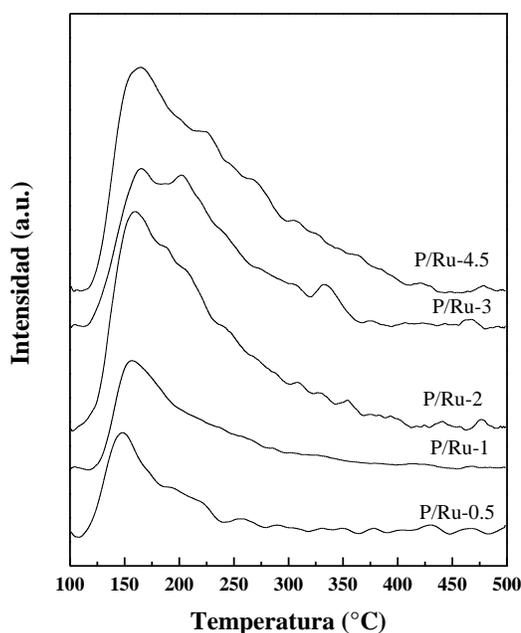


Figura 19. Perfiles NH₃-TPD de los catalizadores de fosforo de rutenio.

Considerando los perfiles de NH₃-TPD de los catalizadores de fosforo de rutenio, se observa claramente cómo la acidez es de naturaleza débil y la incorporación de fósforo aumenta los sitios de acidez media. Por la cuantificación ($\mu\text{molNH}_3 \text{ g}^{-1}$) de los perfiles de NH₃-TPD (Tabla 2), se observa claramente como la cantidad de sitios ácidos aumenta proporcionalmente al contenido de P; esto se asocia a la presencia de sitios ácidos P-OH Brønsted en la superficie.

4.7. Desorción termoprogramada de hidrógeno

Se realizaron mediciones por desorción termoprogramada de hidrógeno (H₂-TPD) para comprender las interacciones entre las especies de hidrógeno y la superficie del catalizador (Figura 20). A partir de los perfiles TPD-H₂ de los catalizadores de fosfuros de rutenio, se puede observar que todos

presentan especies de hidrógeno por encima de 500° C, que se atribuyen al efecto del hidrógeno “spillover”. Conner y Falconer (W. C. Conner y J. L. Falconer, 1995) han demostrado que la presencia de hidrógeno “spillover” siempre consta de varios pasos, es decir, adsorción y activación de una molécula diatómica sobre una superficie, las especies adsorbidas se mueven a través de la superficie hacia la interfase con la segunda superficie, y luego se difunden y esparcen sobre la superficie no absorbente. Estos procesos ocurren a diferentes intervalos de temperatura, que como se indican como I, II y III (Figura 20).

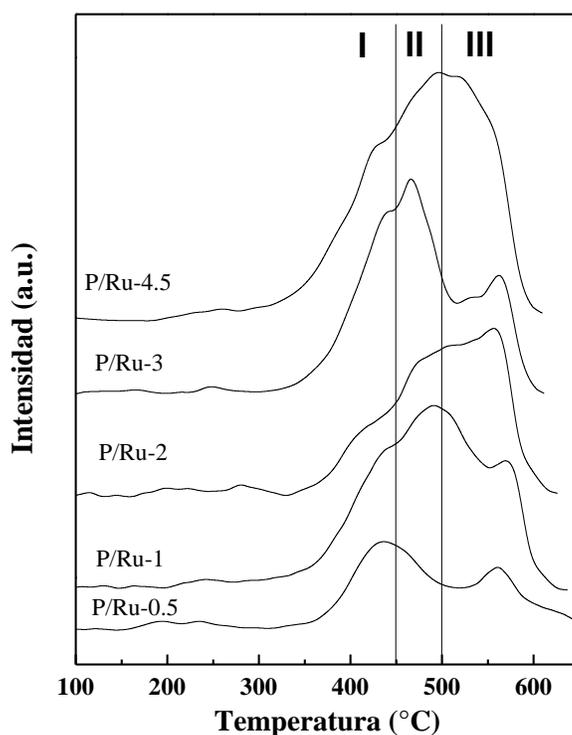


Figura 20. Perfiles TPD-H₂ de los catalizadores de fosforo de rutenio.

