



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

*Campus Tuxtepec*



---

# Hidrodeshulfuración profunda por $\text{MoS}_2$ promovido con Co/Ni y modificado con carbono

---

*Tesis que presenta:*

Aracely Del Carmen Martínez Olguín

*Para obtener el grado académico de:*

Licenciado en Ciencias Químicas

*Director:*

Dra. Martha Emilia Poisot Vázquez

TUXTEPEC, OAX. JUNIO DEL 2013



# UNIVERSIDAD DEL PAPAALOAPAN

## CAMPUS TUXTEPEC

San Juan Bautista Tuxtepec, Oax. a 13 de Mayo de 2013

**Asunto:** Autorización de impresión de tesis

**L.P. YESENIA BARRIENTOS ARENAL**  
**JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES**  
**UNIVERSIDAD DEL PAPAALOAPAN**  
**P R E S E N T E**

Sirva la presente para infórmale que los abajo firmantes, miembros de la comisión revisora de la tesis de la Srita. Aracely del Carmen Martínez Olguín (pasante de la Licenciatura en Ciencias Químicas de la UNPA, número de matrícula 06060003), manifestamos que después de examinar su trabajo de tesis autorizamos la impresión del manuscrito que lleva por título "Hidrodesulfuración profunda por  $\text{MoS}_2$  promovido con Co/Ni y modificado con carbono" para su posterior presentación y defensa por parte de la sustentante. El trabajo se realizó bajo la dirección de la Dra. Martha E. Poisot Vázquez.

Sin otro asunto en particular nos despedimos quedando atentos ante cualquier duda o aclaración.

**A t e n t a m e n t e**

terra uberrima, mens aperta

BØu Lo-tama, chi ji ju

---

**Dr. Erick A. Juárez Arellano**  
**Profesor-Investigador**  
**Universidad del Papaloapan**

---

**Dra. Martha Emilia Poisot Vázquez**  
**Profesor-Investigador**  
**Universidad del Papaloapan**

---

**Dra. Jacqueline Capataz Tafur**  
**Profesor-Investigador**  
**Universidad del Papaloapan**

---

**Dra. Teresa Hernández Quiroz**  
**Profesor-Investigador**  
**Universidad Veracruzana**

---

**Dr. José Alberto Lumbreras Pacheco**  
**Profesor-Investigador**  
**Universidad del Istmo**

C.c.p. M. en C. Héctor López Arriola, Vice Rector Académico de la UNPA, para su conocimiento.  
Dr. Jemuel Pérez Picaso, Jefe de Carrera de la Licenciatura en Ciencias Químicas.

---

[www.unpa.edu.mx](http://www.unpa.edu.mx)

Campus Tuxtepec  
Calle Circuito Central, No.200, col. Parque Industrial  
C.P. 68301, Tuxtepec, Oax. Tel: 01 (287) 87 5 92 40

Campus Loma Bonita  
Av. Ferrocarril s/n, Cd. Universitaria  
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax. Tel: 01 (281) 87 2 22 39

## DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Declaro que la siguiente tesis de licenciatura fue elaborada totalmente por mí y revisada por mi director de tesis. Todos los fragmentos recabados de textos han sido referenciados como tal.

Se agradece explícitamente a aquellos que han facilitado algún equipo o método durante la realización de este trabajo.

Atentamente  
Aracely Del Carmen Martínez Olguín

*A mis padres*

## AGRADECIMIENTOS

Al apoyo económico brindado por el Fondo Sectorial Conacyt - Secretaría de Energía - Hidrocarburos a través del proyecto denominado "Desarrollo de catalizadores soportados para la producción de combustibles de ultra bajo azufre" de número 117373.

Al apoyo económico brindado por el proyecto PROMEP 103.5/10/7592, 2008-02 titulado "Síntesis y caracterización de catalizadores Co (Ni) MoS<sub>2</sub>, soportados y no soportados, modificados con boro y evaluación de su actividad en hidrodesulfuración"

A mi director de tesis, la Dra. Martha Poisot Vázquez por todo el apoyo, sugerencias, paciencia y tiempo brindados durante el desarrollo de mi tesis.

Al Dr. Erick A. Juárez Arellano, a la Dra. Jacqueline Capataz Tafur, a la Dra. Teresa Hernández Quiroz y al Dr. José Alberto Lumbreras Pacheco por las correcciones, sugerencias y el tiempo brindados en la revisión de este trabajo.

Al Dr. Juan Cruz Reyes y al Dr. Mario Del Valle Granados por la estancia de investigación durante Agosto-Septiembre del 2010 en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería en el laboratorio de catálisis heterogénea de la UABC - Unidad Tijuana.

Al Dr. Trino A. Zepeda Partida, al Dr. J. Noé Díaz de León Hernández, al Dr. Gabriel Alonso Núñez y al Dr. Sergio Fuentes Moyado por las facilidades prestadas en el uso del reactor PARR del laboratorio de catálisis del CNyN, UNAM y al Dr. Óscar Olvera Olmeda por la asesoría en la espectroscopía Raman realizada también en el CNyN.

Al Dr. Mario Valera Zaragoza por su asesoramiento en el equipo de Análisis Térmico en la UNPA-Tuxtepec.

Al Dr. Guillermo Ramírez Galicia y al Dr. Erick A. Juárez Arellano por sus consejos y por no dejarme desistir.

Al M. en C. Héctor López Arjona por motivarme siempre.

A mi familia por brindarme su apoyo incondicional.

A Luis por estar siempre conmigo. Y a mis amigos Alex, Fabricio, Désirée y Jenni por escucharme y animarme mientras alcanzaba la meta.

---



---

## ÍNDICE

NOMENCLATURA	1
LISTA DE TABLAS	2
LISTA DE FIGURAS	2
RESUMEN	6
ABSTRACT	7
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>8</b>
1.1 Referencias	10
<b>2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS</b>	<b>11</b>
2.1 Generalidades	11
2.1.1 Hidrotratamiento catalítico (HDT)	11
2.1.2 Hidrodesulfuración (HDS)	12
2.2 Catalizadores de HDS	13
2.2.1 Catalizadores modificados con carbono	15
2.3 El disulfuro de molibdeno, MoS <sub>2</sub>	16
2.4 El papel del modelo Co/Ni-Mo-S	17
2.5 Desulfuración directa (DSD) e Hidrogenación (HID) de la HDS	18
2.6 Referencias	22
<b>3. PROBLEMA A RESOLVER</b>	<b>24</b>
3.1 Planteamiento del Problema	24
3.2 Justificación	24
3.3 Hipótesis	24
3.4 Objetivo General	25
3.5 Objetivos Particulares	26
<b>4. MÉTODO EXPERIMENTAL</b>	<b>27</b>
4.1 Síntesis de catalizadores	27
4.1.1 Síntesis de tetratiomolibdato de amonio ATTM, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>	30
4.1.2 Síntesis de precursores y catalizadores	30
4.1.3 Descomposición térmica de precursores	31
4.2 Caracterización de precursores y catalizadores	32
4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) de polvos	32
4.2.2 Espectroscopía Infrarrojo (IR)	34
4.2.3 Análisis térmico (TGA, DTA)	35
4.2.4 Espectroscopía Raman	36
4.3 Evaluación catalítica de catalizadores	37

---

4.3.1 Actividad catalítica	37
4.3.2 Cromatografía de gases (CG)	39
4.4 Referencias	40
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>42</b>
5.1 Caracterización de los precursores de catalizador	42
5.1.1 Difracción de Rayos X (DRX) de polvos	42
5.1.2 Espectroscopía Infrarrojo (IR)	46
5.1.3 Análisis térmico (TGA, DTA)	53
5.2 Catalizadores	61
5.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) de polvos	61
5.2.2 Espectroscopía Infrarrojo (IR)	66
5.2.3 Análisis térmico (TGA, DTA)	68
5.2.4 Espectroscopía Raman	73
5.2.5 Evaluación catalítica	74
5.3 Referencias	80
<b>6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b>	<b>81</b>
<b>7. APÉNDICES</b>	<b>83</b>
7.1 Velocidad de reacción	83
7.2 Gráficas de TGA/DTA de catalizadores de cobre y níquel	85

---

 NOMENCLATURA

Fig.	Figura
HDT	Hidrotratamiento catalítico
HDS	Hidrodesulfuración
DBT	Dibenzotiofeno
4-MDBT	4-metildibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
ppm	Partes por millón
CHB	Ciclohexilbenzeno
BF	Bifenilo
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
BCH	Biciclohexano
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
Pemex	Petróleos Mexicanos
OECD	Organisation for economic co-operation and development
DTA	Dietilentriamina
DEDTA	N, N Dietil dietilentriamina
TEDTA	N, N, N', N' Tetraetil dietilentriamina
PMDTA	N,N,N',N'',N'' Pentametil dietilentriamina
n-DTAp	Precursor de níquel con DTA
n-DEDTAp	Precursor de níquel con DEDTA
n-TEDTAp	Precursor de níquel con TEDTA
n-PMDTAp	Precursor de níquel con PMDTA
c-DTAp	Precursor de cobalto con DTA
c-DEDTAp	Precursor de cobalto con DEDTA
c-TEDTAp	Precursor de cobalto con TEDTA
c-PMDTAp	Precursor de cobalto con PMDTA

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
2.1	Principales compuestos azufrados en diesel.	12
4.1	Reactivos usados para sintetizar los compuestos de coordinación.	28
4.2	Contenido de carbono de los ligantes y de los precursores obtenidos.	28-29
4.3	MTCl <sub>2</sub> y ligante usado en la síntesis de compuestos de coordinación.	29
4.4	Condiciones de operación del reactor Parr - 4560.	38
4.5	Tiempo de retención de los productos de HDS de DBT medido.	39
5.1	Codificación de los precursores y catalizadores sintetizados.	42
5.2	Bandas características en IR de aminas alifáticas.	47
5.3	PDF No. 371492, MoS <sub>2</sub> hexagonal (molibdenita 2-H).	63
5.4- 5.5	Diferencia en peso de la serie de catalizadores de níquel y cobalto.	73

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
2.1	Emisiones de SO <sub>x</sub> , toneladas, en México.	11
2.2	Estructura del MoS <sub>2</sub> . a) Modelo hipotético de esferas (vista superior) de MoS <sub>2</sub> hexagonal exponiendo los bordes de Mo y S. b) Estructura triangular de clusters de MoS <sub>2</sub> exponiendo los bordes de S. c) Imagen STM de MoS <sub>2</sub> soportado en Au.	16
2.3	a) Modelo de esferas de la fase activa Co-Mo-S, donde el Co está completamente sustituido en los bordes de S. b) Imagen STM de Co-Mo-S.	17
2.4	Modelo de la fase Co-Mo-S sobre alúmina.	18
2.5	Rutas de HDS del DBT.	20
2.6	Rutas de HDS del 4,6-DMDBT.	21
4.1	Esquema del método experimental utilizado.	27

---

4.2	Rampa de calentamiento programado, 3h a 400°C.	31
4.3	Rampa de calentamiento programado, 1h a 600°C.	31
4.4	Reflexión de Bragg de un conjunto de planos paralelos.	33
4.5	Difractómetro de Rayos X D8 Advance.	34
4.6	Espectrofotómetro de IR Spectrum 100.	35
4.7	Equipo de análisis térmico simultáneo STA 600.	36
4.8	a) Cromatógrafo de Gases 7890A de Agilent Technologies y b) Reactor Parr - 4562HT.	40
5.1	DRX de a) n-DTAp, b) n-DEDTAp y c) n-TEDTAp.	43-44
5.2	DRX de a) c-DTAp, b) c-DEDTAp y c) c-TEDTAp.	45-46
5.3	Espectro de IR de la Dietilentriammina, DTA.	48
5.4	Espectro de IR de la Pentametildietilentriammina, PMDTA.	48
5.5	Espectro IR de n-DTAp.	49
5.6	Espectro IR n-DEDTAp.	49
5.7	Espectro IR de n-TEDTAp.	50
5.8	Espectro IR de n-PMDTAp.	50
5.9	Espectro IR de c-DTAp.	51
5.10	Espectro IR de c-DEDTAp.	51
5.11	Espectro IR de c-TEDTAp.	52
5.12	Espectro IR de c-PMDTAp.	52
5.13	TGA, DTA de n-DTAp.	54
5.14	TGA, DTA de n-DEDTAp.	54
5.15	TGA, DTA de n-PMDTAp.	55
5.16	TGA, DTA de n-TEDTAp.	56
5.17	TGA, DTA de c-DTAp.	57
5.18	TGA, DTA de c-DEDTAp.	58
5.19	TGA, DTA de c-PMDTAp.	59
5.20	TGA, DTA de c-TEDTAp.	60

---

5.21	DRX de catalizadores de níquel, tratamiento térmico a 400°C.	61
5.22	DRX de catalizadores de cobalto, tratamiento térmico a 400°C.	62
5.23	DRX de catalizadores níquel, tratamiento térmico a 600°C.	62
5.24	DRX de catalizadores de cobalto, tratamiento térmico a 600°C.	63
5.25	DRX de las fases identificadas en el catalizador n-PMDTAc.	64
5.26	DRX de las fases identificadas en el catalizador c-DTAc.	65
5.27	Espectro de IR de catalizadores de níquel, tratamiento térmico a 400°C.	66
5.28	Espectro de IR de catalizadores de cobalto, tratamiento térmico a 400°C.	67
5.29	Espectro de IR de catalizadores de níquel, tratamiento térmico a 600°C.	67
5.30	Espectro de IR de catalizadores de cobalto, tratamiento térmico a 600°C.	68
5.31	a) TGA, b) DTA de catalizadores de níquel, tratamiento térmico a 400°C.	69
5.32	a) TGA, b) DTA de catalizadores de cobalto, tratamiento térmico a 400°C.	70
5.33	a) TGA, b) DTA de catalizadores de níquel, tratamiento térmico a 600°C.	71
5.34	a) TGA, b) DTA de catalizadores de cobalto, tratamiento térmico a 600°C.	72
5.35	Espectro Raman de catalizadores de cobalto.	74
5.36	Gráficas de conversión de DBT de a) c-DTAc, b) c-DEDTAc, c) c-TEDTAc y d) c-PMDTAc.	75
5.37	Gráficas de rendimiento de los productos en la conversión de DBT de a) c-DTAc, b) c-DEDTAc, c) c-TEDTAc y d) c-PMDTAc.	76
5.38	Gráficas de selectividad de a) c-DTAc, b) c-DEDTAc, c) c-TEDTAc y d) c-PMDTAc.	77
5.39	Gráficas de concentración de los productos de conversión del DBT de a) c-DTAc, b) c-DEDTAc, c) c-TEDTAc y d) c-PMDTAc.	78
7.1	Comportamiento de una reacción con velocidad de reacción de orden 1.	83

---

7.2	TGA, DTA de catalizadores de níquel a) n-DTAc, b) n-DEDTAc, c) n-PMDTAc, d) n-TEDTAc, tratamiento térmico a 400°C.	85-86
7.3	TGA, DTA de catalizadores de cobalto a) c-DTAc, b) c-DEDTAc, c) c-PMDTAc, d) c-TEDTAc, tratamiento térmico a 400°C.	87-88
7.4	TGA, DTA de catalizadores de níquel a) n-DTAc, b) n-DEDTAc, c) n-PMDTAc, d) n-TEDTAc, tratamiento térmico a 600°C.	89-90
7.5	TGA, DTA de catalizadores de cobalto a) c-DTAc, b) c-DEDTAc, c) c-PMDTAc, d) c-TEDTAc, tratamiento térmico a 600°C.	91-92

## RESUMEN

Se sintetizaron cuatro catalizadores de MoS<sub>2</sub> promovidos con Ni (n-DTAc, n-DEDTAc, n-TEDTAc, y n-PMDTAc) y cuatro catalizadores promovidos con Co (c-DTAc, c-DEDTAc, c-TEDTAc y c-PMDTAc) los cuales fueron modificados con contenido gradualmente progresivo de carbono. Los catalizadores fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarrojo, difracción de Rayos X, espectroscopía Raman y evaluados en la reacción de HDS de DBT.

El catalizador con menor contenido de carbono, c-DTAc (19.6%) fue el que alcanzó una mayor actividad catalítica con un porcentaje de conversión cercano al 25% de DBT.

La aportación de este trabajo radica en la síntesis del catalizador sin el paso de sulfuración ni calcinación por medio de un método económico y un proceso de síntesis que no daña el medio ambiente.

## ABSTRACT

In this work we synthesized four MoS<sub>2</sub> catalysts promoted with Ni (n-DTAc, n-DEDTAc, n-TEDTAc, and n-PMDTAc) and four catalysts promoted with Co (c-DTAc, c-DEDTAc, c-TEDTAc y c-PMDTAc) which were modified with carbon. The catalysts were characterized by infrared spectroscopy, X-Ray diffraction, Raman spectroscopy and catalytically evaluated.

The catalyst with a lower carbon content, c-DTAc (19.6%) was the best and achieved a higher catalytic activity with a conversion rate of around 25% of DBT.

The contribution of this work is catalyst synthesis without the steps of calcining or sulfidation through an economical method and a synthesis process which does not damage the environment.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las principales fuentes de combustibles son el petróleo, carbón y gas natural. Sin embargo, el uso de ellos no sólo ha traído consecuencias favorables para la humanidad. La emisión descontrolada de gases de efecto invernadero (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) al medio ambiente por el uso de motores de combustión ha aumentado la contaminación en la atmósfera. La OECD proyecta que al no seguirse las políticas pertinentes para combatir el cambio climático, las emisiones de gases de efecto invernadero podrían crecer hasta 52% para el 2050. Lo que involucra un aumento en la temperatura global de entre 1.7°C y 2.4°C, el doble del incremento registrado entre 1899 y 2005 [1]. Aunque en los Protocolos de Viena-1985, Montreal-1987 y Kyoto-1997 se estableció un precedente como respuesta a los problemas ambientales; la innegable contaminación actual del aire y las estadísticas proporcionadas por organizaciones internacionales, han aumentado la preocupación mundial por el medio ambiente a tal grado que se han establecido nuevas normativas para reducir la emisión de estos gases y así mejorar la calidad del medio ambiente.

En México, dentro de las emanaciones de gases de efecto invernadero, el control de las emisiones de SO<sub>x</sub> a la atmósfera es un punto al que se le ha brindado mucha atención. Este interés se debe a las grandes cantidades de SO<sub>x</sub> que son emitidas a la atmósfera en comparación con otros países. En 2005, México se ubicó en el tercer lugar como generador de SO<sub>x</sub> en el mundo, con 2.9 millones de toneladas por año [2]. A partir de ese año, se ha establecido hasta 20 ppm como nivel máximo permisible de contenido de azufre en el diesel [3]. A nivel mundial también se han establecido nuevas especificaciones, por ejemplo en 2006 para Estados Unidos y Canadá el límite se fijó hasta 15 ppm, mientras que en Europa el límite se ubica entre 10-15 ppm [4,5]. De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-

2010 la concentración de dióxido de azufre como contaminante atmosférico no debe rebasar el límite máximo de 0.110 ppm promedio en 24 horas, una vez al año o rebasar los 0.025 ppm de promedio anual [6]. Por otro lado Pemex ha reportado una tendencia a la baja en las emisiones de SO<sub>x</sub> en México, Fig. 2.1 [7].

El azufre está presente como una impureza en los combustibles derivados del petróleo, por lo tanto la combustión de estos origina SO<sub>2</sub>. La liberación de estos óxidos conduce a la formación de ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> provocando la "lluvia ácida". Por lo tanto, en las refinerías se busca eliminar el azufre de los combustibles antes de la combustión. Así, para lograr el nivel especificado (de hasta 20 ppm de contenido de azufre en el diesel) el desarrollo de catalizadores se ha convertido en una gran vía para la obtención de combustibles fósiles con muy bajo contenido de azufre. Actualmente se buscan catalizadores más activos, selectivos y estables capaces de remover el azufre en el diesel para generar diesel de ultra bajo azufre (DUBA). Esta misión ha originado un lazo de trabajo entre la academia y la industria.

Uno de los procesos que ha venido cobrando mayor importancia dentro de los complejos industriales es el proceso de hidrodesulfuración, el cual consiste en reducir la cantidad de azufre (una impureza contaminante) que se encuentra en el petróleo desde su formación en el subsuelo. Es importante destacar que a medida que el crudo es más pesado el contenido de contaminantes como el azufre es mayor, por lo que se han generado diversos estudios para disminuir su contenido usando catalizadores comerciales a base de Mo (Molibdeno) en el proceso de HDS. Además de su importancia ambiental, estos catalizadores tienen la capacidad de reducir la corrosión de los equipos y motores donde se usan estos hidrocarburos.

Por lo anterior, en el presente trabajo se prepararon catalizadores para HDS por MoS<sub>2</sub> promovidos con cobalto/níquel y modificados con carbono con el objetivo de disminuir el contenido de azufre del petróleo a partir del uso de los catalizadores sintetizados.

### 1.1 Referencias

- [1] OECD. Climate Change: Meeting the Challenge to 2050 (2008). Disponible en: <<http://www.oecd.org/bookshop>> [Del 1 de septiembre 2012].
- [2] OECD, Compendio 2006-2007. Total Emissions of Traditional Air Pollutants Total. Disponible en: <<http://www. www. oecd.org>> [Del 30 de julio 2012].
- [3] Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Disponible en: < <http://www.economia-noms.gob.mx> > [Del 23 de agosto 2012].
- [4] S. Mayo, N.J. Gudde, E. Brevoord, F. Plantenga, G. Hoekstra, Paper AM-02-98, National Petroleum and Refiners Association Annual Meeting, San Antonio, TX, 17-19 March 2002.
- [5] European Union. Fuel Regulations. Disponible en: <<http://www.dieselnet.com/standards/eu/fuel.php>> [Del 5 de agosto 2012].
- [6] Norma Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-2010, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>). Valor normado para la concentración de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Disponible en: < <http://dof.gob.mx/index.php> > [Del 23 de agosto 2012].
- [7] Petróleos Mexicanos: Informe de Responsabilidad Social (IRS 2011) Disponible en: < <http://www.pemex.com> > [Del 1 de julio 2012].

## 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

En México Pemex ha reportado una reducción en las emisiones de SO<sub>x</sub> en México de 50.2 % respecto al máximo en 2008, según lo muestra la Fig. 2.1.

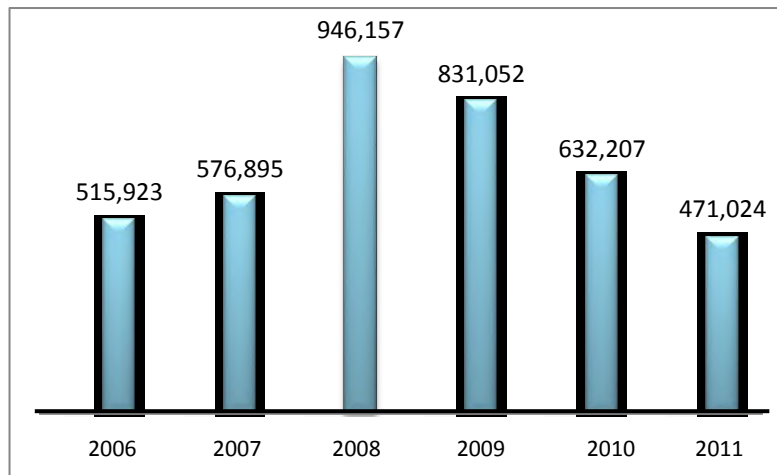


Fig. 2.1 - Emisiones de SO<sub>x</sub>, toneladas, en México.

### 2.1 Generalidades

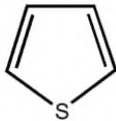
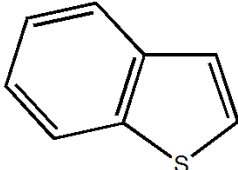
#### 2.1.1 Hidrotratamiento catalítico (HDT)

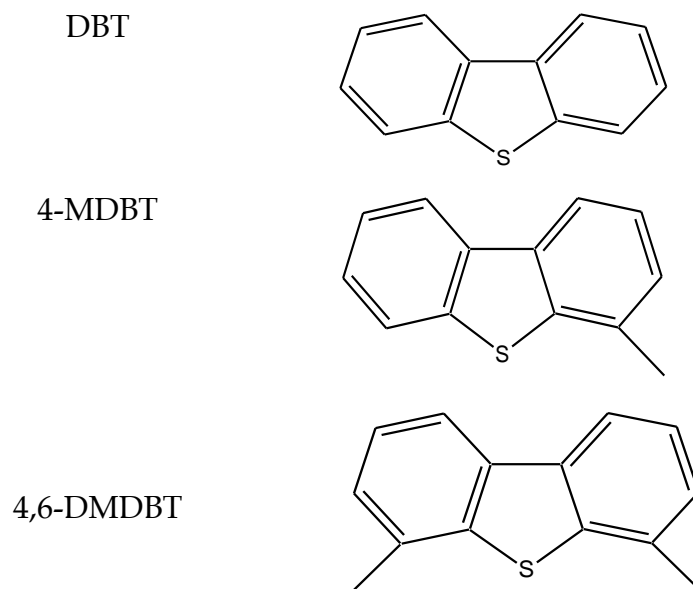
El HDT es el procedimiento utilizado como estrategia para satisfacer las demandas ambientales sobre el contenido de S, N y O en los combustibles. El proceso de HDT consiste en hacer reaccionar fracciones de petróleo con H<sub>2</sub>, en presencia de un catalizador para reducir principalmente el contenido de compuestos azufrados. Las reacciones de mayor interés en el HDT son la hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenitrogenación (HDN) para el mejoramiento de combustibles fósiles y la hidroxigenación (HDO) para el mejoramiento de biocombustibles. En estas reacciones se eliminan los átomos de S, N y O respectivamente, mediante la aplicación de calor (350°C) en un reactor bajo presión de hidrógeno (54.44 atm) [1].

### 2.1.2 Hidrodesulfuración (HDS)

La HDS es el proceso convencional para remover compuestos organosulfurados mediante la extracción de azufre en presencia de  $H_2$  y el catalizador adecuado. Para eliminar el azufre presente en los compuestos aromáticos se rompen los enlaces C-S mediante hidrogenación y se obtienen como productos finales de reacción compuestos desulfurados y  $H_2S$ . Las moléculas azufradas de mayor interés son los derivados del tiofeno presentes en el diesel y la gasolina, ver tabla 2.1, entre ellos los dibenzotiofenos (DBT), los cuales están formados por un heterociclo de cinco miembros (donde el heteroátomo es el azufre) fusionado con anillos bencénicos a cada lado del heterociclo. Así, el mayor obstáculo en la producción de combustibles con muy bajo contenido de azufre es la desulfuración de los DBT alquilados. Los compuestos que ofrecen mayor resistencia a la remoción de azufre son las moléculas aromáticas con grupos metilo en las posiciones 4 y 4, 6. El 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) respectivamente [2] (Tabla 2.1). Debido a que la HDS sólo logra remover el azufre de los tiofenos y benzotiofenos, para los compuestos dibenzotiofénicos que son más refractarios se han implementado técnicas mejoradas de desulfuración conocidas como HDS profunda.

Tabla 2.1 Principales compuestos azufrados en diesel.

Compuesto	Estructura
Tiofeno	
Benzotiofeno	



La HDS profunda surge como un proceso específico para los compuestos azufrados de alto peso molecular contenidos en la fracción diesel y gasolina. Las condiciones de operación de presión de hidrógeno (79 atm) y temperatura ( $> 370^{\circ}\text{C}$ ) son más severas que en la HDS. Estas condiciones dan como resultado un gran consumo de hidrógeno y reducen la vida del catalizador, elevando los costos de operación. Sin embargo, han surgido diversos estudios sobre HDS profunda y del desarrollo de tecnologías alternativas o complementarias [3].

## 2.2 Catalizadores de HDS

Un buen catalizador de HDS debe ser muy activo, maximizando la conversión catalítica; selectivo, capaz de definir la dirección en que se desarrollará la reacción originando los productos deseados y estables, mostrando un tiempo de vida y producción adecuados [1,3].

La historia de los catalizadores comienza en 1926 en los laboratorios BASF, donde se elaboró un catalizador mezcla de  $\text{MoO}_3$  (53.5 % en peso),  $\text{ZnO}$  (30 % en peso) y  $\text{MgO}$  (16.5 % en peso). El desarrollo de los catalizadores ha evolucionado a través del tiempo hasta llegar a la actualidad con los catalizadores comerciales más reconocidos mundialmente son los fabricados por la compañía Haldor-Topsøe y Albermarle Corporation basados en NiMo y CoMo[4].

Los catalizadores de sulfuros metálicos poseen un papel muy importante en la industria petroquímica. La fase activa de estos catalizadores suelen ser CoMo y NiMo. La HDS de moléculas modelo, tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno se lleva, generalmente, a cabo al usar catalizadores de sulfuros de molibdeno o tungsteno, no soportados o soportados en alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , zeolitas y carbono [5] y promovidos (promotores: sustancias químicas que se agregan al catalizador para mejorar su actividad catalítica) por elementos del Grupo VIII-A tales como cobalto o níquel [6,7].

Durante el hidrotratamiento catalítico se pueden utilizar catalizadores soportados o no soportados. De manera general, la alúmina se emplea como soporte debido a que posee enorme área superficial y leve interacción con los sulfuros metálicos, lo cual permite una buena dispersión y estabilización de la fase activa [8].

Los catalizadores de cobalto y níquel no soportados pueden ser sintetizados mediante métodos *in situ* y *ex situ* [9]. El proceso de presulfuración *in situ* se utiliza para sulfurar el catalizador pre-cargado en un reactor mediante la introducción de un agente sulfurante, comúnmente  $\text{H}_2\text{S}$ . Caso contrario, en la presulfuración *ex situ*, el catalizador es sulfurado o parcialmente sulfurado, mediante la mezcla  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ , antes de que se cargue el catalizador en el reactor [10]. Generalmente se emplea el método *ex situ* por descomposición térmica en un horno tubular

aplicando el flujo de la mezcla de gases, aunque los catalizadores obtenidos vía *in situ* presentan la ventaja de poseer una mayor área superficial que los *ex situ* [11]. Por lo tanto, al poseer una mayor área superficial poseen mayor superficie de contacto y pudieran ser mucho más activos.

### 2.2.1 Catalizadores modificados con carbono

Se ha reportado el uso de  $\text{MoS}_2$  promovido con níquel o cobalto y modificado con carbono en pro de favorecer la actividad catalítica mediante la óptima dispersión de los elementos promotores [12-14].

El carbono posee un papel importante en la estabilización de la estructura de los catalizadores al ocupar los sitios que han quedado libres por la remoción de azufre en la superficie. Sin embargo, debe cumplirse con un contenido óptimo de carbono, pues al sobrepasar ese contenido se comienzan a acumular partículas de carbono sobre la superficie del catalizador evitando así el contacto con la molécula problema y disminuyendo la actividad catalítica del material. La incorporación de carbono en la estructura de los catalizadores de carbono permite obtener catalizadores más activos y estables.

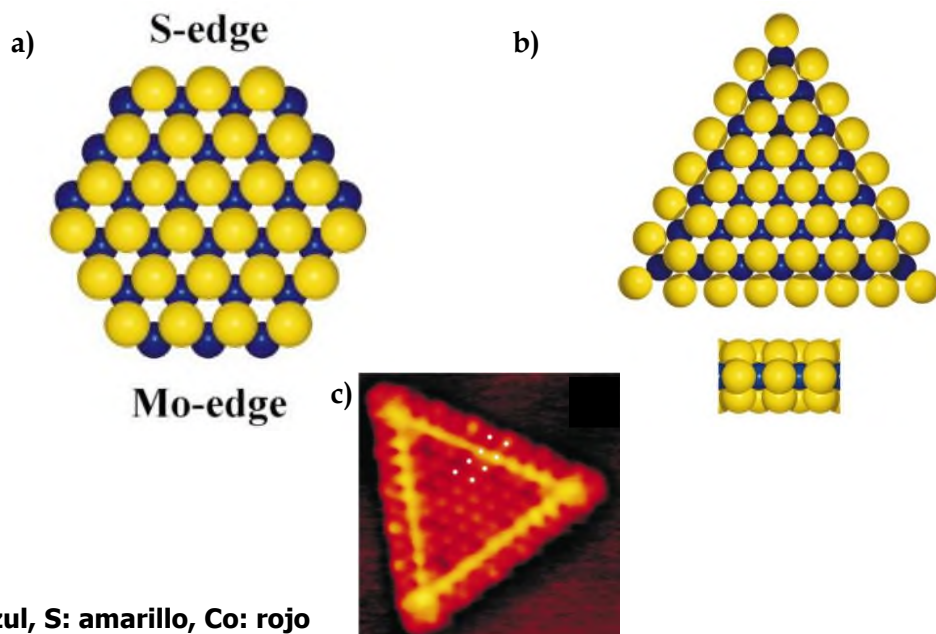
Para generar materiales con altas áreas superficiales y actividad catalítica mejorada se han producido catalizadores  $\text{MoS}_{2-y}\text{C}_z$  a partir de tiometalatos de tetraalquilamonio [15, 16]. La mayoría de los trabajos reportados se han enfocado en la síntesis y la descomposición térmica controlada de estas sales de tetraalquilamonio. Sin embargo, como opciones alternativas para adicionar carbono a la fase activa también se han empleado aminas alquiladas en la síntesis de precursores catalíticos. Se han publicado trabajos con etilendiamina (en)

utilizando Co y Ni como promotores [17], abriendo la posibilidad de la síntesis de catalizadores a partir de otras aminas alquiladas.

### 2.3 El disulfuro de molibdeno, MoS<sub>2</sub>

La estructura y propiedades catalíticas del MoS<sub>2</sub> han sido objeto de estudio constante debido a que es un componente importante en los procesos de hidrorefinamiento. Específicamente en HDS [18].

El MoS<sub>2</sub> es un compuesto formado por capas de S-Mo-S que presentan interacciones de van de Waals. En los bordes de las capas de la estructura del MoS<sub>2</sub> se localizan los sitios activos [19]. El uso de STM (microscopía de efecto túnel) ha revelado que la estructura de las nano-partículas del MoS<sub>2</sub> es triangular, refutando la estructura hipotética propuesta a través de HRTEM (microscopía electrónica de alta resolución) como se muestra en la Fig. 2.2 [20].



**Mo: azul, S: amarillo, Co: rojo**

Fig. 2.2 - Estructura del MoS<sub>2</sub>

a) Modelo hipotético de esferas (vista superior) de MoS<sub>2</sub> hexagonal exponiendo los bordes de Mo y S. b) Estructura triangular de clusters de MoS<sub>2</sub> exponiendo los bordes de S. c) Imagen STM de MoS<sub>2</sub> soportado en Au [20].

## 2.4 El papel del modelo Co/Ni-Mo-S

La investigación científica ha demostrado que las estructuras Co/Ni-Mo-S son las responsables de la promoción de la actividad catalítica en HDS [21]. Dependiendo de la naturaleza de las interacciones entre el catalizador y el soporte, las estructuras Co/Ni-Mo-S pueden clasificarse en Tipo I y Tipo II con diferentes propiedades catalíticas cada uno, como se ilustra en la Fig. 2.3 [22].

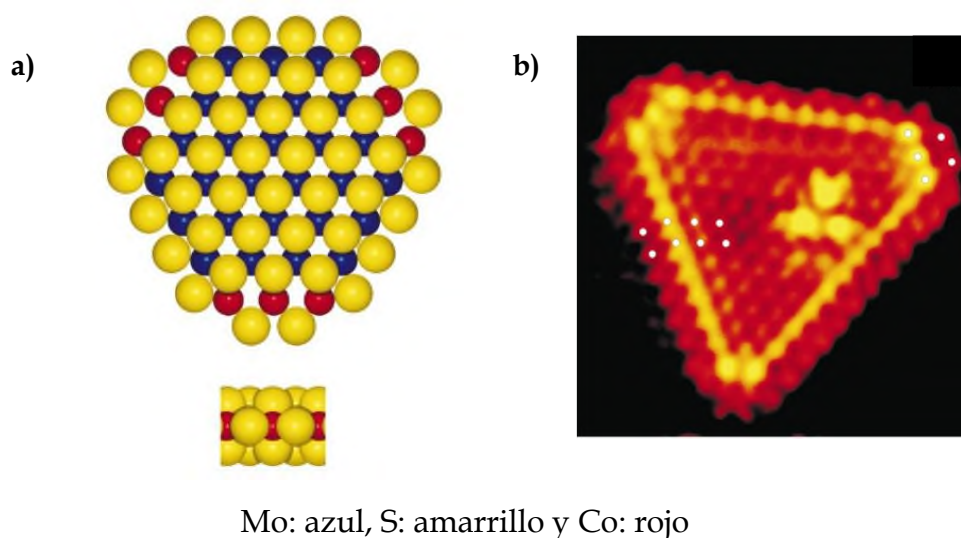


Fig. 2.3 - a) Modelo de esferas de la fase activa Co-Mo-S, donde el Co está completamente sustituido en los bordes de S. b) Imagen STM de Co-Mo-S [20].

Las estructuras del Tipo II fueron descubiertas al notarse que si las interacciones entre las estructuras Co-Mo-S y el soporte de alúmina eran eliminadas, se originaban estructuras con una actividad intrínseca mayor [23], señalando la causa de que las estructuras Tipo II son más activas en HDS. Las estructuras Tipo I al no estar completamente sulfuradas como las Tipo II poseen menos sitios activos expuestos y ya no se emplean como referencia. Las Tipo II al tener una menor interacción con el soporte, poseen un mayor número de bordes y consecuentemente más sitios activos (Fig. 2.4).

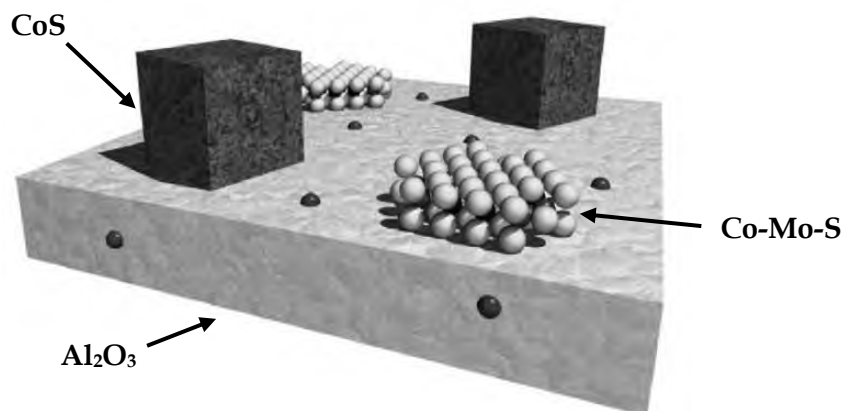
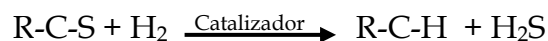


Fig. 2.4 - Modelo de la fase Co-Mo-S sobre alúmina [23].

Los sitios activos del catalizador también han sido objeto de numerosos estudios. Actualmente el modelo de los sitios activos "brim" propuesto por Haldor Topsøe explica la forma en la cual ocurren las rupturas de los enlaces C-S, mediante una reacción de desulfuración directa.

## 2.5 Desulfuración directa (DSD) e Hidrogenación (HID) de la HDS

Las reacciones de HDS como proceso catalítico buscan el rompimiento del enlace C-S y su conversión a H<sub>2</sub>S e hidrocarburos aromáticos simples como se muestra en la siguiente reacción general:



Los compuestos azufrados presentes en la gasolina y el diesel en cantidades menores a 250 ppm son exclusivamente DBT y principalmente DBT alquilados. Existen dos rutas de reacción para la conversión de los compuestos dibenzotiofénicos: la DSD por ruptura del enlace C-S para originar bifenilos y la HID de uno de los anillos aromáticos que conduce a intermediarios

hidrodibenzotiofénicos seguidos por la desulfuración para obtener ciclohexilbenzeno (CHB) y dicitclohexilo (DCH) [24]. De las dos rutas viables, la DSD se caracteriza por requerir un menor consumo de  $H_2$  y la HID se ve favorecida a presiones altas de  $H_2$ .

Entender ambas rutas de hidrodesulfuración es de suma importancia ya que las moléculas usadas como modelo para la HDS profunda: DBT y el 4,6-DMDBT pueden optar por la ruta DSD o HID. La selectividad de los catalizadores se estudia siguiendo la desaparición de la molécula modelo y aparición de los productos de conversión por medio de cromatografía de gases. En la Fig. 2.5 se ilustra la ruta DSD y HID para el DBT y en la Fig. 2.6 ambas rutas para el 4,6-DMDBT.

Al analizar las rutas de conversión del DBT (Fig. 2.5) se observa que a través de la DSD mediante reacciones de eliminación e hidrogenación se logra la obtención selectiva de compuestos bifenilos (BPh), donde la conversión a ciclohexilbencenos (CHB) es poca ( $> 30\%$ ) o nula. La conversión de DBT ocurre preferencialmente a través de la DSD. Por medio de la HID mediante una hidrogenación se obtiene el intermediario tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), y como productos finales de esta ruta se obtienen los compuestos libres de azufre ciclohexilbenzeno (CHB) y dicitclohexilo (DCH). La transformación del 4,6-DMDBT (Fig. 2.6) sigue un esquema similar al del DBT pues mediante la DSD se obtiene el dimetilbifenilo (DMBPh), mientras que en la HID existe un estado de transición entre el dimetilhidrodibenzotiofeno (DMHDBT) y el dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (DMTHDBT) para obtener metilciclohexiltolueno (MCHT) y como producto final el dimetildicitclohexilo (DMDCH).

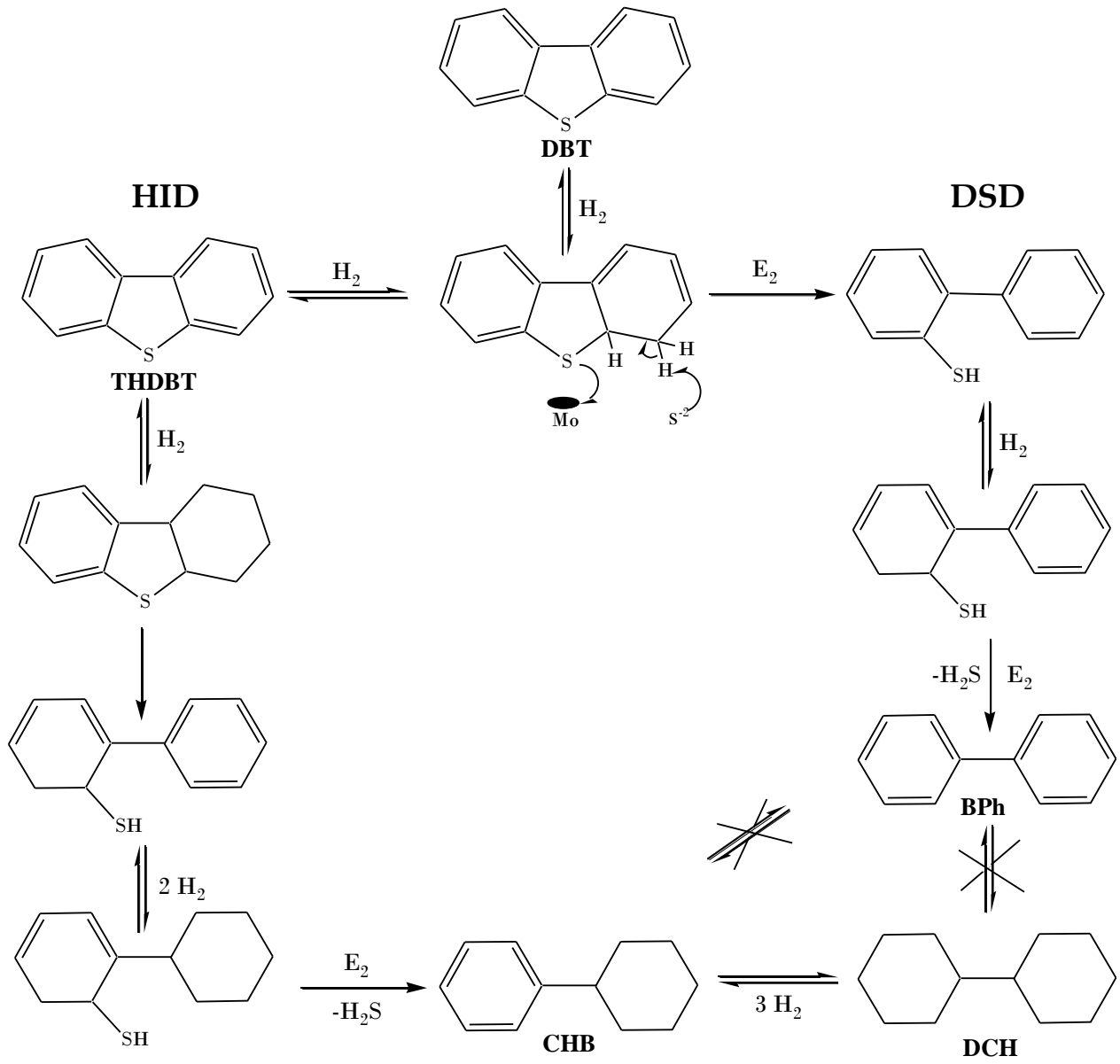


Fig. 2.5 - Rutas de HDS del DBT [24].