Comparando todas las muestras, la cantidad de hidrógeno desorbido de la superficie metálica y la interfaz de soporte metálico (Zona I y II) es mejor para las muestras con mayor contenido de P. En el caso de los catalizadores basados en fosforo de rutenio, la desorción de las especies de hidrógeno a altas temperaturas aumenta con el contenido de P, diversos autores han señalado que la presencia de especies de fósforo en forma de PO-H favorece el hidrógeno “spillover” (J. Chen y col., 2009). Como se indicó anteriormente del experimento TPD-NH₃, una mayor cantidad de grupos PO-H está presente al aumentar el contenido de fósforo. Por lo tanto, cuanto mayor sea la relación inicial P / Ru, mayor será la cantidad de especie de hidrógeno “spillover”.

4.8. Quimisorción de CO

Los valores de quimisorción de CO obtenidos (Tabla 2) son mucho más bajos que los encontrados en otros fosfuros. Shu y Oyama (Y. Shu y S. T. Oyama, 2005) atribuyeron la capacidad de quimisorción de CO relativamente baja a un exceso de fósforo superficial o posiblemente oxígeno (no eliminado durante la reducción) que bloquea los sitios de adsorción. En cualquier caso, las muestras con un contenido de P intermedio presentan una mayor proporción de sitios disponibles, siendo la muestra P / Ru-3 la que contiene la mayor cantidad.

4.9. Actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores de fosfuro de rutenio se evaluó mediante HDS de 3MT. La reacción se llevó a cabo a 280° C, 300° C, 320° C y 340° C, y presión atmosférica. La actividad catalítica de un catalizador comercial sulfurado de CoMo / γ -Al₂O₃ también se midió como referencia (Figura 21). Antes de las evaluaciones catalíticas, los fosfuros de rutenio se redujeron, como se describió en la Metodología, mientras que la muestra de referencia se calentó con sulfuro a 400° C, siguiendo una rampa de calentamiento de 4° C min⁻¹, en una mezcla de gases (15% v de H₂ / v de H₂S), y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h.

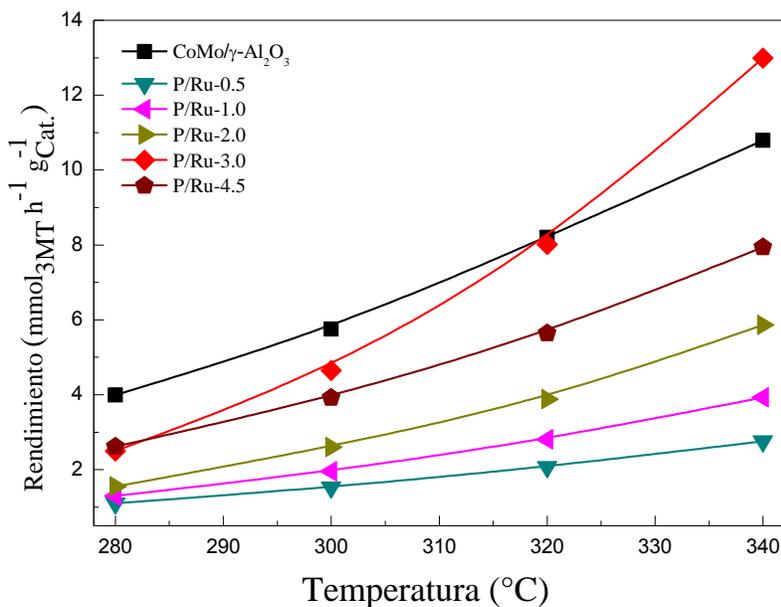


Figura 21. HDS de 3MT sobre fosfuro de Ru y catalizador de referencia (en estado estacionario y conversiones entre 15% y 20%).

Se puede notar que a temperaturas mayores a 320° C, el fosfuro de rutenio con la relación P / Ru de 3, resultó ser el mejor catalizador; aunque el catalizador de CoMo/ γ -Al₂O₃ sulfurado mostró mayor actividad catalítica a temperaturas inferiores a 320° C. Sin embargo, se puede

observar que para muestras con contenido igual o mayor que $P / Ru = 1$, el aumento de la actividad catalítica fue mayor cuando se aumentó la temperatura de reacción, en comparación con la muestra de referencia.

Este comportamiento puede explicarse calculando las energías de activación (E_a) a partir de gráficos de Arrhenius (Figura 22). Los valores de E_a siguen el orden: $P / Ru-3.0 > P / Ru-2.0 > P / Ru-1.0 > P / Ru-4.5 > CoMoS / \gamma-Al_2O_3 > P / Ru-0.5$. Estos resultados indican que la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción es mayor para las muestras de fosforo, lo cual es interesante, porque la posible disminución de la actividad catalítica por desactivación podría recuperarse mediante menores aumentos de temperatura para estos catalizadores. Este hecho puede estar relacionado con la acidez media de este catalizador, ya que combinado con la mayor dispersión de las especies de Ru en la superficie que actúan como sitios activos, favorece la activación del hidrógeno.