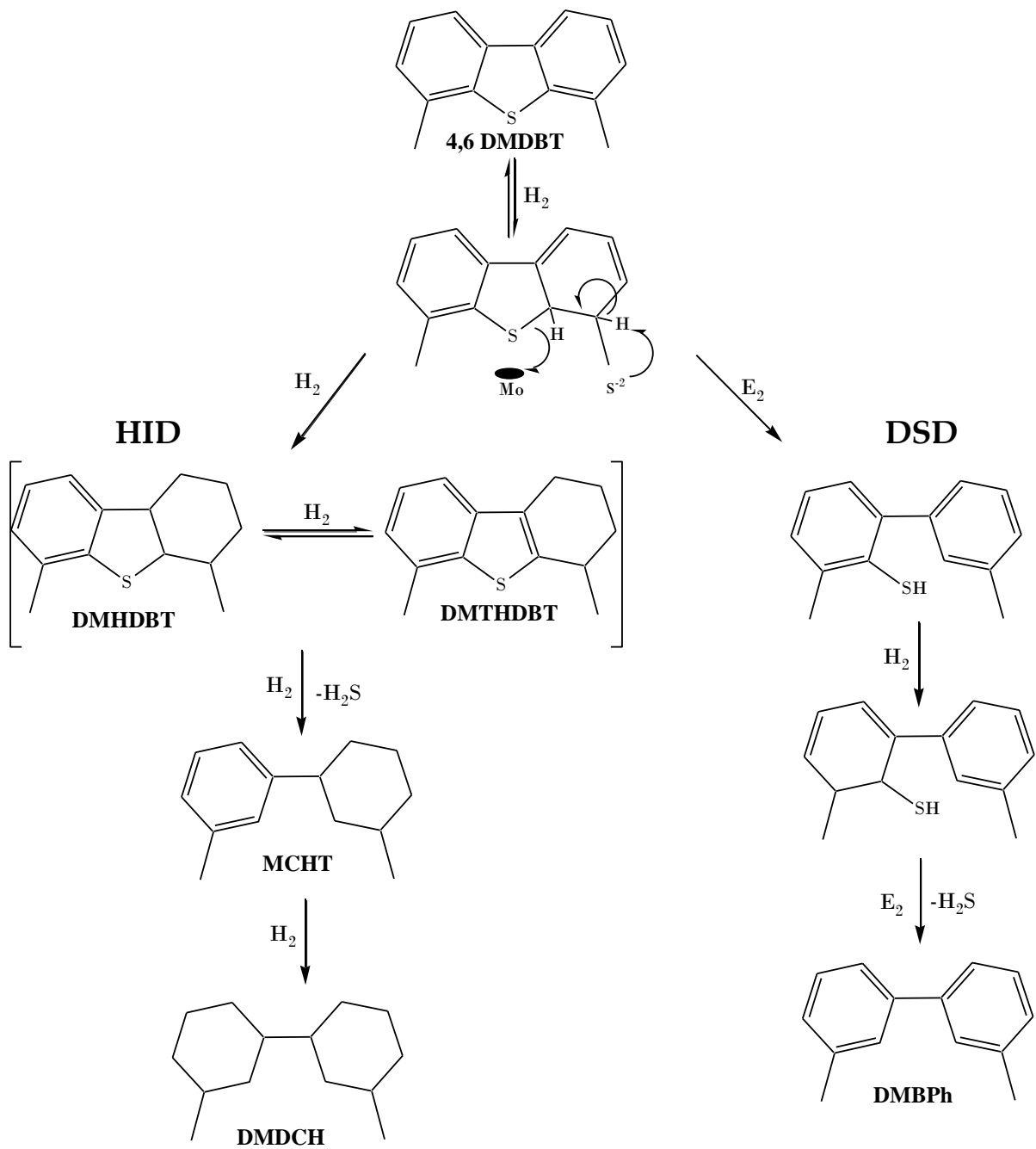


Fig. 2.6 - Rutas de HDS del 4,6-DMDBT [24]

---

## 2.6 Referencias

- [1] C. Song, *Catal. Today* 86 (2006) 211.
- [2] D.A. Vicic, W. D. Jones, *Organometallics* 17 (1998) 3411.
- [3] J.L. García-Gutiérrez, G.A. Fuentes, M.E. Hernández-Terán, F. Murrieta, J. Navarrete, F. Jiménez-Cruz, *Appl. Catal. A: General* 305 (2006) 15.
- [4] T.G. Kaufman, A. Kaldor, G.F. Stuntz, M.C. Kerby, L.L. Ansell, *Catal. Today* 62 (2000) 77.
- [5] A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, *Catal. Today* 153 (2010) 1.
- [6] B. Guichard, M. Roy-Auberger, E. Devers, C. Pichon, C. Legens, P. Lecour, *Catal. Today* 149 (2010) 2.
- [7] M. Poisot, W. Bensch, S. Fuentes, C. Ornelas, G. Alonso, *Catal. Lett.* 117 (2007) 43.
- [8] M. Poisot, W. Bensch, *Thermochimica Acta* 453 (2007) 42.
- [9] J. Bocarando, G. Alonso-Nuñez, W. Bensch, R. Huirache-Acuña, M. del Valle, J. Cruz-Reyes, *Catal. Lett.* 130 (2009) 301.
- [10] Y. Gaoa, X. Fanga, Z. Chenga, *Catal. Today* 158 (2010) 496.
- [11] L. Alvarez, J. Espino, C. Ornelas, J.L. Rico, M.T. Cortez, G. Berhault, G. Alonso, *J. Molecular Catalysis* 210 (2004) 105.
- [12] M. Polyakov, M. Poisot, M. W. E. van den Berg, T. Drescher, A. Lotnyk, L. Kienle, W. Bensch, M. Muhler, W. Grünert, *Catal. Comm.* 12 (2010) 231.
- [13] P.A. Nikulshin, N.N. Tomina, A.A. Pimerzin, A.V. Kucherov, V.M. Kogan, *Catal. Today* 149 (2010) 82.
- [14] M. Polyakov, M.W.E. van den Berg, T. Hanft, M. Poisot, W. Bensch, M. Muhler y W. Grünert, *J. Cat.* 256 (2008) 126.
- [15] H. Nava, C. Ornelas, A. Aguilar, G. Berhault, S. Fuentes, G. Alonso, *Catal. Lett.* 86 (2003) 257.
- [16] H. Tian, H.A. Iliff, L.J. Moore, C. M. Oertel, *Crystal Growth & Design*, 2 (2010).

- [17] M. Poisot, W. Bensch, S. Fuentes, G. Alonso, *Thermochimica Acta* 444 (2006) 35.
- [18] V. Rabarihoela-Rakatovao, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl, *Appl. Catal.* 306 (2006) 34.
- [19] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Springer, Berlín, 1996, 29.
- [20] J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard , I. Stensgaard , B.S. Clauensen, H. Topsøe, F.J. Besenbacher, *J. Catal.*, 197 (2001) 1.
- [21] H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *J. Catal.* 68 (1981) 433.
- [22] T. Fujikawa, H. Kimura, K. Kiriya, K. Hagiwara, *Catal. Today* 111 (2006) 188.
- [23] H. Topsøe, *Appl. Catal. A: General* 322 (2007) 3.
- [24] M. Kouzu, Y. Kuriki, F. Hamdy, K. Sakanishi, Y. Sugimoto, I. Saito, *Appl. Catal.* 265 (2004) 61.

### **3. PROBLEMA A RESOLVER**

#### **3.1 Planteamiento del Problema**

A nivel mundial existe una fuerte demanda de combustibles fósiles como fuente de energía, sin embargo éstos presentan la desventaja de producir gases de efecto invernadero tras la combustión. La conciencia ambiental ha provocado un mayor interés en la elaboración de combustibles más limpios, lo que implica un aumento en la actividad de los catalizadores de HDS profunda para dejar de emitir óxidos de azufre efecto invernadero por encima de los límites máximos permisibles.

#### **3.2 Justificación**

La producción de catalizadores conteniendo carbono en su estructura presenta ventajas tales como mejor estabilidad y actividad. Sin embargo, la clave para lograr un catalizador idóneo está dada por la cantidad de carbono incorporado. Para determinar cuál es el mejor catalizador con la cantidad óptima de carbono podrían emplearse compuestos con carbono alquilados y decidir cuál sustituyente es el que brinda mejores resultados. Se espera que al emplear precursores a base de aminas alquiladas se logren obtener compuestos de coordinación, precursores del catalizador, conteniendo además de molibdeno, los metales promotores y posteriormente obtener los catalizadores con un porcentaje óptimo de carbono.

#### **3.3 Hipótesis**

Ya que se debe cumplir con las restricciones ambientales mexicanas (SENER) e internacionales respecto al contenido de azufre en los combustibles de origen fósil mediante la aplicación de la HDS profunda; la metodología de síntesis de

catalizadores  $\text{MoS}_2$  promovidos y modificados con carbono, propuesta permite minimizar los costos al no incluir el paso de sulfuración típica de la síntesis ex-situ de los catalizadores. De tal manera que al obtener catalizadores más estables y activos por medio de la incorporación de carbono aplicando el método de síntesis aquí presentado se podría evaluar no sólo la competitividad del catalizador producido, sino, también del método de síntesis. En cuanto al impacto ambiental de este método, es mínimo ya que el sistema emplea principalmente agua y no se generan residuos tóxicos.

Hipótesis general: Al utilizar triaminas alquilsustituidas para generar compuestos de coordinación precursores del catalizador se espera que mejore la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores sintetizados.

Al comparar el efecto de los grupos metilo y etilo con respecto a la incorporación de carbono en la estructura del catalizador se determinará cuál de las aminas seleccionadas presenta mejores resultados. Un contenido óptimo del aditivo modificador brinda a los catalizadores alta actividad y estabilidad, mientras que un exceso de carbono puede bloquear los sitios activos. La selectividad del catalizador será controlada por el uso de los promotores cobalto o níquel. Además se busca reducir costos de síntesis ya que se espera la descomposición a baja temperatura de los precursores complejos.

### 3.4 Objetivo General

- Evaluación de la actividad y selectividad catalítica en la reacción HDS de DBT por catalizadores por  $\text{MoS}_2$  promovido con Co/Ni y modificado con carbono.

### 3.5 Objetivos Particulares

- Caracterizar física y químicamente los productos de cada paso del proceso de obtención de los catalizadores sintetizados mediante este método.
- Obtener una fase activa estabilizada en los catalizadores.
- Evaluar la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores en la reacción de HDS de DBT.

## 4. MÉTODO EXPERIMENTAL

A continuación se muestran las etapas desarrolladas durante el trabajo experimental (Fig. 4.1).

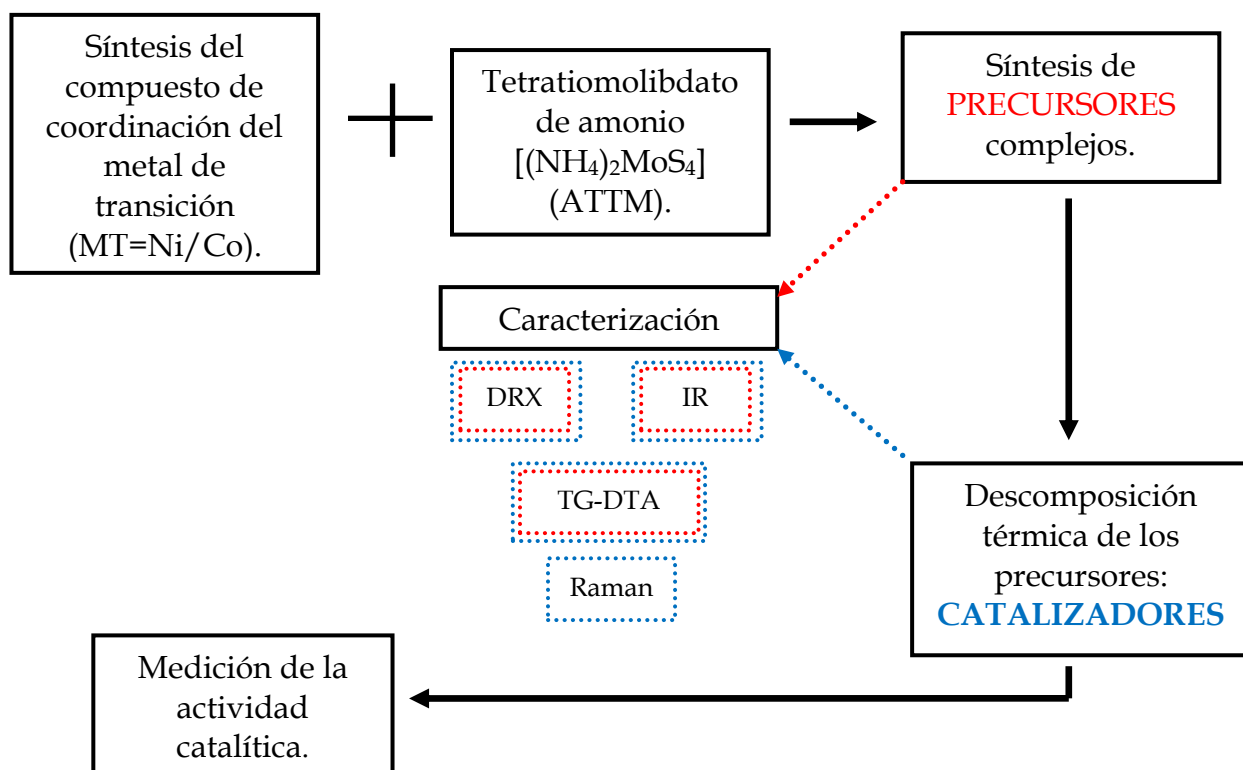


Fig. 4.1 - Esquema del método experimental utilizado.

### 4.1 Síntesis de catalizadores

El primer paso en la síntesis de estos catalizadores comprende la preparación de los compuestos de coordinación del promotor del catalizador y del ATTMM. En la síntesis de los precursores de los catalizadores de MoS<sub>2</sub>, se utilizaron las sales de los reactivos señalados en la Tabla 4.1, la cual indica la pureza y marca de los mismos. Se aplicó la relación molar de 1:2 entre el MTCl<sub>2</sub> y los ligantes triamina,

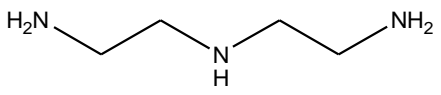
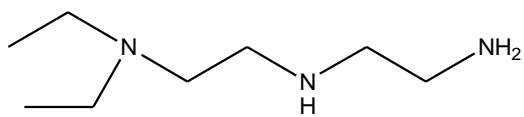
para producir 1.5 mmol del compuesto de coordinación de níquel o cobalto respectivo.

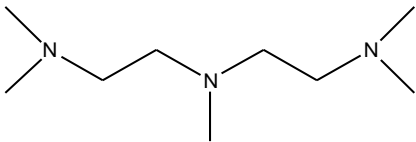
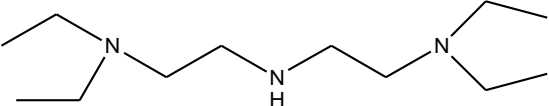
Tabla 4.1 Reactivos utilizados en la síntesis de los compuestos de coordinación.

Reactivo	Pureza	Marca
CoCl <sub>2</sub>	99.9 %	Aldrich
NiCl <sub>2</sub>	99.9 %	Aldrich

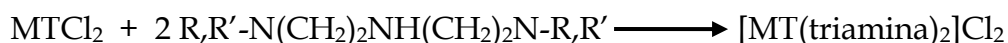
La relación molar de 1:2 permite la formación del complejo debido a que el metal de transición y los ligantes triamina (Tabla 4.2) al estar disueltos antes de la reacción de formación del compuesto de coordinación adquieren su forma ionizada. Los átomos de nitrógeno poseen 5 electrones de valencia, 3 de ellos forman enlaces con los radicales quedando un par libre. Este par libre es el que forma el enlace con el metal de transición. Debido a que en la síntesis se utilizan triaminas, se necesitan 2 moléculas del ligante por una del metal de transición para formar el complejo (relación molar 1:2).

Tabla 4.2 Contenido de carbono de los ligantes y de los precursores obtenidos.

Amina	% de C	Precursor M=Co o Ni	% de C
Dietilentriamina, DTA 	46.5	[M(DTA) <sub>2</sub> ]MoS <sub>4</sub>	19.6
N, N Dietil dietilentriamina, DEDTA 	60.3	[M(DEDTA) <sub>2</sub> ]MoS <sub>4</sub>	32

<p>N,N,N',N'',N'''- Pentametildietilentriamina, PMDTA</p> 	63.3	$[M(\text{PMDTA})_2]\text{MoS}_4$	34.3
<p>N, N, N', N' Tetraetil dietilentriamina, TEDTA</p> 	66.9	$[M(\text{TEDTA})_2]\text{MoS}_4$	40.3

Reacción general de la síntesis del compuesto de coordinación:



La reacción de síntesis del compuesto de coordinación, se lleva a cabo de la siguiente manera: primero se disuelve la sal del metal de transición en la cantidad mínima de agua (10 mL, 25°C) para posteriormente adicionar el ligante bajo agitación constante. El compuesto de coordinación  $[\text{MT}(\text{triamina})_2]\text{Cl}_2$  precipita inmediatamente.

Tabla 4.3  $\text{MTCl}_2$  y ligante usado en la síntesis de compuestos de coordinación.

Ligante	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	Relación 1:2			
			3mmol g	3mmol mL	1.5mmol $\text{CoCl}_2$	1.5mmol $\text{NiCl}_2$
DTA	103.17	0.955	0.3095	0.324	0.1945	0.1945
DEDTA	159.27	0.865	0.478	0.5525	0.1945	0.1945
TEDTA	215.38	0.837	0.646	0.772	0.1945	0.1945
PMDTA	173.30	0.83	0.52	0.626	0.1945	0.1945

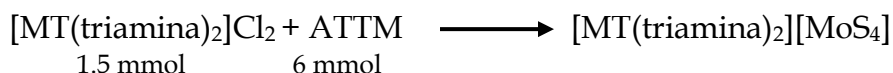
#### 4.1.1 Síntesis de tetratiomolibdato de amonio ATTM, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

La síntesis de los precursores del catalizador requirió la preparación previa del ATTM. En la literatura, mediante reacciones simples en fase acuosa como las que ha utilizado G. Berhault *et al.* [1] se propone la síntesis de ATTM haciendo reaccionar heptamolibdato de amonio,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , y sulfuro de amonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Se agregó 70 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  a 10 g de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  bajo agitación constante por 60 minutos. Esta mezcla se puso sobre baño de hielo durante una hora y después se filtró el precipitado por vacío lavándolo con etanol.

#### 4.1.2 Síntesis de precursores y catalizadores

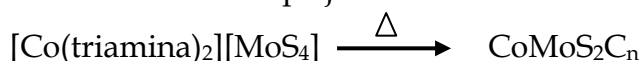
La síntesis de los precursores de los catalizadores fue llevada a cabo al hacer reaccionar el respectivo compuesto de coordinación con ATTM en una relación molar 1:4. Esta relación molar conduce a la relación atómica  $\text{MT}/\text{MT} + \text{Mo} = 0.2$ ; aunque este valor es bajo comparado con la literatura de 0.3 se prefirió usar la mínima cantidad de promotor con la intención de obtener un método de catalizadores HDS por vía económica.

Reacción general de la síntesis del precursor complejo:



Los catalizadores fueron sintetizados mediante descomposición térmica controlada sin sulfidación bajo atmósfera inerte de gas  $\text{N}_2$ .

Reacción general de la síntesis del complejo:



### 4.1.3 Descomposición térmica de precursores

La descomposición térmica de los precursores se llevó a cabo en un horno tubular GSL-1100 x de MTI Corporation a 400°C, 3h y 600°C, 1h (ver Figs. 4.2 y 4.3 respectivamente) con un flujo constante de 140 burbujas de N<sub>2</sub>/min y velocidad de calentamiento de 10 K/min. Al sistema se le habilitó una trampa con una solución de NaOH 0.5 M. Previamente a cada descomposición térmica se hizo pasar flujo de N<sub>2</sub> por 15 min.

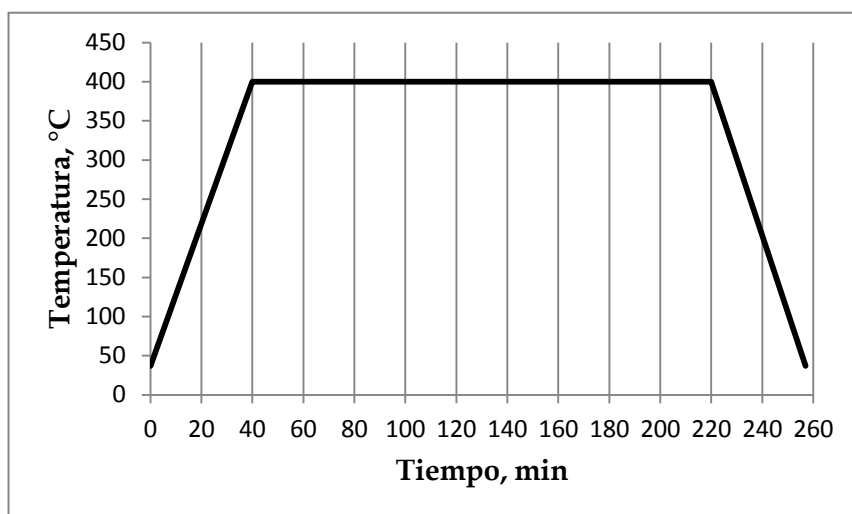


Fig. 4.2 - Rampa de calentamiento programado, 3h a 400°C.

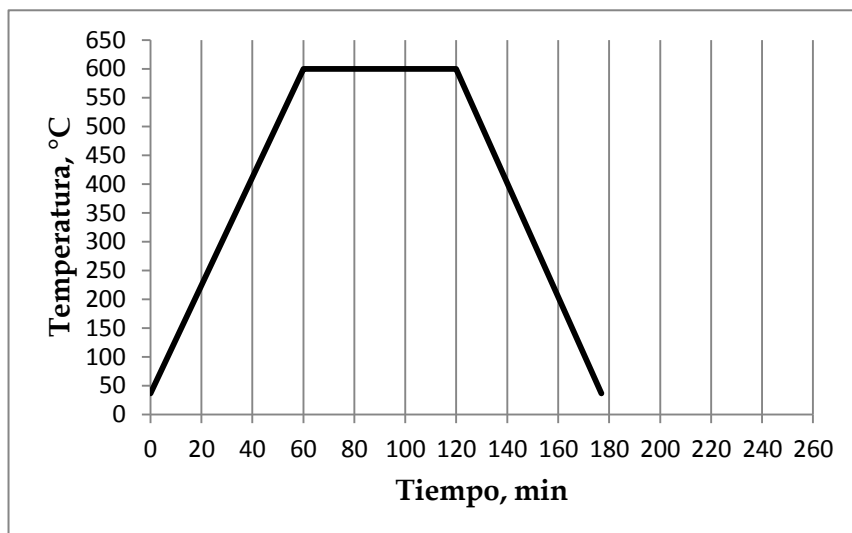


Fig. 4.3 - Rampa de calentamiento programado, 1h a 600°C.