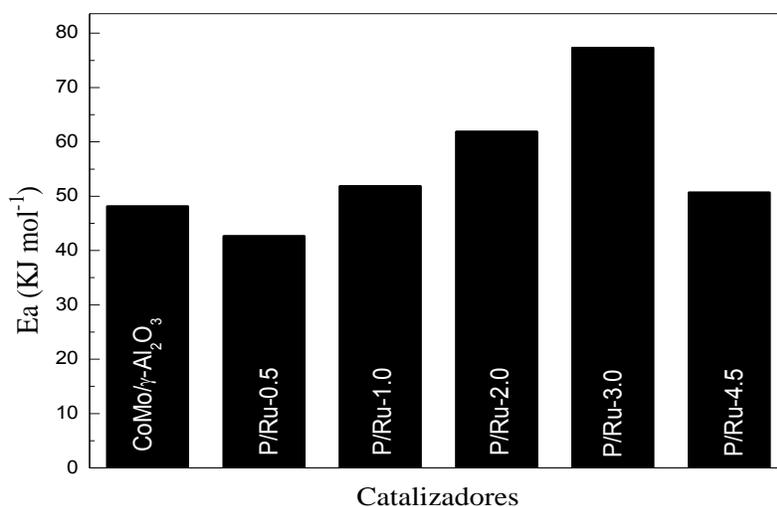


Figura 22. Valores de energía de activación (E_a) calculados a partir de gráficos de Arrhenius para la HDS de 3MT.

Teniendo en cuenta los productos detectados, 3-metil-tetrahidrotiofeno (3MTHT), 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 3-metil-1-buteno (3M1B), 2-metil-1-buteno (2M1B), 2-metil-2-buteno (2M2B), 2-metil-butano (2MB), 1-penteno (1P) y mezcla (cis- y trans-) 2-penteno (2P), y de acuerdo con el esquema de reacción propuesto (Figura 23), la transformación de 3MT sobre todos los catalizadores estudiados se realiza tanto por hidrogenación (HYD) como por desulfuración directa (DDS). La ruta de reacción HYD condujo a la formación de 3MTHT; esta molécula puede transformarse durante el proceso de reacción en isopreno y / o hidrogenarse completamente a 2MB.

Sin embargo, el isopreno también podría formarse también a través de la ruta de reacción de desulfuración directa, con su posterior transformación en una mezcla de olefinas (3M1B, 2M1B y 2M2B); esta última etapa es conocida como primera vía de hidrogenación. Incluso cuando había presencia de compuestos mixtos de olefinas (3M1B, 2M1B y 2M2B) en la ruta, también era posible obtener el compuesto de 2MB a través de una segunda hidrogenación. Además, se formaron pentenos (1P y una mezcla de cis- y trans-2P), debido a la isomerización de los compuestos de olefina mezclados.

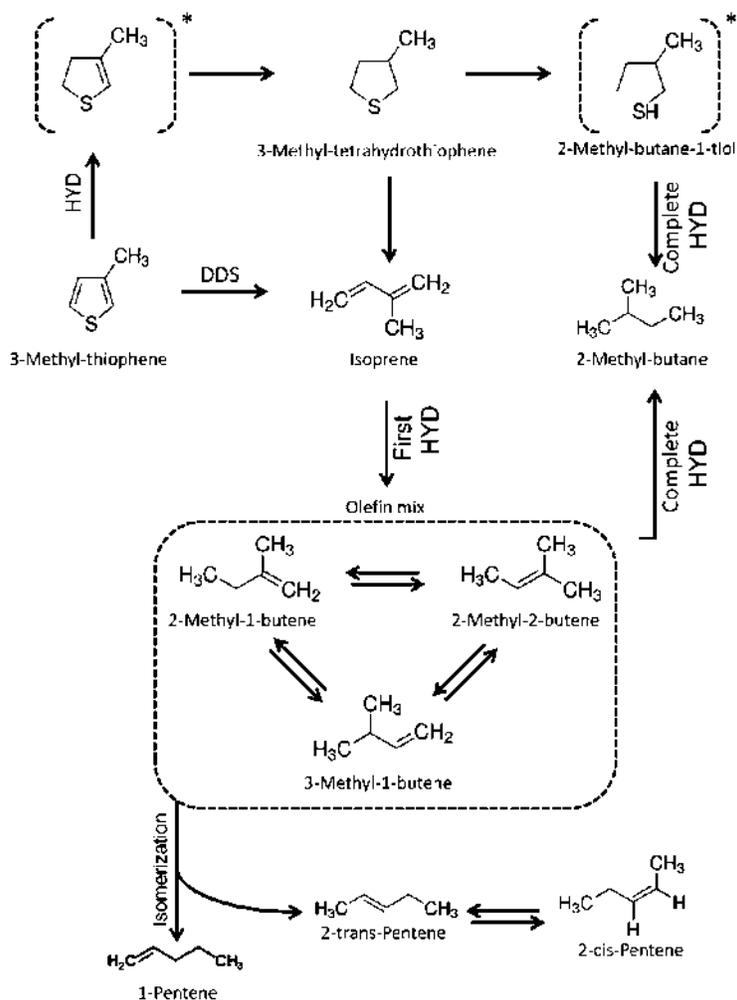
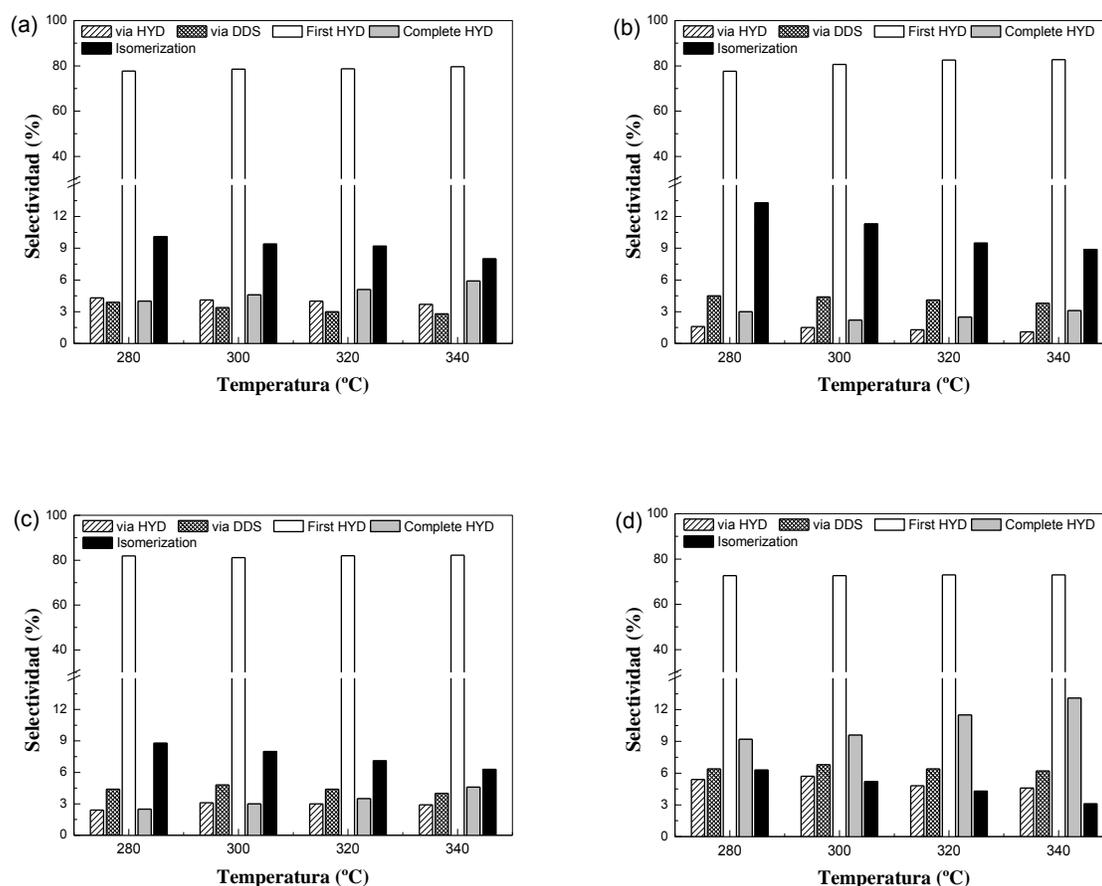


Figura 23. Red de rutas de reacción para la hidrodesulfuración de 3-metiltiofeno.