Los catalizadores obtenidos se conservaron en una atmósfera inerte para su posterior caracterización y evaluación catalítica. La rampa de calentamiento se modificó de 400°C a 600°C tras el análisis de los termogramas.

## 4.2 Caracterización de precursores y catalizadores

Los precursores y catalizadores fueron molidos en un mortero de ágata y caracterizados empleando difracción de rayos X, espectroscopía infrarrojo y análisis térmico simultáneo. La espectroscopía Raman se practicó únicamente en los catalizadores de cobalto.

### 4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) de polvos

La difracción de rayos X de polvos es una poderosa técnica de caracterización no destructiva usada para determinar características físicas y químicas de los materiales. Sus aplicaciones incluyen el análisis de fases, es decir, el tipo y la cantidad de fases presentes en una muestra, la celda unidad y estructura cristalina, el tamaño de cristalito y la textura cristalográfica.

La difracción de rayos X se origina a partir de la interacción entre rayos X y los electrones de un átomo [2]. El fenómeno físico de difracción de cualquier radiación se basa en la dispersión de un haz de rayos, en este caso de radiación X entre 10 y 0.01 nm y la interferencia constructiva de las ondas que están en fase que son dispersadas en determinadas direcciones cuando el haz choca contra los átomos que conforman el polvo sólido. Esta condición se describe a través de la Ley de Bragg, propuesta por W. H. Bragg y W. L. Bragg en 1914 y que les valió merecer el premio Nobel de Física en 1915:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión o planos de la red cristalina. Cuando las ondas del haz de rayos X salen de la fuente, todas están en fase. La distancia que recorren las ondas depende de la distancia  $d$ . Todos los sólidos cristalinos poseen un patrón de difracción característico.

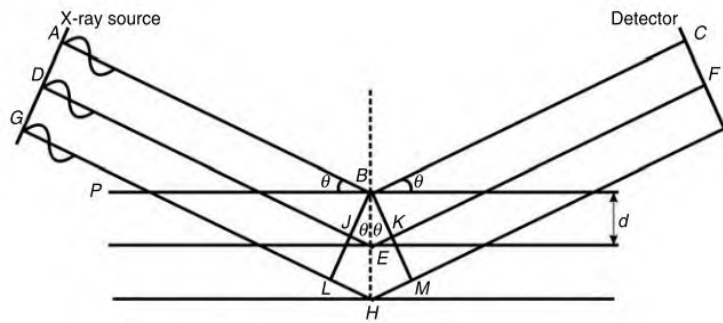


Fig. 4.4 - Reflexión de Bragg de un conjunto de planos paralelos [3].

A lo largo de la historia se han implementado diferentes métodos de difracción de Rayos X, como el método de Laue desarrollado en 1912, el método del cristal rotatorio introducido en el año 1912 (y mejorado en 1924 por Weissenberg) y el método de difracción de polvos implementado en el año 1915 (y que continuo mejorándose hasta 1930) [4-6]. Éste último se ha usado para en este trabajo, ya que tiene como principal característica que la muestra del material a analizar es pulverizada antes de ser analizada.

Los difractogramas de las fases cristalinas y amorfas presentes en los precursores y catalizadores se obtuvieron en un difractómetro de rayos X D8 Advance de Bruker AXS localizado en el laboratorio de análisis instrumental del campus Tuxtepec de esta casa de estudios. Se utilizó un cátodo de Cu  $K\alpha$  con longitud de onda de  $1.54056 \text{ \AA}$  en geometría Bragg-Brentano y configuración theta-theta como fuente de Rayos X. Las mediciones realizadas fueron de 8 a 30 en grados en  $2\theta$  para los

precursores de los catalizadores, de 8 a 90 (catalizadores de 400°C, 3 h) y de 8 a 65 (catalizadores de 600°C, 1 h), con un incremento de 0.1 (intensidad de 30 mA y voltaje de 40 kV).



Fig. 4.5 – Difractómetro de Rayos X D8 Advance.

#### 4.2.2 Espectroscopía Infrarrojo (IR)

La espectroscopía infrarroja es una de las técnicas analíticas más usadas en la actualidad. El espectro del infrarrojo se encuentra entre la región de 700 nm a 1  $\mu\text{m}$  y en el espectro electromagnético. Está dividido en tres regiones: infrarrojo lejano ( $<400\text{ cm}^{-1}$ ), infrarrojo medio ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) e infrarrojo cercano por anteceder a la zona de microondas ( $13000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ). Los científicos han recurrido a esta técnica desde 1940, cuando fueron comercializados los primeros espectrofotómetros. Los avances más relevantes en la espectroscopía infrarroja llegaron con la incorporación del proceso matemático de la transformada de Fourier en el procesamiento de los datos en el año 1965 denominándose FT-IR. Últimamente, los espectrofotómetros de FT-IR se han transformado por la configuración ATR o reflectancia total atenuada, en español; que consiste en hacer incidir un haz de luz a través de un cristal (medio muy denso) donde la fracción reflejada aumenta conforme aumenta el ángulo de incidencia.

El fundamento de la técnica de IR se basa en las vibraciones de los enlaces de los átomos de una molécula. Los espectros de infrarrojo se obtienen al hacer pasar un haz de lámpara de radiación infrarroja sobre una muestra y se observa el efecto de absorción o transmisión de la radiación incidente. La energía en la cual aparecen los picos en el espectro corresponde a la frecuencia de vibración de alguna molécula usada como muestra [7,8]. De tal manera, que la pureza de la muestra es un factor decisivo en la identificación de la misma para esta técnica.

El análisis espectroscópico se realizó utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Spectrum 100 de Perkin Elmer en configuración ATR, ubicado en el laboratorio de análisis instrumental de la UNPA-Tuxtepec. Esta técnica fue empleada para identificar los enlaces en las moléculas, principalmente los de C-S, Mo-S y C-N. Los espectros de los catalizadores se midieron de 2000 a 800  $\text{cm}^{-1}$ .



Fig. 4.6 - Espectrofotómetro Spectrum 100.

#### 4.2.3 *Análisis térmico (TGA, DTA)*

Se le han llamado así a un conjunto de técnicas en las cuales una o más propiedades físicas y químicas de una muestra son medidas mientras se aplica un programa de temperatura controlada [9].

Las técnicas de análisis térmico empleadas en la caracterización de los precursores y sus catalizadores son el análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis térmico diferencial (DTA).

El TGA muestra los cambios de masa por pérdida de una muestra al aplicarle energía en forma de calor, mientras que el DTA indica la diferencia en energía entre la muestra y el material de referencia expresado como evento endotérmico o exotérmico mientras ambos son sujetos al mismo programa de calentamiento bajo iguales condiciones de medición [10].

Los termogramas fueron medidos en un equipo de análisis térmico simultáneo STA 6000 de Perkin Elmer ubicado en el laboratorio de análisis instrumental en la UNPA-Tuxtepec, desde 50°C hasta 750°C a velocidad de calentamiento de 10°C/min, bajo flujo de N<sub>2</sub> constante de 20 mL/min. Por medio de esta técnica se determinó el porcentaje de peso perdido para cada catalizador y la naturaleza energética del evento térmico.

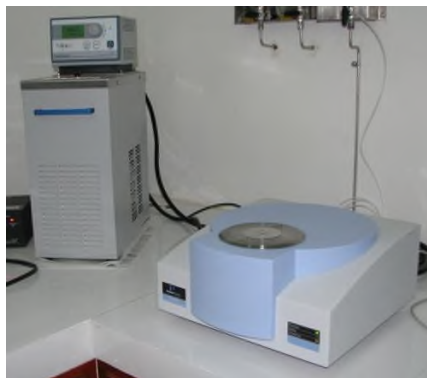


Fig. 4.7 - Equipo de análisis térmico simultáneo STA 6000.

#### 4.2.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica complementaria de la espectroscopía infrarroja y se basa en el fenómeno conocido como efecto de dispersión Raman.

Este efecto fue observado por primera vez por C.V. Raman y su estudiante K.S. Krishnan en 1928, dicho efecto consiste en medir la luz dispersada por una muestra al hacer incidir sobre ella un haz de luz monocromático. La mayoría de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que el haz de luz incidente, este fenómeno se conoce como dispersión Rayleigh; la fracción de luz dispersada que no presenta la misma frecuencia que la luz incidente es la dispersión Raman y proporciona información sobre la composición química de la muestra. Cuando se registra una frecuencia menor a la del haz incidente ocurre el efecto Stokes, mientras que si la frecuencia es mayor se presenta el efecto anti-Stokes [11].

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrofotómetro en un Xplora Horiba-Yvon, acoplado a un microscopio con lente de 100 y 10 acumulaciones por cada 60 segundos, a una frecuencia de láser de 532 nm y con un 50% de potencia de 10-12 mWatts, ubicado en el CNyN, en Ensenada B. C., sirvió para complementar la obtenida en espectroscopía infrarroja con respecto a los enlaces Mo-S.

### **4.3 Evaluación catalítica de catalizadores**

La evaluación de la actividad catalítica y su selectividad comprende la puesta en marcha de la reacción de HDS en un reactor trifásico y la evaluación de la conversión de la molécula modelo midiendo alícuotas de la reacción por cromatografía de gases. A continuación se describe cada una de estas acciones.

#### *4.3.1 Actividad catalítica*

La evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores aquí sintetizados se llevó a cabo mediante la reacción HDS de DBT en un reactor por lotes Parr -

4562HT ubicado en el laboratorio de catálisis del CNyN, en Ensenada B.C. El reactor posee una capacidad de 450 mL, la temperatura se midió a través de un termopar, además, estuvo provisto de agitación mediante una propela y una chaqueta con resistencia eléctrica. Se utilizaron 0.2 g de catalizador sintetizado para 0.22 g de DBT, 98% de pureza (500 ppm de S en DBT) y 100 mL del disolvente, hexadecano, 99.9% de pureza. El reactor se calienta gradualmente hasta 320°C (593K) con una velocidad de agitación de 700 rpm, presurizado con H<sub>2</sub> a 800 psi. Inicialmente el sistema debe ser cargado con 200 psi de N<sub>2</sub> para refutar la existencia de fugas y poder elevar la temperatura a 320°C. La presión del reactor debe reducirse a 65 psi de N<sub>2</sub> al alcanzar la temperatura de operación, a partir de este punto se adicionan las 800 psi de H<sub>2</sub>.

El tiempo de reacción fue de 4.5 h en total y las muestras de reacción se tomaron cada 15 min durante la primera hora de operación, cada 30 min durante la hora y media siguiente y cada 60 min las dos últimas horas. En la Tabla 4.4 se especifican las condiciones de operación utilizadas en la medición de la actividad catalítica de los catalizadores de cobre y níquel.

Tabla 4.4 Condiciones de operación del reactor Parr- 4562HT.

Volumen de reacción	100 mL de hexadecano (disolvente)
Presión de operación	800 psi (5.5 MPa)
Temperatura de operación	320°C (593K)
Velocidad de operación	700 rpm
Masa del catalizador	0.2 g
Concentración	500 ppm de S
Tiempo de muestreo	4 cada 15 min, 3 cada 30 min y 2 cada 60 min

### 4.3.2 Cromatografía de gases (CG)

La cromatografía de gases es una técnica que permite la separación de compuestos térmicamente estables y volátiles. Así, el objetivo de la CG consiste en separar los distintos componentes de una muestra e identificarlos por algún método de identificación cualitativo o cuantitativo.

El avance de la reacción se siguió por un cromatógrafo de gases 7890A de Agilent Technologies acoplado a un detector de ionización de flama (FID) y equipado con automuestreador, en el laboratorio de catálisis del CNyN, en Ensenada B.C. Se utilizó una columna capilar HP-5 de 30 m de longitud, 0.320 mm de diámetro y un espesor de película de 0.25  $\mu\text{m}$ . El flujo del gas acarreador  $\text{N}_2$  es de 3.8 mL/min y el volumen de inyección para cada muestra de 1  $\mu\text{L}$ . El tiempo de retención de cada producto de reacción se indica en la Tabla 4.5.

La CG permitió determinar la conversión de DBT para establecer la selectividad del catalizador con respecto a las rutas HID y DSD de la HDS se utilizó la siguiente relación matemática midiendo la concentración final de los productos de cada ruta de reacción:

$$\text{Selectividad} = \text{HID/DSD} = [\text{CHB}]/[\text{BP}]$$

Tabla 4.5 Tiempo de retención de los productos de HDS de DBT medido.

Compuesto	Tiempo de retención (min)
Dibenzotiofeno (DBT)	10.6
Tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT)	10.48
Bifenilo (BF)	4.97
Ciclohexilbenzeno (CHB)	4.17
Biciclohexano (BCH)	3.98

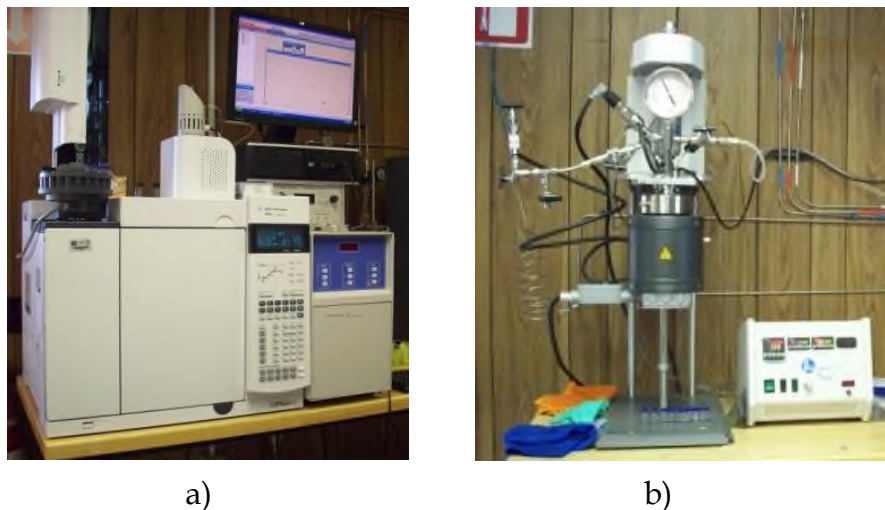


Fig. 4.8 - a) Cromatógrafo de Gases 7890A de Agilent Technologies y b) Reactor Parr - 4562HT.

#### 4.4 Referencias

- [1] G. Berhault, A. Mehta, A.C. Pavel, J. Yang, L. Rendon, M.J. Yácaman, L.C. Araiza, A.D. Moller y R.R. Chianelli, *J. Catal.* 198 (2001) 9.
- [2] G. Will, *Powder diffraction: The Rietveld method and the two-stage method to determine and refine crystal structures from Powder Diffraction data*, Springer, Alemania (2006) pp. 1-3.
- [3] A. Clearfield, J.H. Reibenspies y N. Bhuvanesh, *Principles and applications of Powder Diffraction*, John Wiley & Sons Ltd, EE. UU. (2008) pp. 73, 74.
- [4] M. M. Woolfson, *An introduction to X-Ray Crystallography*, Cambridge University Press, Reino Unido (1997) pp. 151.
- [5] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, EE. UU. (1956) pp. 177-179.
- [6] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals Of Powder Diffraction and Structural Characterization of Material*, EE. UU. (2005) pp. 102-109.

[7] B. Stuart, *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons Ltd, Reino Unido (2004) pp. 1-3.

[8] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons Inc, EE. UU. (2007) pp. 75.

[9] P.J. Haines, *Principles of thermal analysis and calorimetry*, The Royal Society of Chemistry, Reino Unido (2002) pp. 1.

[10] M.E. Brown, *Introduction to thermal analysis: Techniques and applications*, Kluwer Academic Publishers, EE. UU. (2001) pp. 19-21, 55-56.

[11] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman spectroscopy - A practical Approach*, John Wiley & Sons Ltd, Reino Unido (2005) pp. 2-4.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización por DRX, IR y TGA-DTA de los precursores de los catalizadores. Posteriormente se presentan los resultados de la caracterización por DRX, IR, TGA-DTA y espectroscopía Raman de los catalizadores, así como su evaluación catalítica. La Tabla 5.1 ilustra las etiquetas de los catalizadores y de sus precursores, sintetizados durante este trabajo.

Tabla 5.1 Codificación de los precursores y catalizadores sintetizados.

Ligante	Precursor		Catalizador	
	Níquel	Cobalto	Níquel	Cobalto
DTA	n-DTAp	c-DTAp	n-DTAc	c-DTAc
DEDTA	n-DEDTAp	c-DEDTAp	n-DEDTAc	c-DEDTAc
TEDTA	n-TEDTAp	c-TEDTAp	n-TEDTAc	c-TEDTAc
PMDTA	n-PMDTAp	c-PMDTAp	n-PMDTAc	c-PMDTAc

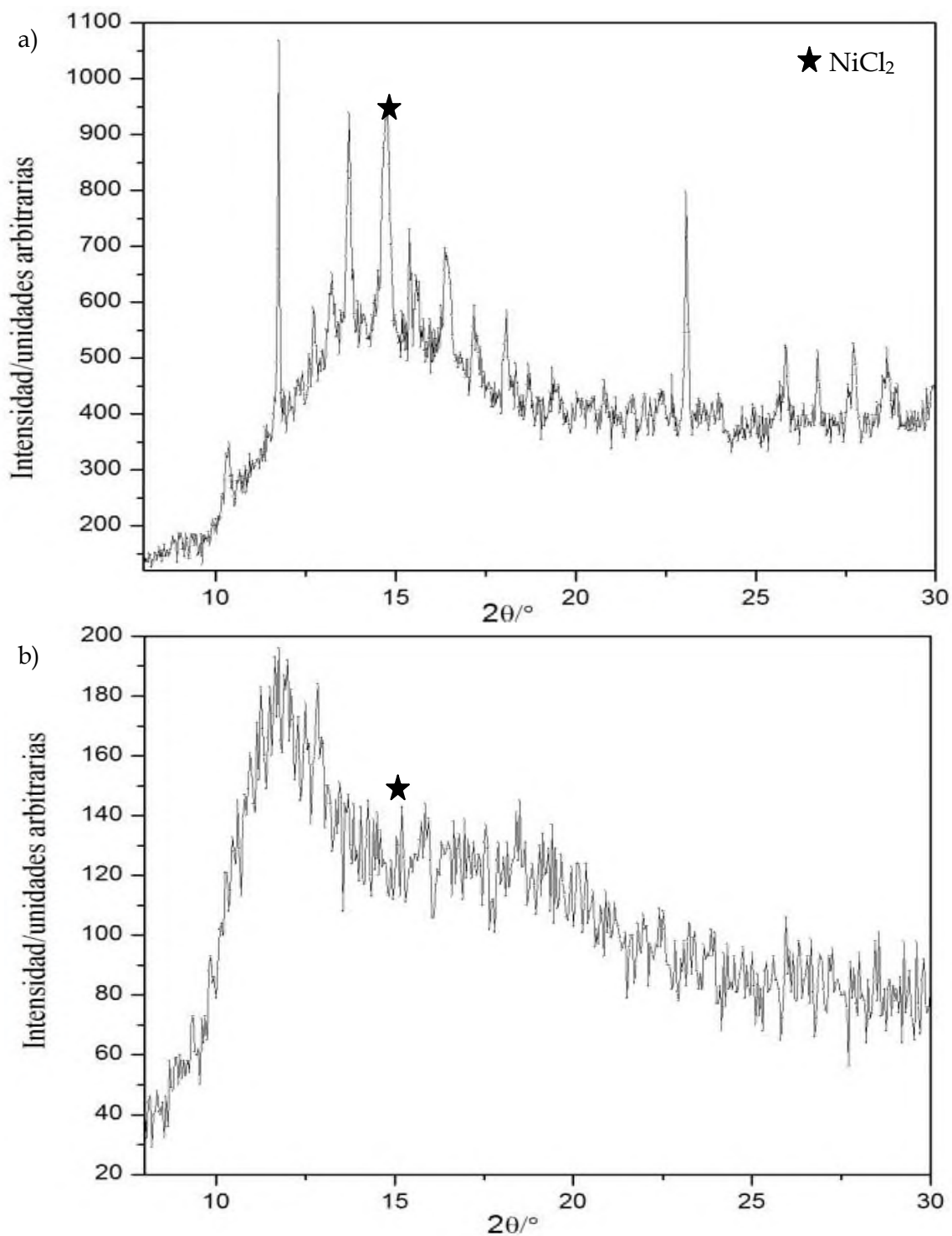
### 5.1 Caracterización de los precursores del catalizador

#### 5.1.1 Difracción de Rayos X (DRX) de polvos

El patrón de difracción de cada uno de los precursores fueron comparados contra el patrón de difracción de los catalizadores resultantes de la descomposición térmica controlada de los mismos.

En los patrones de difracción, de los precursores de los catalizadores de níquel se observan algunos picos definidos; principalmente en los difractogramas de n-DTAp, n-TEDTAp, c-DTAp, c-DEDTAp y c-TEDTAp (Fig. 5.1 y 5.2). Sin embargo, no se pueden asignar estos picos debido a que estos compuestos no han sido

reportados en la literatura y el fin de este trabajo no es determinar la cristalografía de estos nuevos compuestos. No se cuentan con los datos de n-PMDTAp y c-PMDTAp.



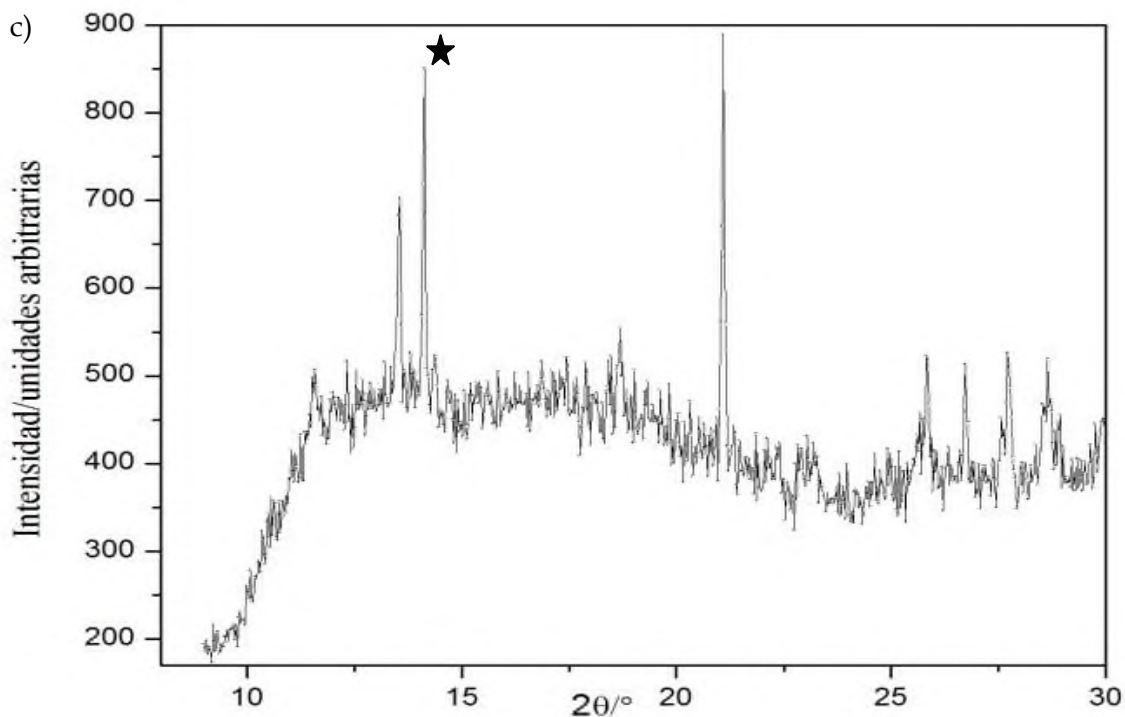
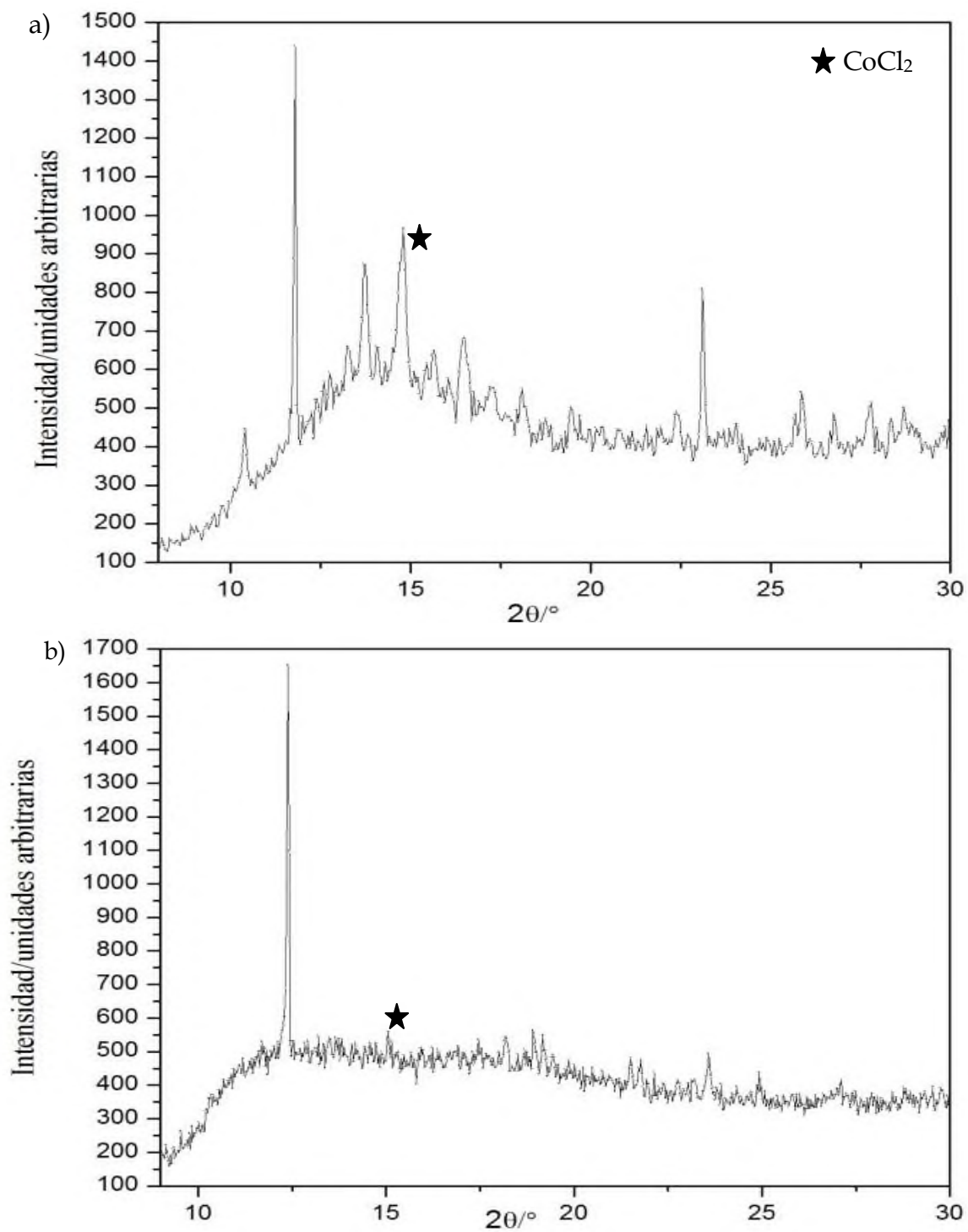


Fig. 5.1 - DRX de a) n-DTAp, b) n-DEDTAp y c) n-TEDTAp.

En la Fig. 5.1 se observa la baja cristalinidad de los precursores para la serie de níquel, principalmente en n-DEDTAp (Fig. 5.1b), lo cual puede ser originado por tamaño de cristal muy pequeño o por gran cantidad de segmentos amorfos. El pico correspondiente al  $\text{NiCl}_2$  en aproximadamente 14-15 ( $2\theta$ ), se aprecia mejor en los precursores n-DTAp (Fig. 5.1 a) y n-TEDTAp (Fig. 5.1 c).

La serie de precursores de cobalto muestra mayor cristalinidad comparado con sus símiles de níquel (Fig. 5.2). Sólo se asignaron los picos correspondientes a las sales del metal, por lo tanto se presume que el resto de los picos corresponde a los ligantes debido a que estos picos no están reportados en la literatura.



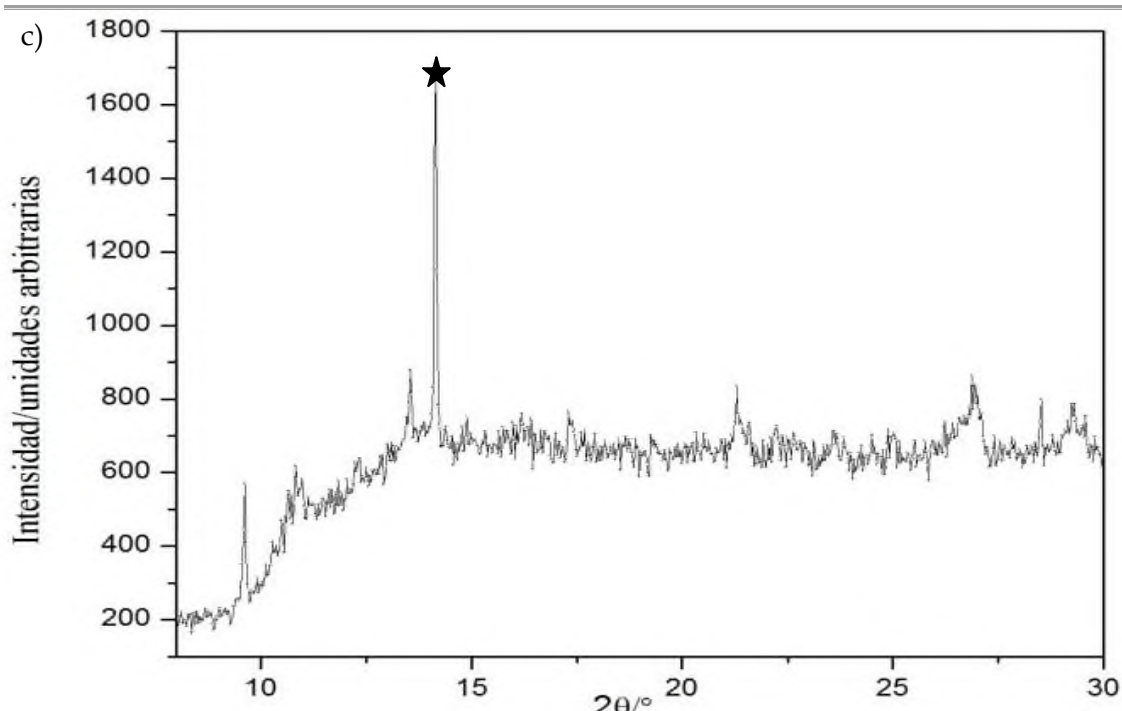


Fig. 5.2 - DRX de a) c-DTAp, b) c-DEDTAp y c) c-TEDTAp.

En la Fig. 5. 2 se observa el pico correspondiente al  $\text{CoCl}_2$  en 14-15 ( $2\theta$ ) en los precursores c-DTAp (Fig. 5.2 a) y c-TEDTAp (Fig. 5.2 b), mientras que en c-DEDTAp (Fig. 5.2 b) el pico se pierde con el fondo, debido a que este precursor es el menos cristalino de la serie de cobalto.

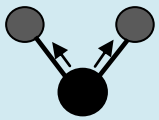
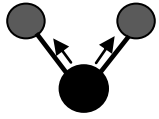
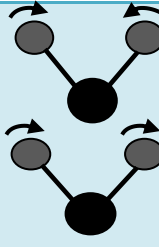
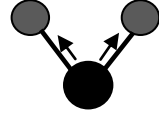
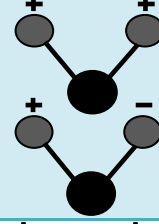
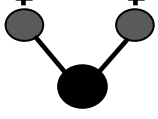
Al observar estos difractogramas se puede concluir que los precursores no se han estabilizado y deberán ser muy reactivos ya que no han alcanzado gran crecimiento cristalino y eso les permitirá descomponerse térmicamente de manera más fácil en el siguiente paso de la síntesis del catalizador.

### 5.1.2 Espectroscopía Infrarrojo (IR)

Mediante el uso de las tablas de vibración de las bandas características de las aminas primarias, secundarias y terciarias podemos diferenciarlas e identificarlas de manera cualitativa. Las aminas primarias para el fragmento  $-\text{NH}$  muestran dos bandas fuertes de estiramiento en  $3335\text{ cm}^{-1}$ , mientras que muestran una banda de tijereteo en  $1615\text{ cm}^{-1}$  y dos bandas de aleteo y torsión en el intervalo  $850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$

para el fragmento  $\text{-NH}_2$ . Las aminas secundarias muestran solamente una banda de estiramiento en  $3335\text{ cm}^{-1}$  y una banda de balanceo en  $1615\text{ cm}^{-1}$  mientras que la banda de aleteo correspondiente al fragmento  $\text{-NH}$  aparece en  $715\text{ cm}^{-1}$ . Por su parte las aminas terciarias se caracterizan por poseer una banda de estiramiento en  $2780\text{ cm}^{-1}$ . Todas las aminas muestran bandas de estiramiento del enlace C-N entre  $1220\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ . La Tabla 5.2 resume las principales bandas de aminas en el espectro infrarrojo [1].

Tabla 5.2 Bandas características en IR de aminas alifáticas.

Número de Onda		Enlace correspondiente
3335		N-H estiramiento (doble, aminas primarias; simple, aminas secundarias)
2780		N-CH <sub>2</sub> estiramiento
1615		NH <sub>2</sub> tijereteo N-H balanceo
1220-1020		N-H estiramiento para aminas alifáticas
850-750		NH <sub>2</sub> aleteo y torsión
715		N-H aleteo

Los espectros de IR de las Figs. 5.3 y 5.4 coinciden con lo reportado para el ligante DTA [2] y PMDTA [3] respectivamente. La Fig. 5.3 muestra las bandas

características de amina primaria y de amina secundaria. Se puede observar la banda doble en  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos aminos de los extremos (aminas primarias), así como una banda en  $1600\text{ cm}^{-1}$  que coincide con la banda de balanceo de la amina secundaria. Además presenta la banda de estiramiento de N-CH<sub>2</sub> alrededor de  $2780\text{ cm}^{-1}$ . Por su lado, la Fig. 5.4 sólo muestra bandas presentes en aminas terciarias (banda correspondiente a N-CH<sub>2</sub>). En ambas figuras se observan las bandas de estiramiento de C-N, entre  $1250\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ .

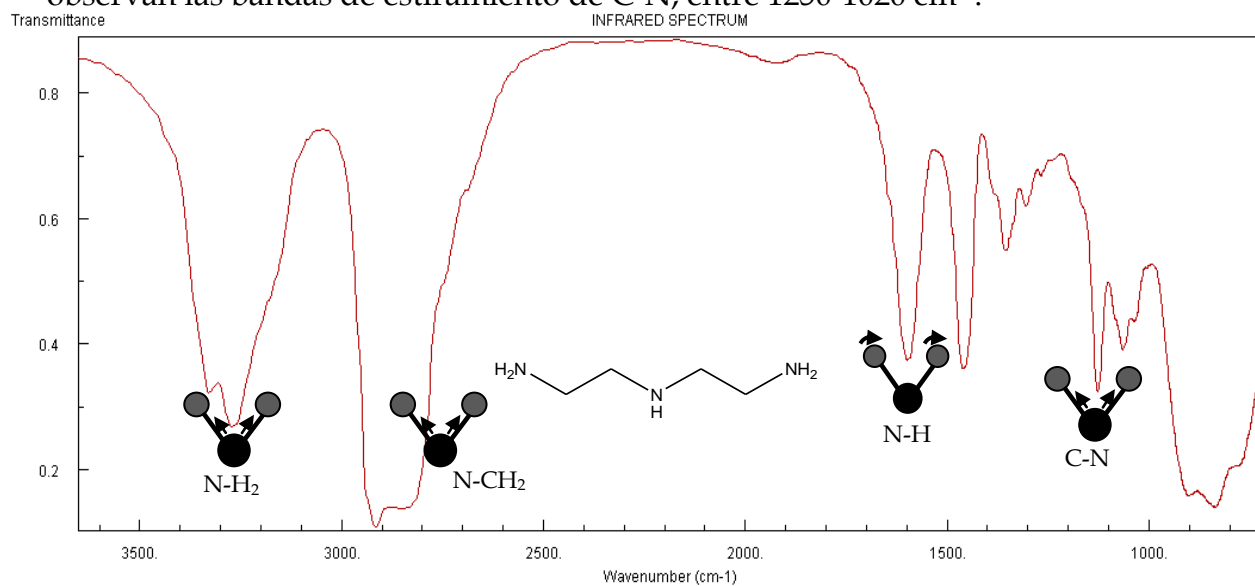


Fig. 5.3 - Espectro IR de la Dietilentriamina, DTA [2].

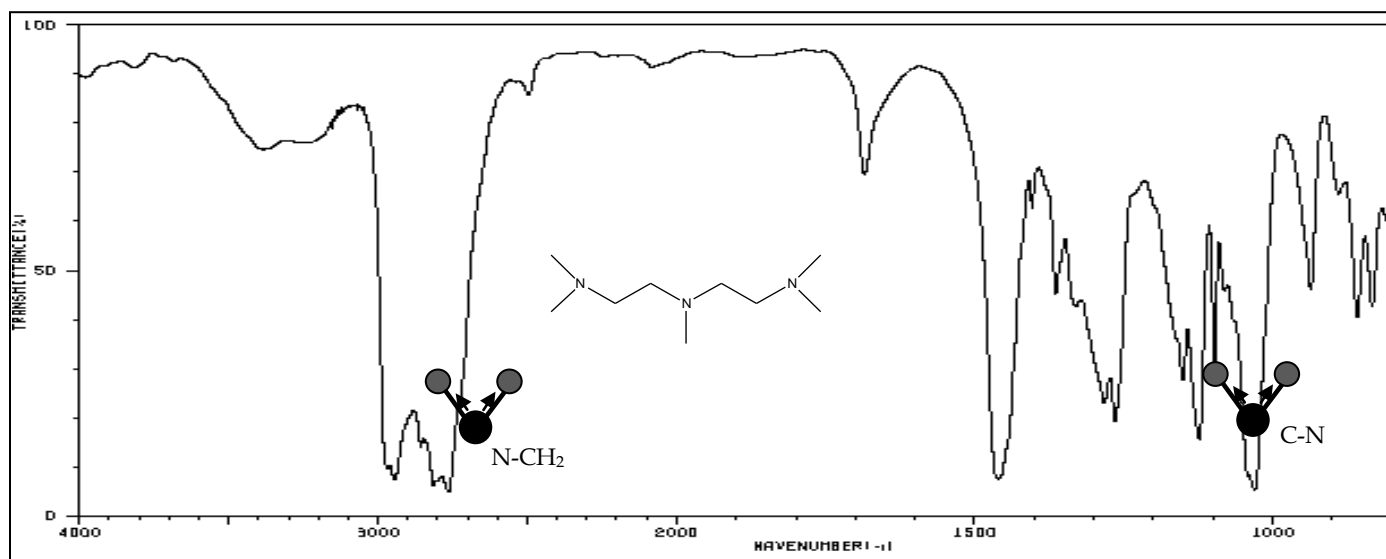


Fig. 5.4 - Espectro IR de la Pentametildietilentriamina, PMDTA [3].

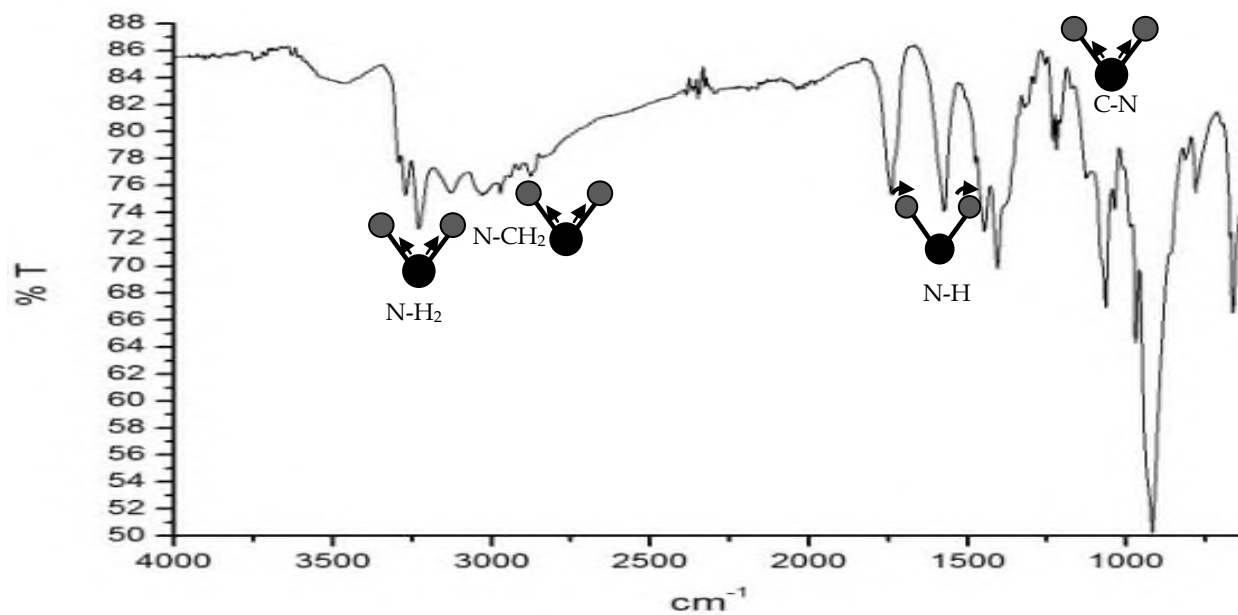


Fig. 5.5 - Espectro IR de n-DTAp.

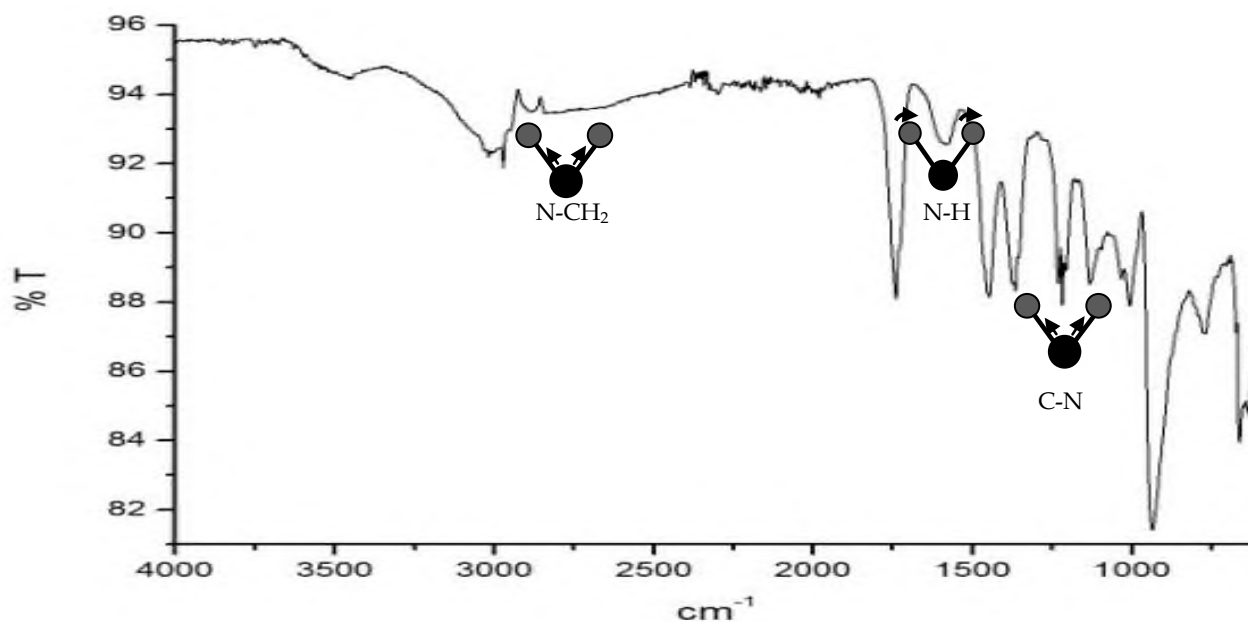


Fig. 5.6 - Espectro IR de n-DEDTAp.

En la Fig. 5.5 se aprecian las cuatro bandas identificadas para DTA: estiramiento de N-H<sub>2</sub> en 3250  $\text{cm}^{-1}$ , estiramiento de N-CH<sub>2</sub> en 2900  $\text{cm}^{-1}$ , balanceo de N-H en 1600  $\text{cm}^{-1}$  y estiramiento de C-N en 1250  $\text{cm}^{-1}$ . Mientras que en la Fig. 5.6 se observan

únicamente las bandas de estiramiento de N-CH<sub>2</sub> en 2900 cm<sup>-1</sup>, balanceo de N-H en 1600 cm<sup>-1</sup> y estiramiento de C-N en 1250cm<sup>-1</sup>.