Se puede observar que los productos principales sobre ambos catalizadores (Figura 24) fueron olefinas mixtas (3M1B, 2M1B y 2M2B), que se obtuvieron a través de la primera vía de hidrogenación a partir de la transformación de isopreno. La formación de compuestos olefínicos fue mayor sobre los catalizadores de fosforo Ru que sobre el catalizador de cobalto-molibdeno. La fracción más alta de productos de las rutas DDS e HYD (productos de isopreno y 3MTHT) se

observó sobre el catalizador de cobalto-molibdeno. En todas las muestras (catalizadores basados en fósforo Ru- y CoMo), la fracción formada a partir de HYD y DDS (formación de 3MTHT e isopreno) disminuyó ligeramente a medida que aumentó la temperatura. Se esperaba que esto ocurriera, porque la estabilidad termodinámica del isopreno adsorbido a la superficie del catalizador debería ser menor a temperaturas más altas. La hidrogenación completa (formación de 2 MB) también aumenta con el incremento de temperatura; sin embargo resultó ser drásticamente menor sobre los catalizadores de fósforo Ru, mientras que la fracción mayor de 2 MB formados se observó en el catalizador CoMo. La producción de compuestos de 2MB siguió el orden: P / Ru-3.0 < P / Ru-4.5 < P / Ru-1.0 << CoMo.

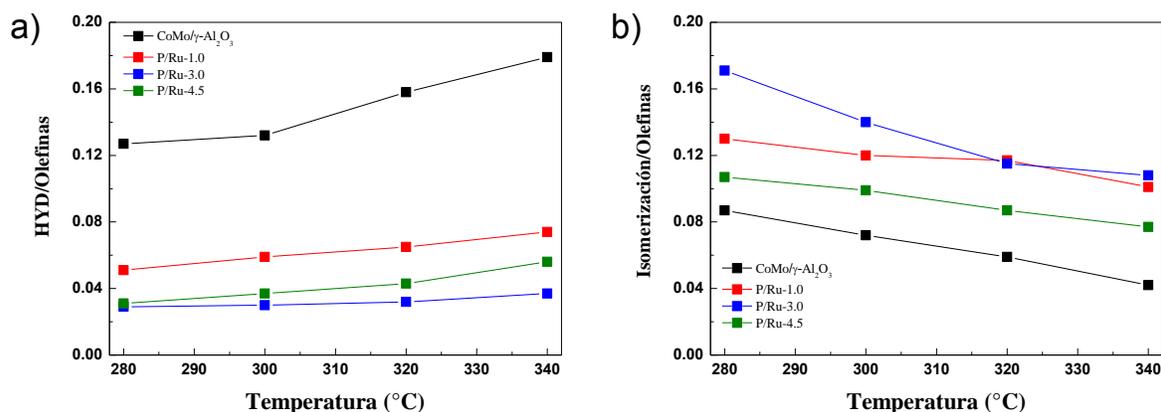


Figuras 24. Selectividad tomada al 20-25% de la conversión de 3-metiltofeno sobre el fósforo Ru seleccionado y el catalizador de referencia. **a)** P / Ru-1.0, **b)** P / Ru-3.0, **c)** P / Ru-4.5, **d)** CoMoS / γ -Al₂O₃.

Los datos de selectividad, tomados al 20-25% de conversión de 3MT se muestran en la Figura 24. Para aclarar la discusión de los resultados de selectividad catalítica, la selectividad DDS y HYD se definen como selectividad hacia isopreno y 3MTHT, respectivamente, mientras que la olefina la

mezcla (3M1B, 2M1B y 2M2B) se consideraron como productos de la primera hidrogenación de su producto intermedio (isopreno). La hidrogenación total se definió considerando la selectividad hacia 2-metilbutano (2 MB). Además, se formaron pentenos (1P y una mezcla de cis- y trans-2P), debido a la isomerización de los compuestos de olefina mezclados.

La selectividad de los productos obtenidos por etapas de isomerización (mezcla de pentenos) disminuyó significativamente con el aumento de la temperatura. Con el fin de obtener información más precisa sobre las propiedades de isomerización e hidrogenación de los catalizadores estudiados, se calcularon las relaciones de selectividad completa de HYD / olefina e isomerización / olefina a la conversión de 3-metiltofenol (20-25%). La selectividad de 2MB / olefina y la isomerización / olefina versus la temperatura de reacción se calcularon a partir de la misma conversión de 3MT (20-25%) se muestran en la Figura 24. El HYD completo se definió considerando la selectividad hacia 2MB mientras que la vía de reacción de isomerización se definió como la suma de 1-penteno y la mezcla de 2-trans (cis) -pentenos. La mayor proporción completa de HYD / olefina se observó en el catalizador CoMo. Esta proporción aumenta con un aumento de la temperatura de reacción, el mayor aumento fue observado sobre el catalizador CoMo (principalmente a 320 y 340° C). Se podría concluir que la hidrogenación completa se suprime sobre los catalizadores de fósforo Ru, incluso cuando se aumentó la temperatura. Esta es una observación muy interesante porque esta situación indica que, al usar catalizadores basados en Ru de fósforo para el procesamiento de gasolina FCC, se debe evitar la hidrogenación total de olefinas a parafina.