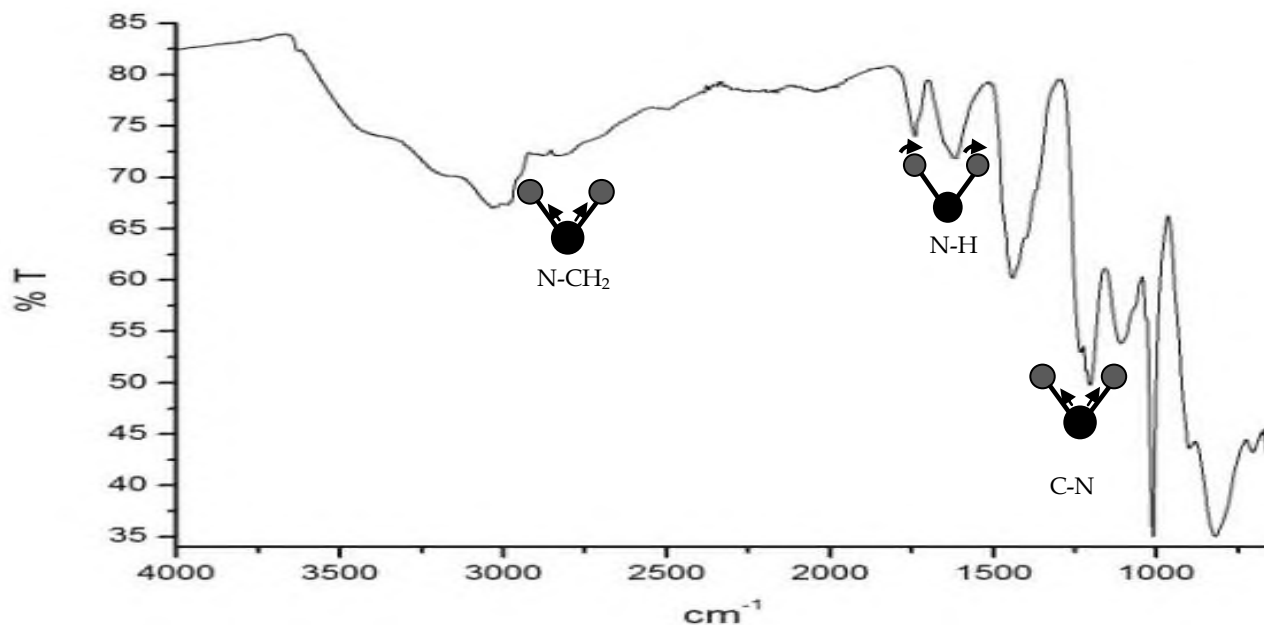


Fig. 5.7 - Espectro IR de n-TEDTAp.

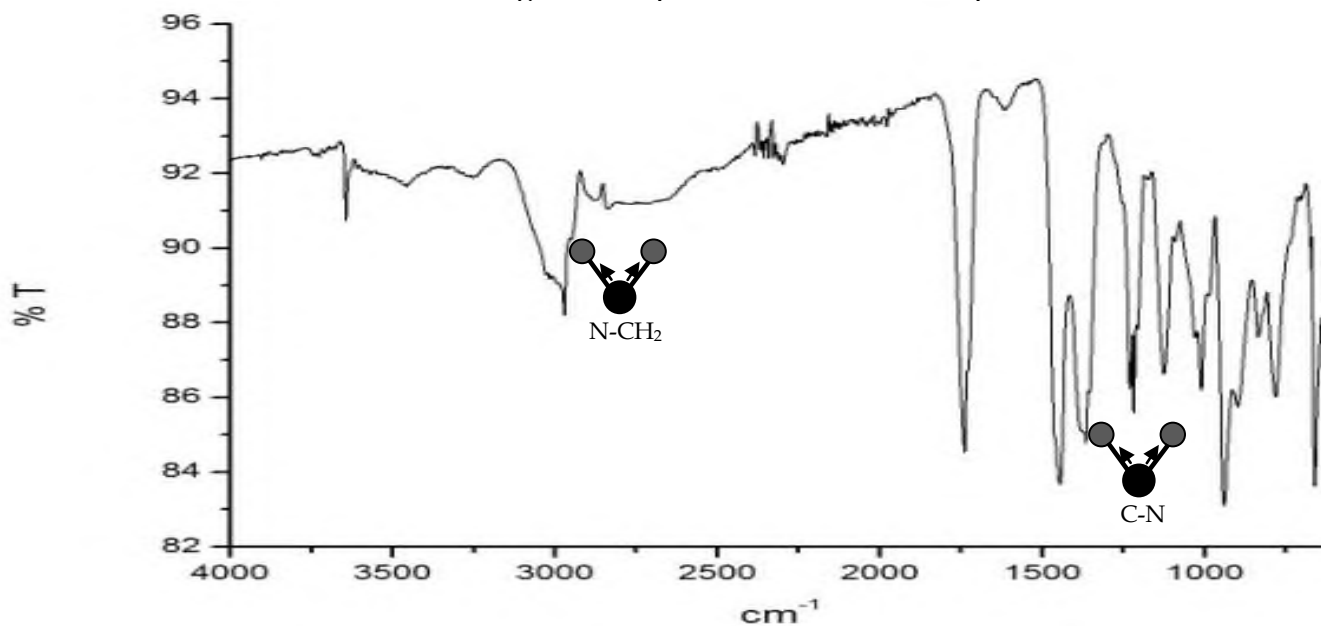


Fig. 5.8 - Espectro IR de n-PMDTAp.

En la Fig. 5.7 se aprecian las bandas de estiramiento de N-CH<sub>2</sub> en 2900 cm<sup>-1</sup>, balanceo de N-H en 1600 cm<sup>-1</sup> y estiramiento de C-N en 1250cm<sup>-1</sup>. En la Fig. 5.8

sólo se observan las bandas de estiramiento de N-CH<sub>2</sub> en 2900 cm<sup>-1</sup> y estiramiento de C-N en 1250cm<sup>-1</sup>. Debido a que los radicales que poseen las aminas utilizadas para la síntesis de los compuestos de coordinación (Tabla 4.2) cambian desde hidrógeno hasta radicales etilo y metilo, las bandas correspondientes a aminas primarias y secundarias dejan de apreciarse en los espectros, concordando con las estructuras de los ligantes.

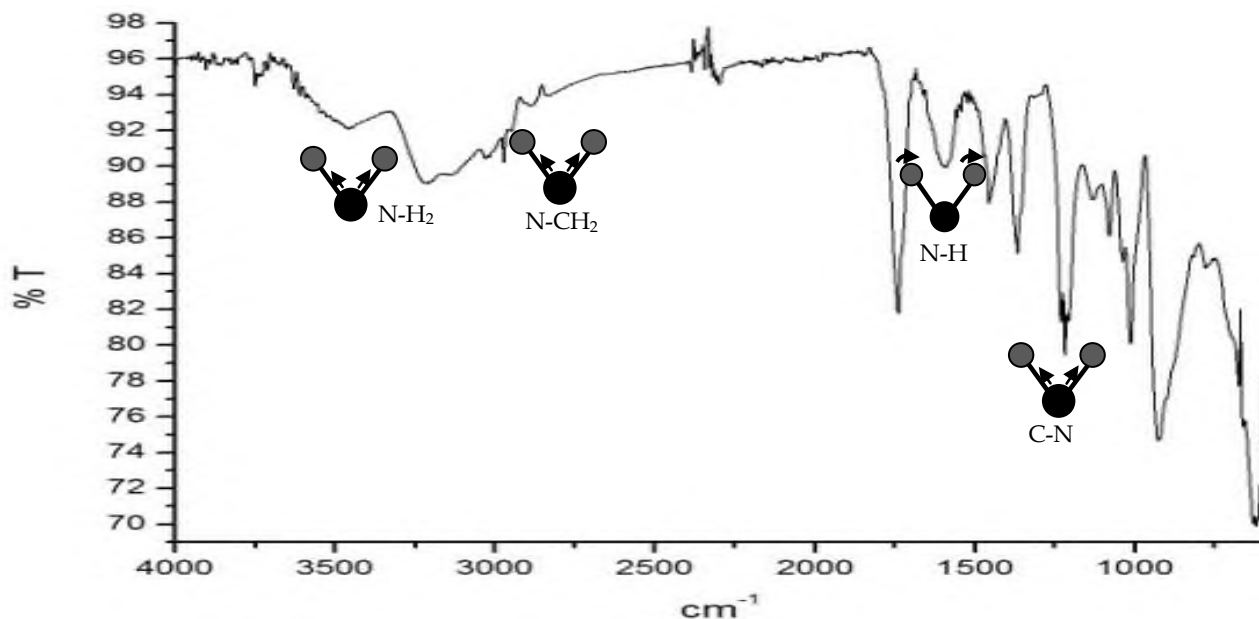


Fig. 5.9 - Espectro IR de c-DTAp.

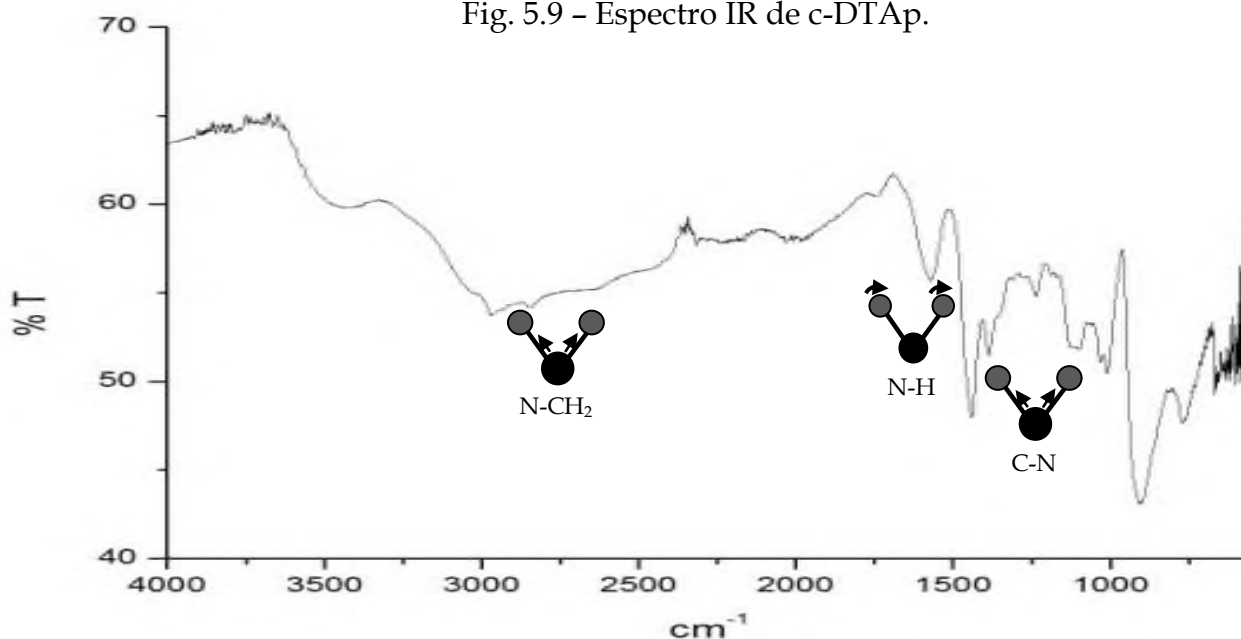


Fig. 5.10 - Espectro IR de c-DEDTAp.

En la Fig. 5.9 se aprecian las bandas de estiramiento de N-H<sub>2</sub> en 3250 cm<sup>-1</sup>, estiramiento de N-CH<sub>2</sub> en 2800 cm<sup>-1</sup>, balanceo de N-H en 1600 cm<sup>-1</sup> y estiramiento de C-N en 1250cm<sup>-1</sup>. En la Fig. 5.10 ya no se observa la banda de N-H<sub>2</sub>, mientras que las bandas de estiramiento de N-CH<sub>2</sub> en 2900 cm<sup>-1</sup>, balanceo de N-H en 1600 cm<sup>-1</sup> y estiramiento de C-N en 1250cm<sup>-1</sup> se aprecian claramente.

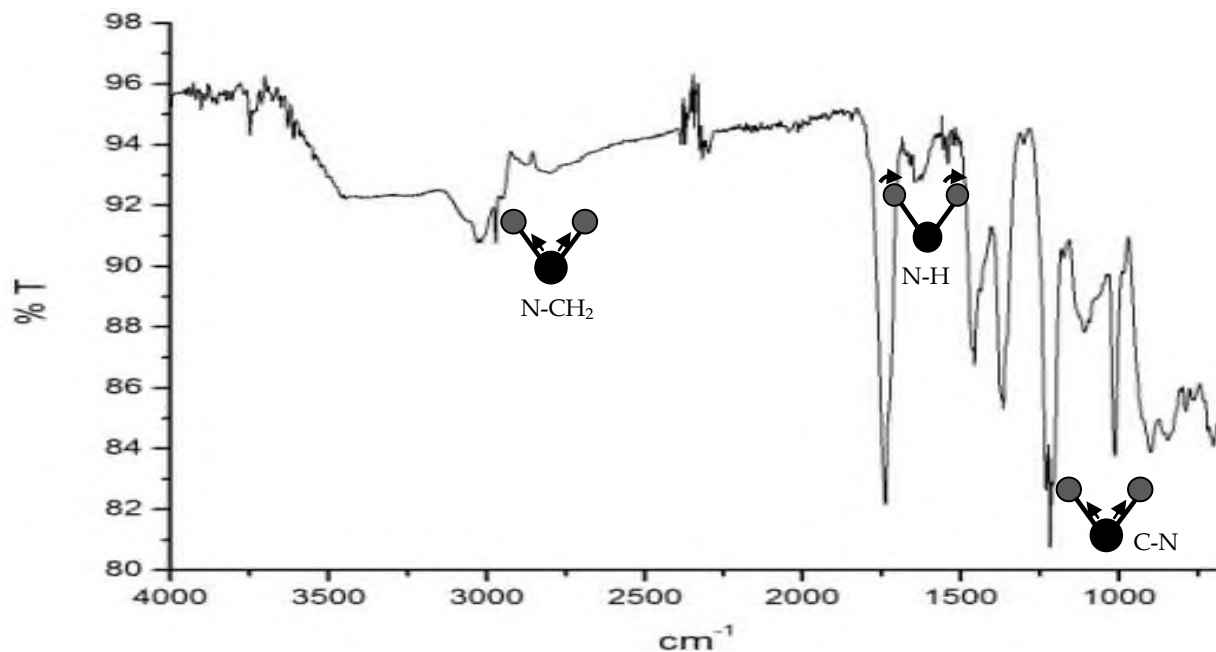


Fig. 5.11 - Espectro IR de c-TEDTAp.

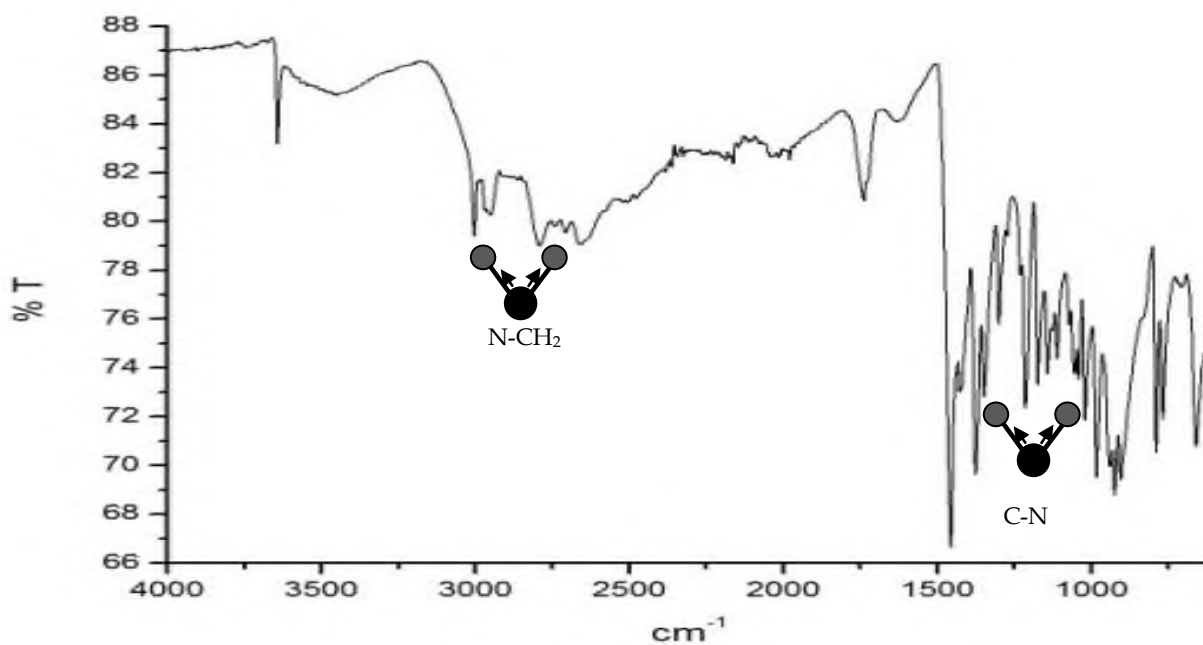


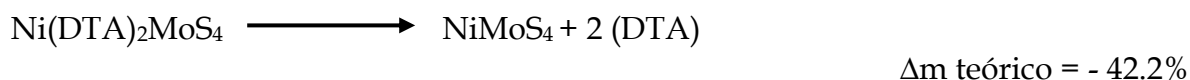
Fig. 5.12 - Espectro IR de d) c-PMDTAp.

En la Fig. 5.11 se observan las bandas de estiramiento de N-CH<sub>2</sub> en 3050 cm<sup>-1</sup>, balanceo de N-H en 1600 cm<sup>-1</sup> y estiramiento de C-N en 1250cm<sup>-1</sup>. Mientras que en la Fig. 5.12 sólo se aprecian las bandas de estiramiento de N-CH<sub>2</sub> en 2900 cm<sup>-1</sup> y estiramiento de C-N en 1250cm<sup>-1</sup>.

Los espectros de la serie de níquel y cobalto son similares y sus diferencias radican en las vibraciones de las cadenas alifáticas de los ligantes (Tabla 4.2) que se utilizaron en cada síntesis (ver Figs. 5.5 - 5.12).

### 5.1.3 Análisis térmico (TG, DTA)

La descomposición térmica controlada del precursor n-DTAp (Fig. 5.13) originó la pérdida del 40.3 % en peso. La reacción correspondiente a este proceso puede ser:



El porcentaje de masa perdido se atribuye a la eliminación de los ligantes. A 100°C se observa un evento endotérmico debido a la pérdida de agua, alrededor de 300°C y 475°C se observan otros eventos endotérmicos debidos a la pérdida del ligante. De manera similar ocurre la descomposición de los precursores restantes, Figs. 5.14 - 5.20.

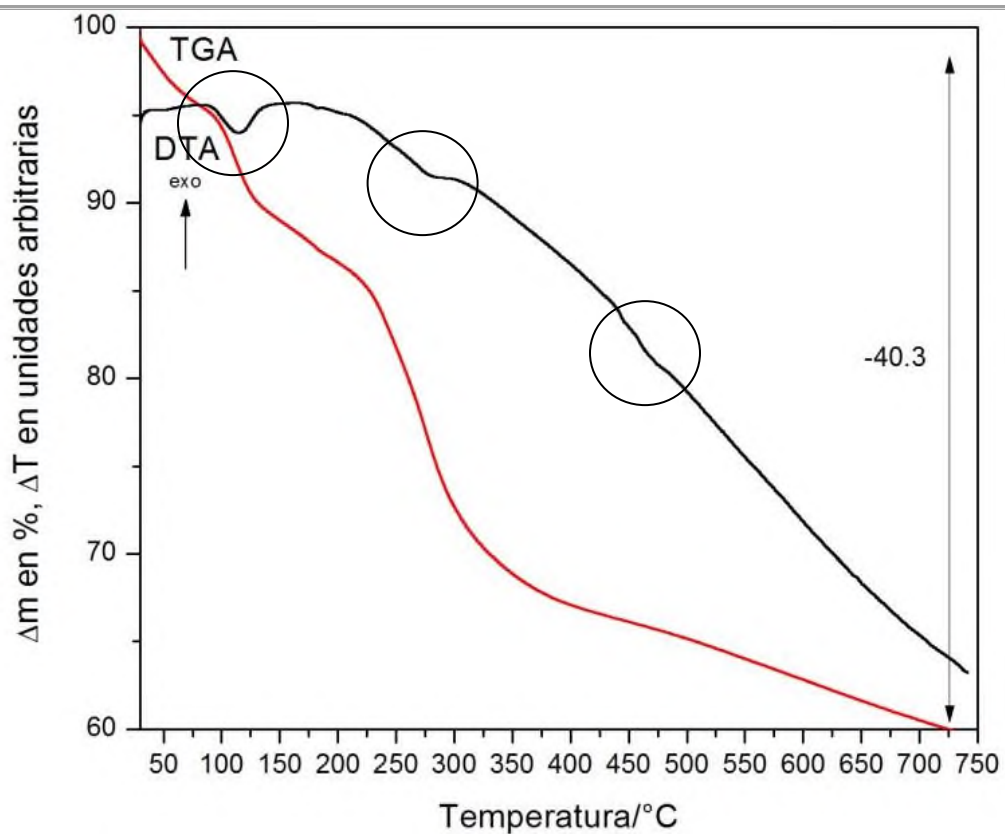


Fig. 5.13 - TGA, DTA de n-DTAp.

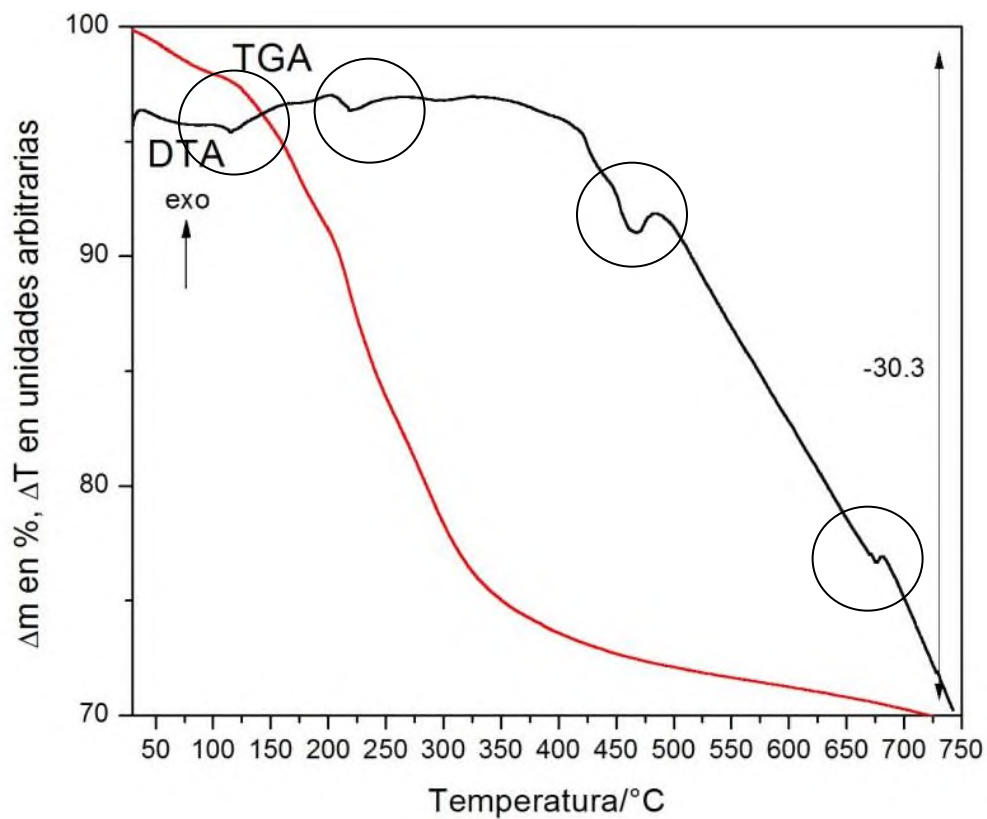


Fig. 5.14 - TGA, DTA de n-DEDTAp.



$$\Delta m \text{ teórico} = - 52.9\%$$

En la Fig. 5.14 se observa adicionalmente al evento en 100°C, tres eventos endotérmicos 225°C, 475°C y 675°C relacionados con la pérdida del ligante.

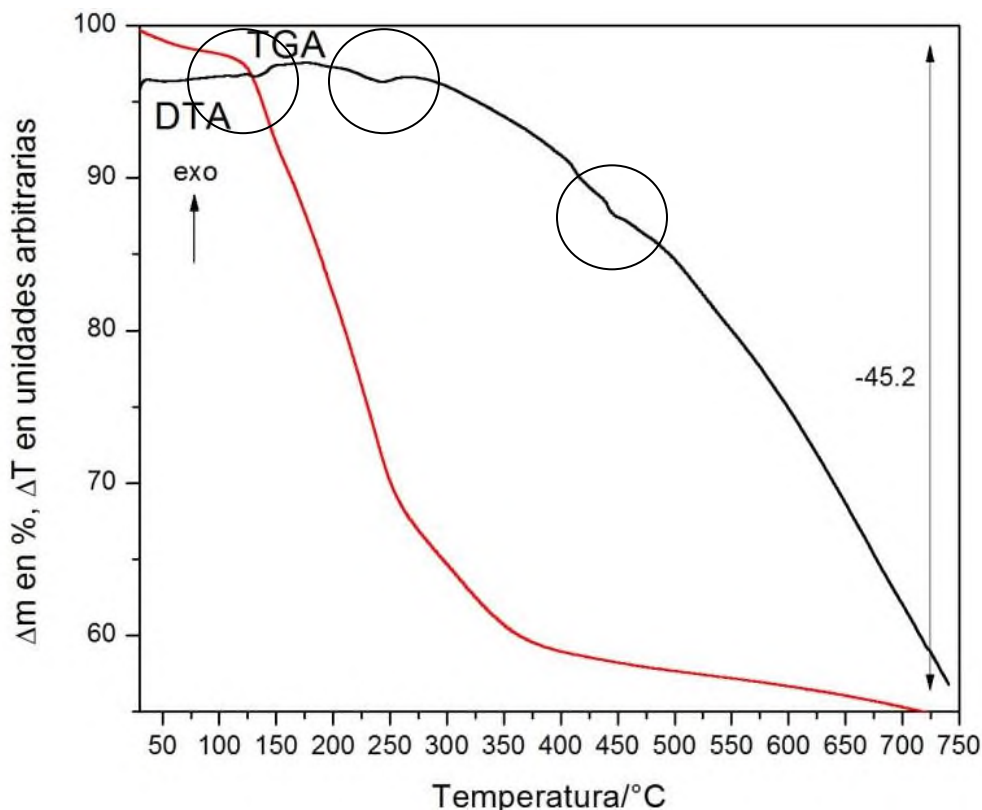


Fig. 5.15 - TGA, DTA de n-PMDTAp.



$$\Delta m \text{ teórico} = - 55.0\%$$

Eventos endotérmicos relacionados con la pérdida de ligante en 250°C y 450°C.

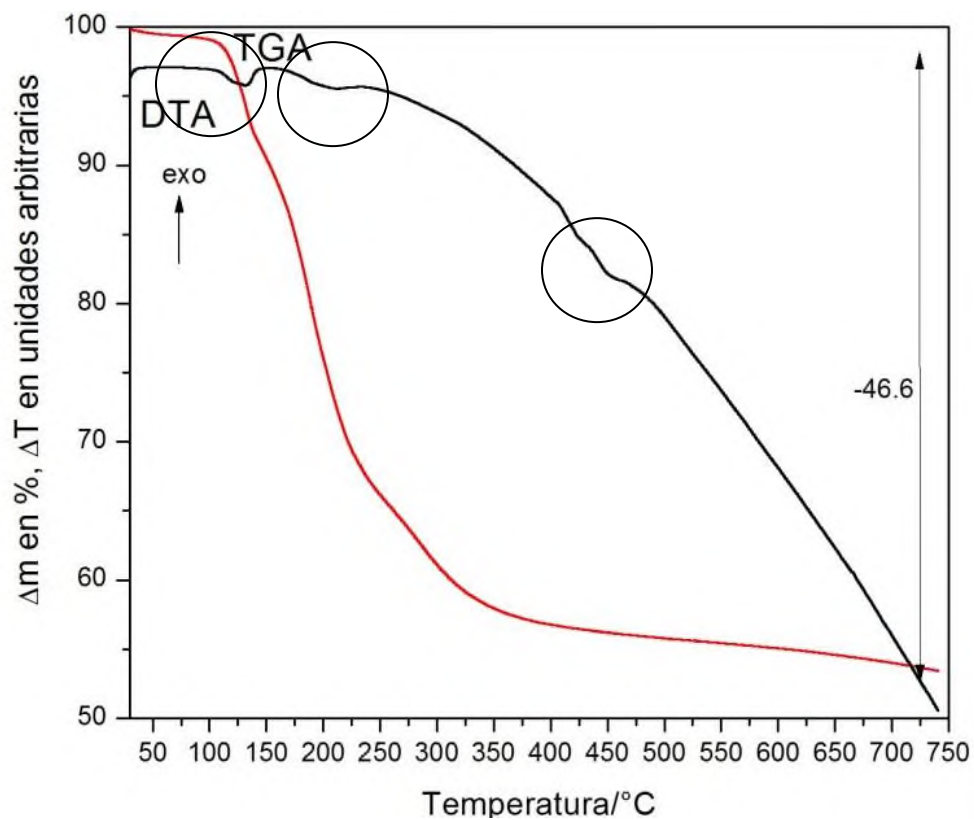
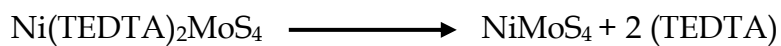


Fig. 5. 16 - TGA, DTA de n-TEDTAp.



$$\Delta m \text{ teórico} = - 60.3\%$$

Eventos endotérmicos relacionados con la pérdida de ligante en 225°C y 450°C.

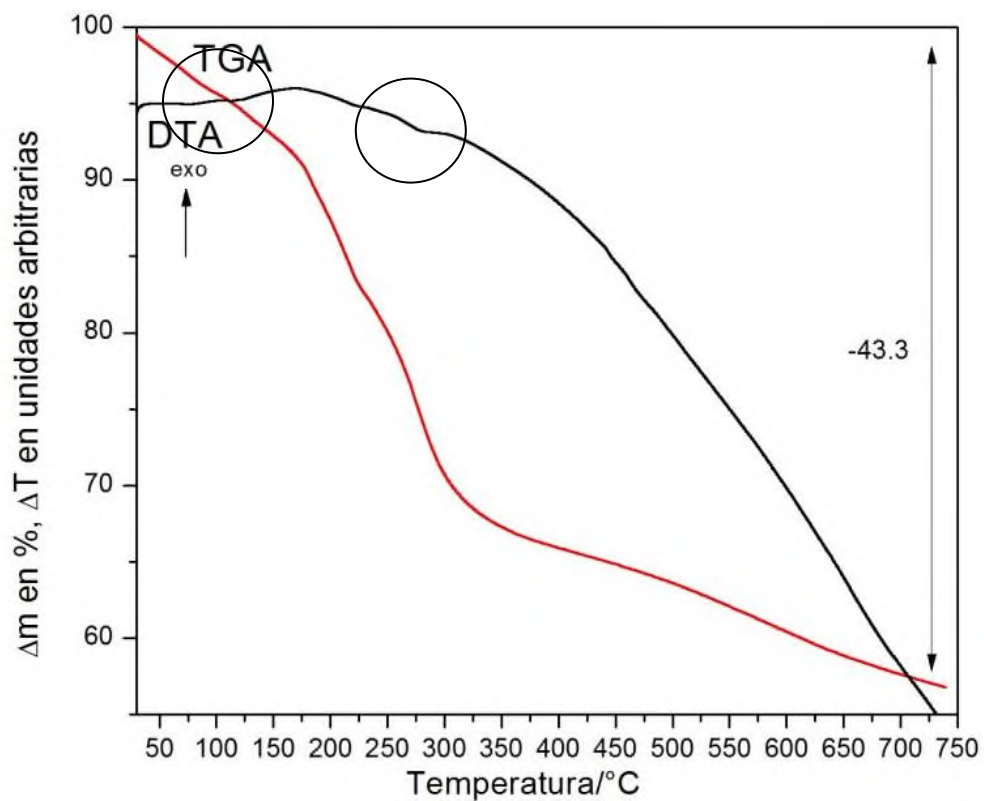
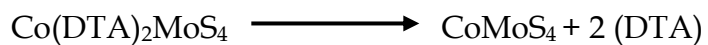


Fig. 5.17 - TGA, DTA de c-DTAp.



$$\% \Delta m \text{ teórico} = -42.1\%$$

Eventos endotérmicos relacionados con la pérdida de ligante en 275°C.

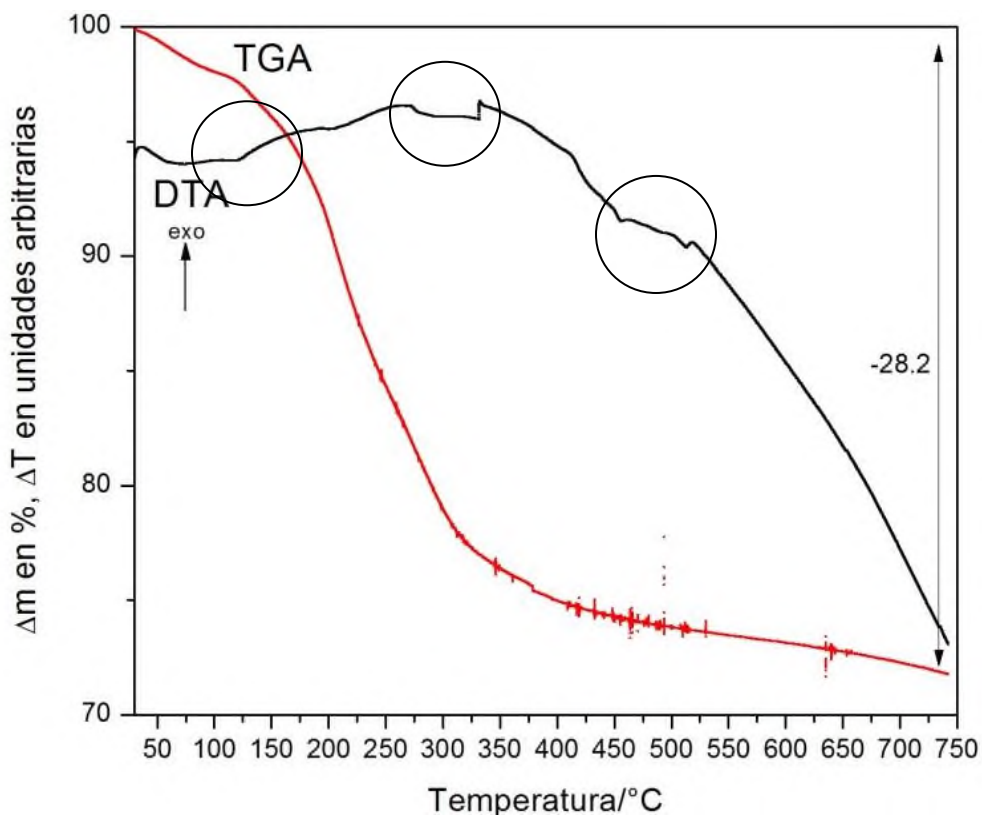


Fig. 5.18 TGA, DTA de c-DEDTAp.



$$\% \Delta m \text{ teórico} = - 52.9\%$$

Eventos endotérmicos relacionados con la pérdida de ligante en 325°C, 450°C y 520°C.

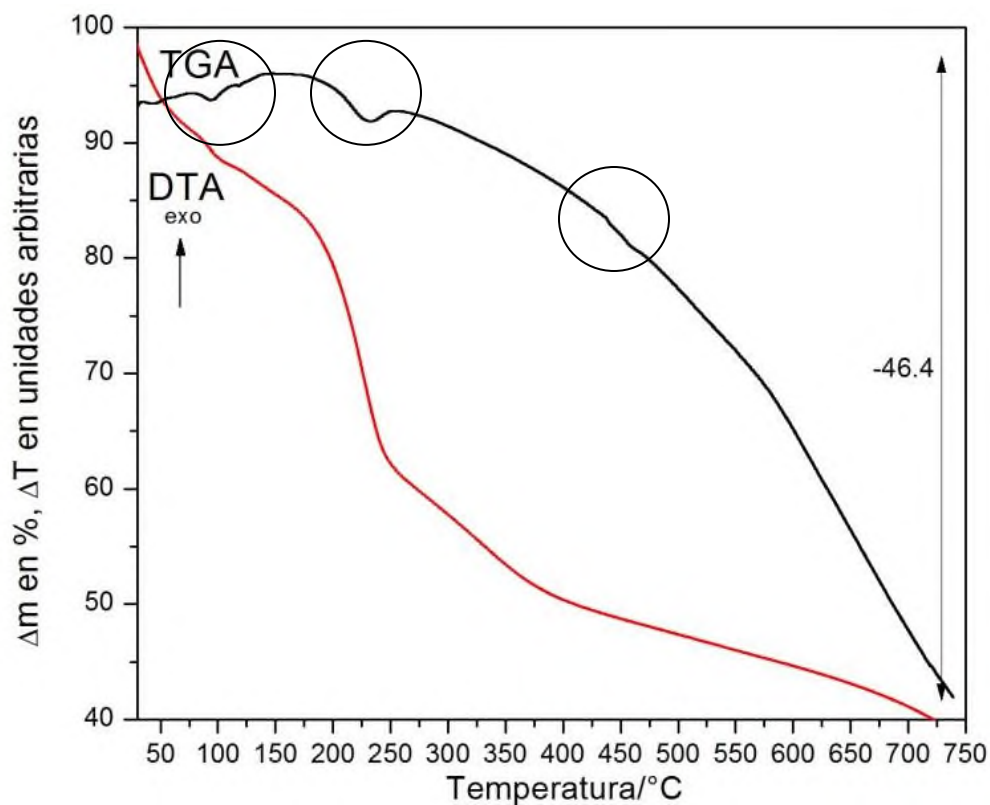
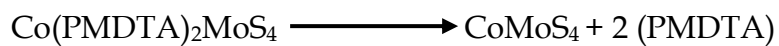


Fig. 5.19 - TGA, DTA de c-PMDTAp.



$$\% \Delta m \text{ teórico} = -55.0\%$$

Eventos endotérmicos relacionados con la pérdida de ligante en 225°C y 450 °C.

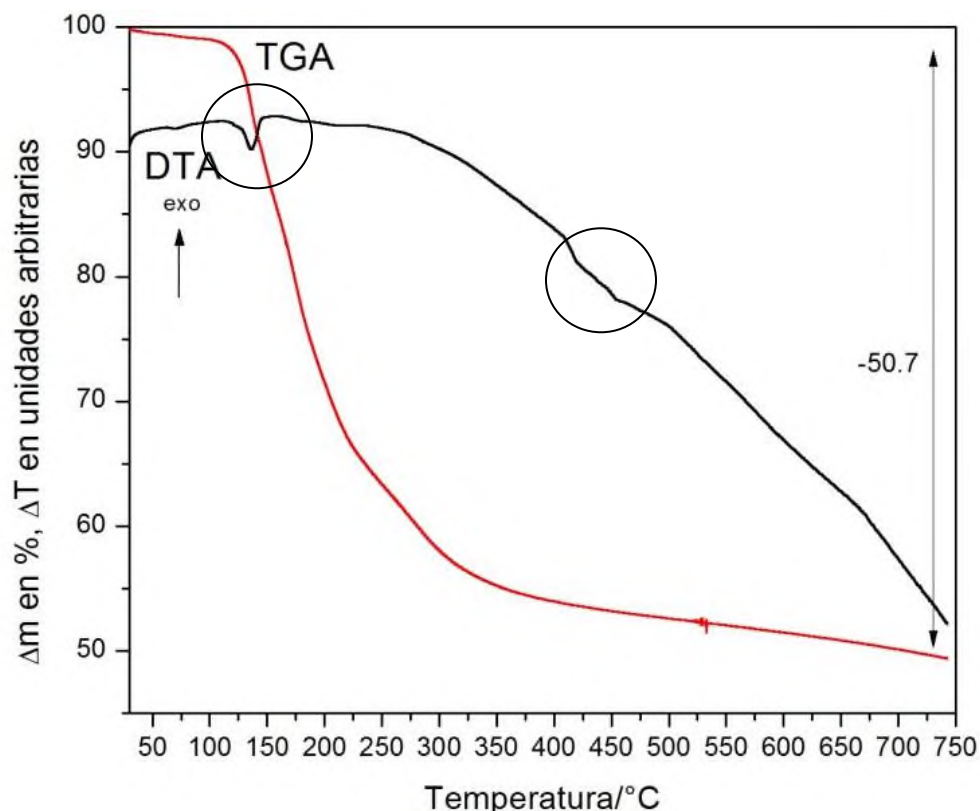
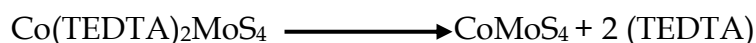


Fig. 5.20 - TGA, DTA de c-TEDTAp.



$$\Delta m \text{ teórico} = -60.3\%$$

Eventos endotérmicos relacionados con la pérdida de ligante en 450°C.

Del análisis de los termogramas de los precursores con Ni/Co se desprenden las siguientes conclusiones:

1. Los precursores se encuentran hidratados pues se observa pérdida en peso a 100°C o menos.
2. La pérdida en peso indica que se están eliminando los ligantes. Sin embargo los valores de diferencia de masa teórica y experimental no son idénticos, lo cual sugiere que el producto de descomposición contiene algún remanente de carbono debido a la descomposición incompleta de los precursores.

3. Sin embargo, la discrepancia entre el valor calculado de masa eliminada y el valor teórico se considera a favor de la hipótesis planteada ya que de esta manera el catalizador podrá contener algún porcentaje de carbono del contenido de carbono original de las triaminas.
4. Mediante la descomposición térmica controlada en el horno tubular se buscó obtener la eliminación de  $H_2S$  y estabilizar el compuesto  $MTMoS_2C_n$ .

## 5.2 Catalizadores

### 5.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) de polvos

A continuación se presenta la caracterización por DRX de los catalizadores obtenidos por descomposición térmica en horno tubular ( $400^\circ C$ , 3h y  $600^\circ C$ , 1h) de los correspondientes precursores.

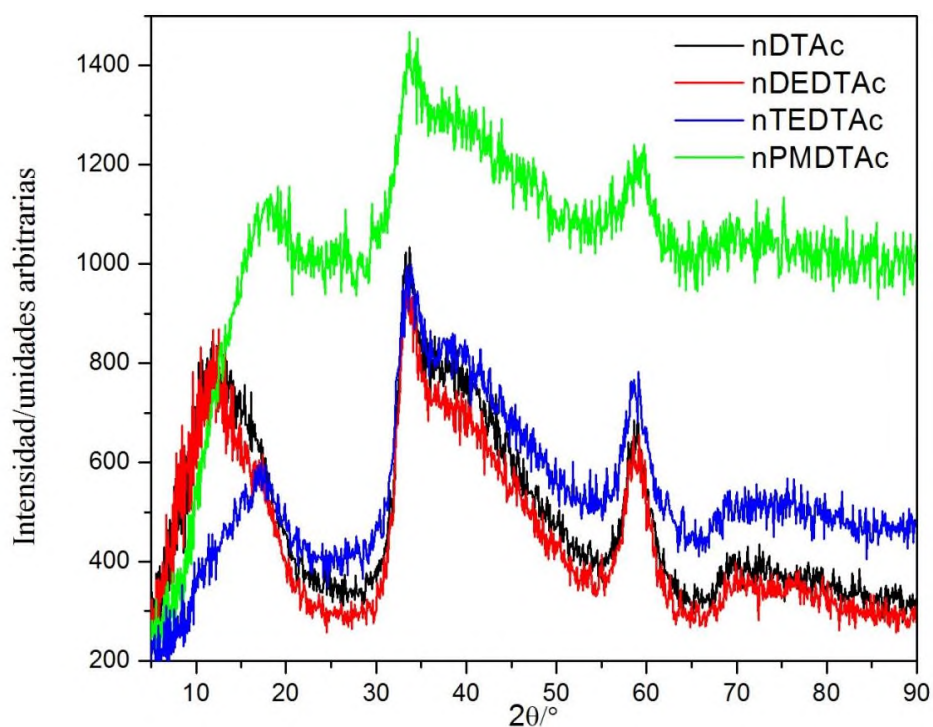


Fig. 5.21 - DRX de catalizadores de níquel, tratamiento térmico a  $400^\circ C$ .