Figuras 25. a) Relación 2MB / olefina *versus* temperatura de reacción
b) Relación isomerización / olefina *versus* temperatura de reacción

Finalmente, la relación isomerización / olefina disminuyó con un aumento de la temperatura de reacción (Figura 25 b). La muestra P / Ru-3.0 mostró la capacidad de isomerización superior (relación de isomerización / olefina más alta), mientras que el catalizador CoMo muestra la

relación de isomerización / olefina más baja, en comparación con las otras muestras. En resumen, teniendo en cuenta que los catalizadores para el hidrotratamiento de la gasolina FCC deben promover la reacción de desulfuración en lugar de la hidrogenación de olefinas, su alta actividad de HDS, baja hidrogenación de olefinas a parafinas (únicamente se formó 2-metil-butano) y gran capacidad de isomerización de olefinas, los catalizadores de fosforo Ru son catalizadores prometedores para el hidrotratamiento de gasolina FCC [doi: 10.3390 / catal7120377].

5. CONCLUSIONES

1. De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que la hipótesis fue verificada. Se obtuvieron materiales con diferentes valores de actividad catalítica, el catalizador P/Ru-3.0 mostró valores superiores al catalizador de referencia CoMoS / γ -Al₂O₃ (sulfuro comercial), por lo anterior se demuestra el potencial de este tipo de materiales en reacciones de HDS.
2. Respecto a la síntesis del soporte, se buscó un material con relativa alta área superficial, de acuerdo a las variantes utilizadas en la metodología experimental, las condiciones de síntesis primordiales que nos permitieron obtener dichos valores fue: el tiempo de reacción entre el surfactante y el reactivo TEOS (fuente de sílice), además la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de envejecimiento (temperatura “nube” del polímero).
3. Las fases activas (RuP y Ru₂P) se obtuvieron a través de la reducción de fosfato de amonio a alta temperatura con RuCl₃. Su síntesis se logró in situ después de llevar a cabo la reducción del fosfato en un flujo de H₂ y una posterior etapa de pasivación con N₂, con lo cual se evitó su forma de óxido RuO.
4. Los resultados de caracterización nos permiten concluir que obtuvimos materiales en los que las fases activas son RuP y Ru₂P (DRX) con valores de relativa alta área superficial (536 m²). También observamos a través de su caracterización la presencia de nuestros elementos de interés (P y Ru) añadidos al soporte catalítico y en la superficie de los materiales (TEM, EDS, XPS), además de la presencia de sitios activos en los catalizadores debido a su acidez e interacción con H₂ (TPD, CO).
5. De acuerdo a la actividad catalítica y selectividad se obtuvieron materiales que nos permiten remover azufre en la reacción de HDS de 3MT. Teniendo en cuenta que los catalizadores para el hidrotreatmento de la gasolina FCC deben promover la reacción de desulfuración en lugar de la hidrogenación de olefinas, su alta actividad de HDS, baja hidrogenación de olefinas a parafinas (solo se formó 2-metil-butano) y una gran isomerización de olefinas, los catalizadores de fosforo Ru son catalizadores prometedores para el hidrotreatmento de gasolina FCC [doi: 10.3390 / catal7120377].

REFERENCIAS

1. A. Infantes-Molina, C. Moreno-León, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, E. Rodríguez-Castellón, and A. Jiménez-López, "Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation on MoP/SiO₂ catalysts: Effect of catalyst preparation method," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113–114, pp. 87–99, 2012.
2. Alonso, G., Berhault, G., Aguilar A., Collins, V., Ornelas, C., Fuentes, S., Chianelli, R.R. 2002. *Journal of Catalysis* 208: 359-369.
3. Andonova, S., Vladov, Ch., Kunev, V., Mitov, I., Tyuliev, G., Fierro, J.L.G., Damyanova, S., Petrov., S., *Applied Catalysis A: General* 298 (2006) 94-102.
4. Breyse, M., Portefaix, J.L. and Vrinat, M., *Catalysis Today* 10 (1991) 489-565.
5. Chianelli, R.R., Berhault, G., Raybaud, P., Kazstelan, S., Hafner, J., Toulhoat, H. 2002. *Applied Catalysis A: General* 227: 83-96.
6. Chiranjeevi, T., Kumar, P., Maity, S.K., Rana, M.S., Murali Dhar, G., Prasada Rao, T.S.R., *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45 (2001) 547-556.
7. Chiranjeevi, T., Kumar, P., Rana, M.S., Murali Dhar, G., Prasada Rao, T.S.R. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 181 (1-2) (2002) 109-117.
8. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, 1998.
9. Flodstrom, K. y Alfrdsson, V., *Microporous and Mesoporous Materials* 59 (2003) 167-176.
10. Grzechowiak, J. R., Wereszczako-Zielinska, I., Rynkowski, J., Ziólek, M., *Applied Catalysis A: General* 250 (2003) 95-103.
11. Guan Q., Sun C., Li R., Li W., *Catalysis Communications* 14 (2011) 114–117
12. Halachev, T., de los Reyes, J.A., Araujo, C., Dimitrov, L., Cordoba, G. , *Stud. Surf. Sci. Catal.* 127 (1999) 401-404.
13. Halachev, T., Nava, R., Dimitrov, L., *Appl. Catal. A: Gen.* 169 (1) (1998) 111-117.
14. Houalla, M., Nag, N.K., Sapre, A.V., Broderick, D.H., Gates, B.C., *AIChE J.* 24 (1978) 1015-1021.
15. Ishihara, A., Itoh, T., Hino, T., Masatoshi, N., Qi, P., and Kabe, T. 1993. *Journal of Catalysis* 140: 184-189.
16. J. Chen, L. Sun, R. Wang, and J. Zhang, "Hydrodechlorination of chlorobenzene over Ni₂P/SiO₂ catalysts: Influence of Ni₂P loading," *Catal. Letters*, vol. 133, no. 3–4, pp. 346–353, 2009.
17. Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W. 1999. *Chemistry and Engineering*. Kodansha and WILEY-VCH. Tokyo, 4-16, 36-37, 350-352.

18. Kostova, N.G., Spojakina, A.A., Jiratova, K., Solcova, O., Dimitrov, L.D., Petrov, L.A., *Catal. Today* 65 (2-4) (2001) 217-223.
19. Kouzu, M., Kuriki, Y., Hamdy, F., Sakanishi, K., Sugimoto, Y., Saito, I. *Applied Catalysis A: General* 265 (2004) 61-67.
20. Ledoux, M. J., Micraux, O., Agostini, G., Pannisod, P. 1986. *Journal of Catalysis* 102 : 275-288.
21. López Cordero, R., López Agudo, A., *Applied Catalysis A: General* 202 (2000) 23-25.
22. López-Salinas, E., Espinosa, J. G., Hernández-Cortez, J.G., Sánchez-Valente, J., Nagira, J. 2005. *Catalysis Today* 109: 69-75.
23. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, and R. Ryoo, "Characterization of the porous structure of SBA-15," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 7, pp. 1961–1968, 2000.
24. Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M., Vrinat, M. 1999. *Applied Catalysis A: General* 187: 179-186.
25. Michaud, P., Lemberon, J.L., Pérot, G. 1998. *Applied Catalysis A: General* 169: 343-353.
26. Murali Dhar, G., Muthu Kumaran, G., Manoj Kumar, Rawat, K. S., Sharma, L. D., David Raju, B. and Rama Rao, K. S., *Catal. Today* 99 (2005) 309.
27. Okamoto, Y., Ochiai, K., Kawano, M. and Kubota, T., *Journal of Catalysis* 222 (2004) 143-151.
28. Oyama S. T., Gott T., Zhao H., Lee Y., 2009. *Catalysis Today* Vol. 143 p. 94-107.
29. Pawelec, B., Damyanova, S., Mariscal, R., Fierro, J.L.G., Sobrados, I., Sanz, J. Petrov, L., J. *Catal.* 223 (2004) 86-97.
30. Pawelec, B., Mariscal, R., Fierro, J.L.G., Greenwood, A., Vasudevan, P.T. *Applied Catalysis A: General* 206 (2001) 295-307.
31. Pecoraro, T.A., and Chianelli, R. R. 1981. *Journal of Catalysis* 67: 430-445.
32. Plantenga, F. L., Cerfontain, R., Eijsbouts, S., Van Houtert, F., Riley K., Soled, S., Miseo, S., Anderson, G., Fujita, K. 2001. *Akzo-Nobel Catalysts, Exxon Mobil, Nippon Ketjen Co.* 1-15.
33. Pophal, C., Kameda, F., Hoshino, K., Yoshinaka, S., Segawa, K., *Catalysis Today* 39 (1997) 21-32.
34. Prins R., Bussell M.E., *Catal Lett* (2012) 142:1413–1436
35. Rana, M.S., Ancheyta, J., Rayo, P., Maity, S.K. 2004. *Catalysis Today* 98: 151-160.
36. Rana, M.S., Maity, S.K., Ancheyta, J., Murhali Dhar, G., Prasada Rao, T.S.R. *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 165-176.
37. Sakashita, Y., Araki, Y., Shimada, H., *Applied Catalysis A: General* 215 (2001) 101-110.
38. Schulz, H., Böhringer, W., Waller, P., Ousmanov, F. 1999. *Catalysis Today* 49: 87-97.
39. Shah, P., Ramaswamy A.V., Lazar K., Ramaswamy V. 2007. *Microporous and Mesoporous Materials*.100: 210–226
40. Shimada, H., *Catalysis Today* 86 (2003) 17-29.
41. Song, C., Reddy, K.M., *Appl. Catal. A: Gen.* 176 (1999) 1-10.

42. Song, C., Reddy, K.M., in: V. Murugesan, B. Aranbindoo, M. Palanichamy (Eds.), *Recent Trends in Catalysis*, Narosa Publishing House, New Delhi, India, 1999, pp. 1-13 (Chapter 1).
43. Stanislus A., Marafi A., Rana M. S., *Catalysis Today* 153 (2010) 1-68.
44. Suvanto, M., Rätty, J., Pakkanen, T.A., *Applied Catalysis A: General* 181 (1999) 189-199.
45. Taguchi, A., Schuth, F. 2005. *Microporous and Mesoporous Materials*. *Chem. Soc.* 77: 1–45.
46. Tanev, P.T., Chibwe, M., Pinnavaia, T.J., *Nature* 368 (1994) 317.
47. Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J. *Science* 267 (1995) 865.
48. Thomazeau, C., Geantet, C., Lacroix, M., Danot, M. and Harle, V., *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*. Vol. 60, No. 5 (2005) pp. 781-790.
49. Topsøe, H. and Clausen, B.S., *Applied Catalysis A: General* 25 (1986) 273-295.
50. Tuel, A., *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 151.
51. Turaga, U.T., Song, C., *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.* 46 (2001) 275-279
52. Van Der Voort, P., Ravikovitch, P.I., Niemark, A.V., Bengelloun, M., Van Barel, E., De Jong, K.P., Weckhuysen B.M. and Vansant, E.F., *Stud., Surf. Sci. Catal.* 141 (2002) 45.
53. Vradman, L., Landau, M.V., Herskowitz, M., Ezersky, V., Talianker, M., Nikitenko, S., Koltypin, Y. and Gedanken, A., *J. Catal.* 213 (2003) 163.
54. Vrinat, M.L., *Applied Catalysis A: General* 6 (1983) 137-158.
55. W. C. Conner and J. L. Falconer, "Spillover in Heterogeneous Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 759–788, 1995.
56. Wang, Q., Wang, Z., Yin, X., Zhou, L., Zhang, M., *Materials Research Bulletin* 74 (2016) 98-102.
57. Wei, Z.B., Yan, W., Zhang, H., Ren, T., Xin, Q., Li, Z., *Applied Catalysis A: General* 167 (1998) 39-48.
58. Weisser, O., and Landa, S. 1973. Pergamon Press, New York, p. 506.
59. Whitehurst, D. D., Isoda, T., Mochida, I. 1998. *Advances in Catalysis*. Academic Press Vol. 42 p. 345.
60. Y. Shu and S. T. Oyama, "Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of carbon-supported transition metal phosphides," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 7, pp. 1517–1532, 2005.
61. Yang, R.T., Pinnavaia, T.J., Li, W., Zhang, W. J., *Catal.* 172 (1997) 488.
62. Zepeda, T. A., Fierro, J.L.G., Pawelec, B., Nava, R., Klimova, T., Fuentes, G.A., and Halachev, T., *Chem. Mater.* 17 (2005) 4062.
63. Zepeda, T.A., Halachev, T., Pawelec, B., Nava, R., Klimova, T., Fuentes, G.A. and Fierro, J.L.G., *Catal. Commun.* 7 (2006) 33.
64. Zhang, W., Froba, M., Wang, J., Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J., *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9164.
65. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., *Science* 279 (1998) 548.
66. Zhao, D.Y., Huo, Q.S., Feng, J.L., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.