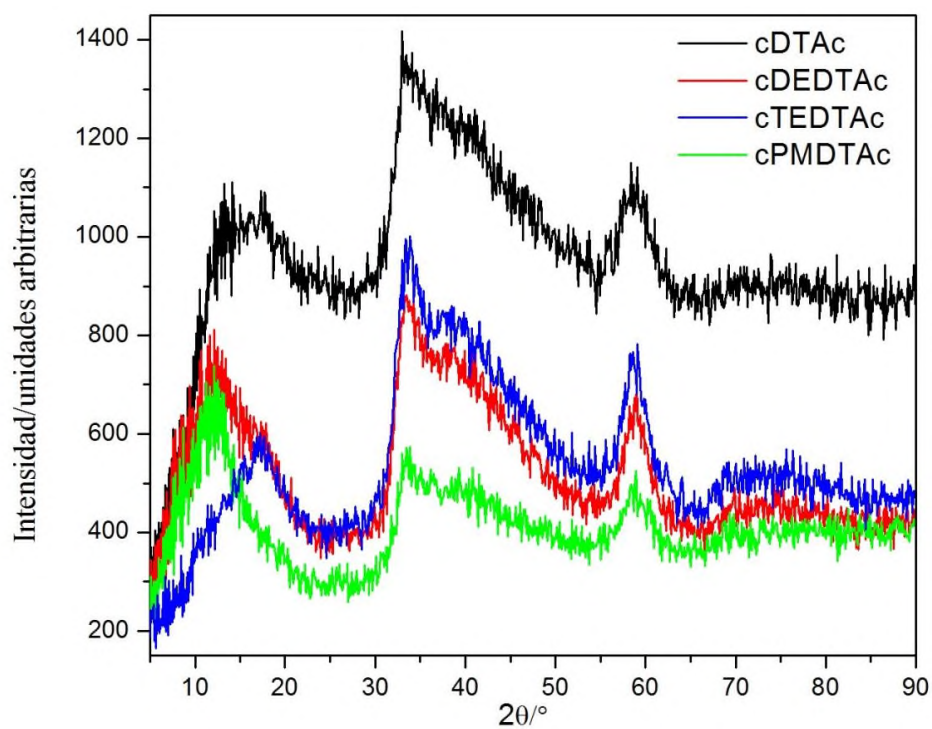


Fig. 5.22 - DRX de catalizadores de cobalto, tratamiento térmico a 400°C.

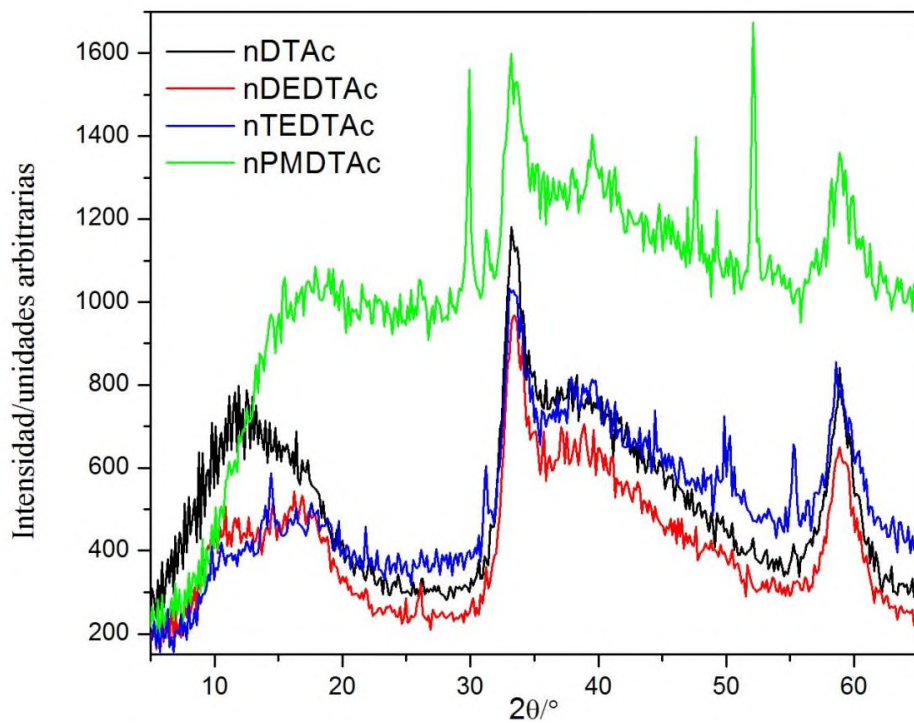


Fig. 5.23 - DRX de catalizadores níquel, tratamiento térmico a 600°C.

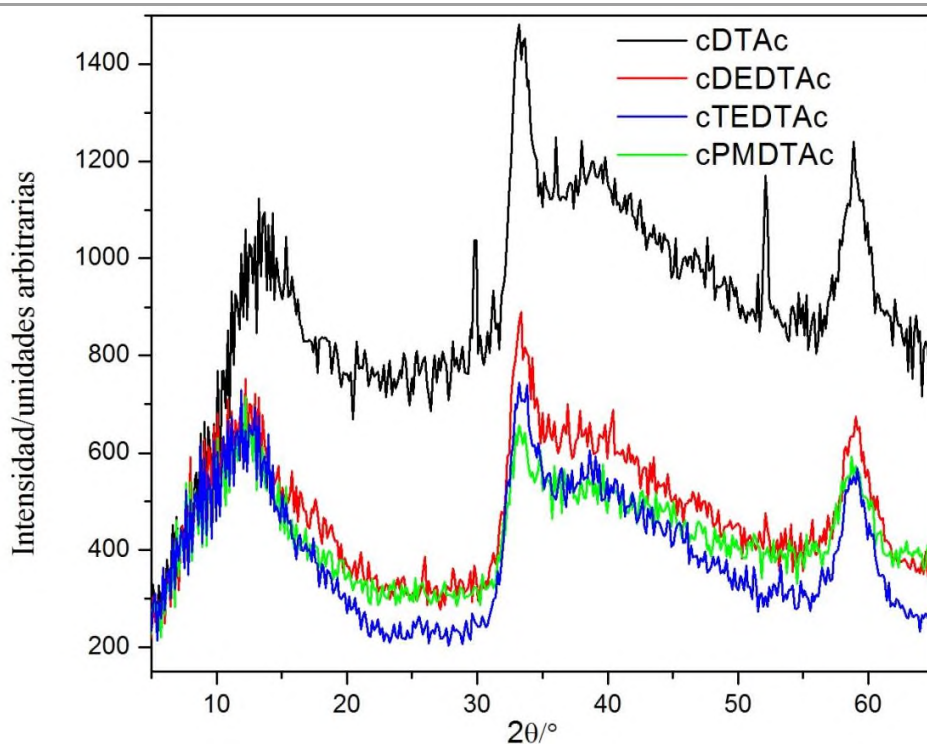


Fig. 5.24 - DRX de catalizadores de cobalto, tratamiento térmico a 600°C.

La escala de  $2\theta$  para las Figs. 5.21 y 5.22 finaliza en  $90^\circ$ , mientras que en las Figs. 5.23 y 5.24 la corrida termina en  $65^\circ$ . La escala para estos dos últimos difractogramas se modificó debido a que a partir de  $63^\circ$  ya no se observaba ningún pico.

Tabla 5.3 PDF No. 371492,  $\text{MoS}_2$  hexagonal (molibdenita 2-H)

$2\theta$	Intensidad	hkl
14.378	100	002
32.677	22	100
39.539	58	103
49.788	29	105

Al realizar una comparación de los DRX de los catalizadores de Ni/Co con el DRX del  $\text{MoS}_2$  (PDF No. 371492) se observan algunos picos característicos que revelan la presencia del compuesto en los catalizadores. Sin embargo, además de los picos correspondientes a la fase de  $\text{MoS}_2$ , los difractogramas presentan picos correspondientes a otras fases (Figs. 5.25 y 5.26). Debido a que los difractogramas donde se aprecian mejor los picos para ambas series corresponden a una medición

posterior a la descomposición térmica a 600°C. El análisis se realiza con los difractogramas de estas series. Debido a que el tamaño de cristalito del MoS<sub>2</sub> es muy pequeño se observan picos muy anchos en los catalizadores de ambas series (Figs. 5.21 - 5.24).

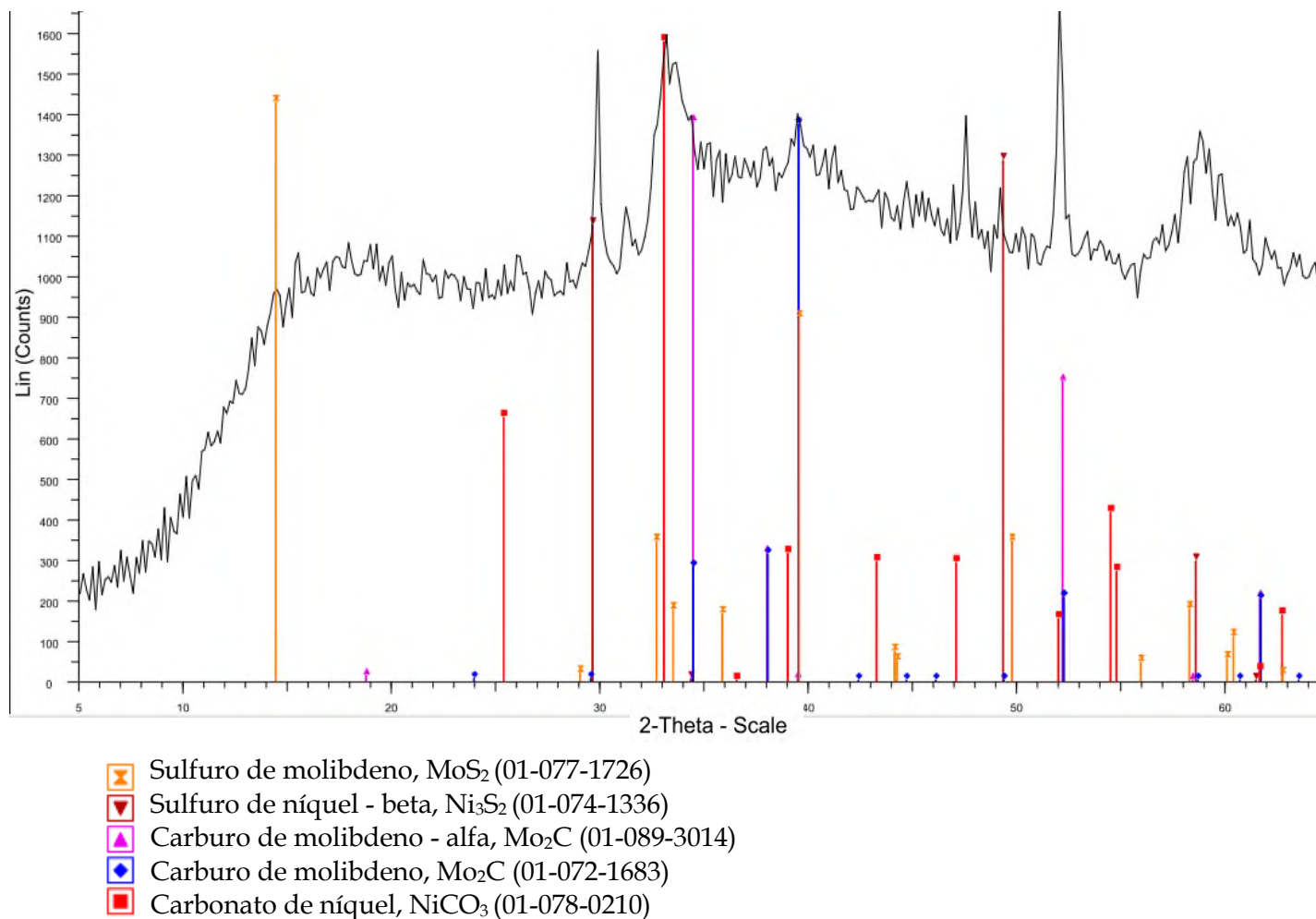


Fig. 5.25 - DRX de las fases identificadas en el catalizador n-PMDTAc.

Al realizar el análisis de las fases presentes en los catalizadores se aprecia que los compuestos poseen una mezcla de fases. La serie de níquel presenta las fases de MoS<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C alfa, Mo<sub>2</sub>C y NiCO<sub>3</sub> (Fig. 5.25), mientras que la serie de cobalto posee fases correspondientes a MoS<sub>2</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y CoO (Fig. 5.26). El análisis de las fases se realizó

con sólo un catalizador de cada serie debido a que los difractogramas son muy similares.

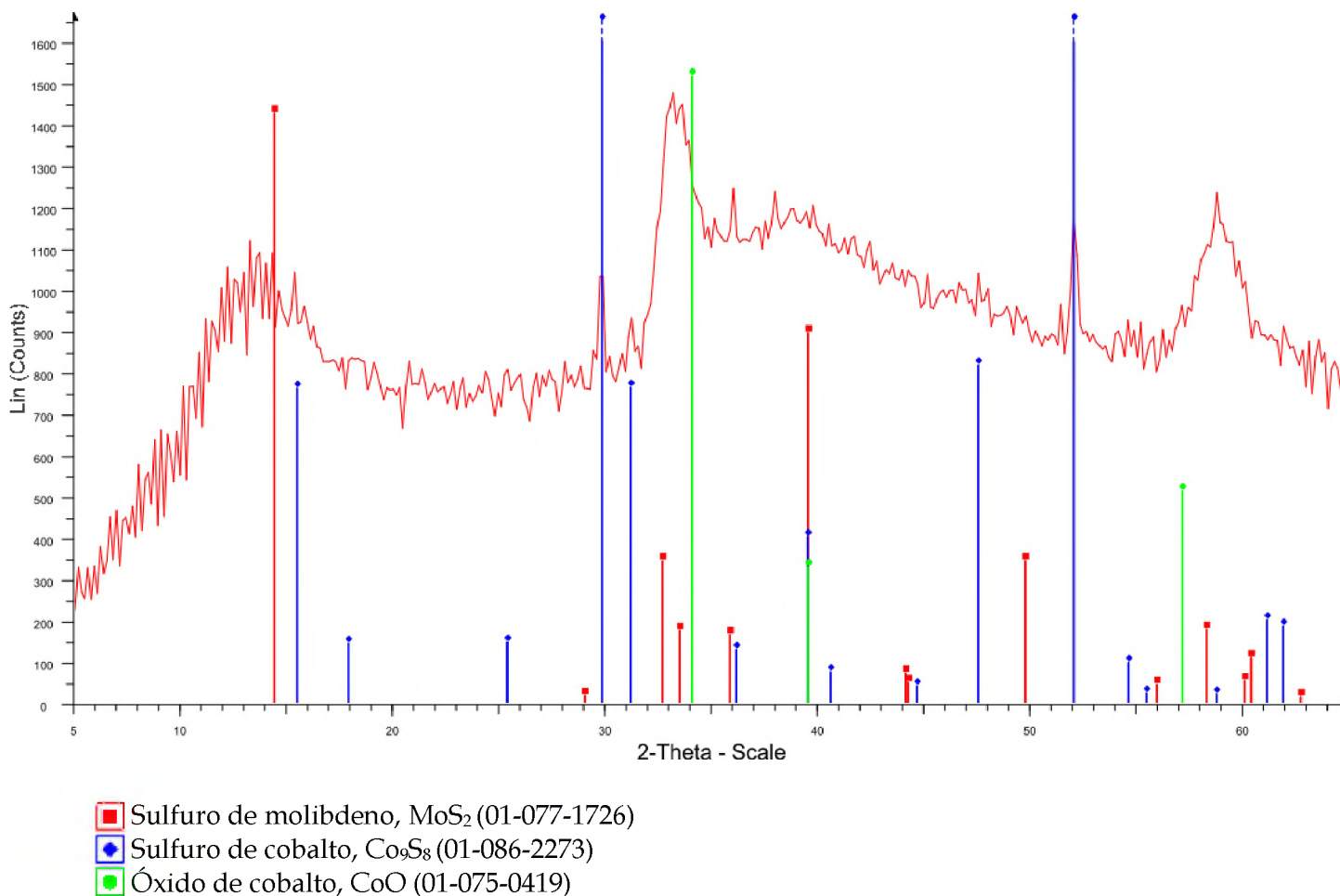


Fig. 5.26 - DRX de las fases identificadas en el catalizador c-DTAc.

Los catalizadores seleccionados para evaluar la actividad catalítica: c-DTAc, c-DEDTAc, c-PMDTAc y c-TEDTAc presentan un menor número de fases y más picos correspondientes a la fase  $\text{MoS}_2$  que los catalizadores de la serie de níquel. Los catalizadores sintetizados son amorfos, sin embargo el objetivo de la síntesis no era alcanzar una alta cristalinidad.

### 5.2.2 Espectroscopía Infrarrojo (IR)

A continuación se presentan los espectros de infrarrojo de la serie de catalizadores de níquel (Figs. 5.27 y 5.29) y cobalto (Figs. 5.28 y 5.30).

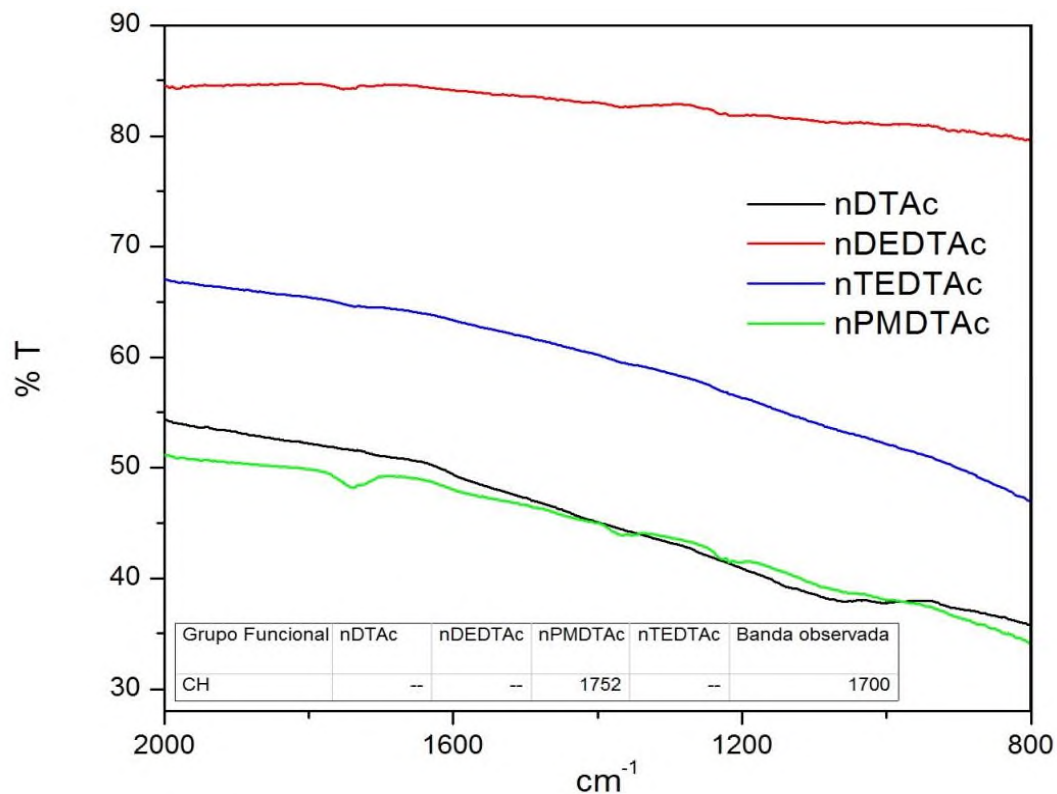


Fig. 5.27 - Espectro de IR de catalizadores de níquel, tratamiento térmico a 400°C.

Después de la descomposición térmica de los precursores a 400°C, en la serie de níquel (Fig. 5.27) sólo se observa la banda correspondiente al C-H para el n-PMDTAc, mientras que para la serie de cobalto (Fig. 5.28) se aprecian bandas relacionadas con la formación de enlaces C-N, C-H<sub>2</sub> y C-H para los catalizadores c-DEDTAc, c-TEDTAc y c-PMDTAc.

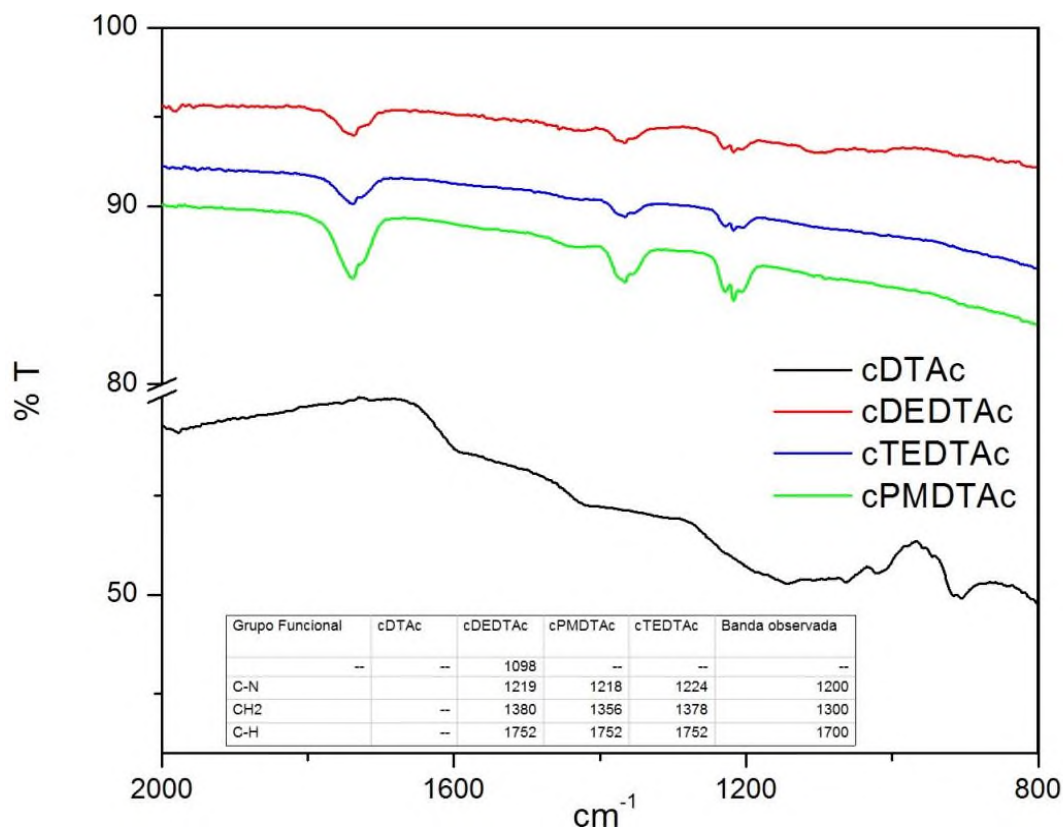


Fig. 5.28 - Espectro de IR de catalizadores de cobalto, tratamiento térmico a 400°C.

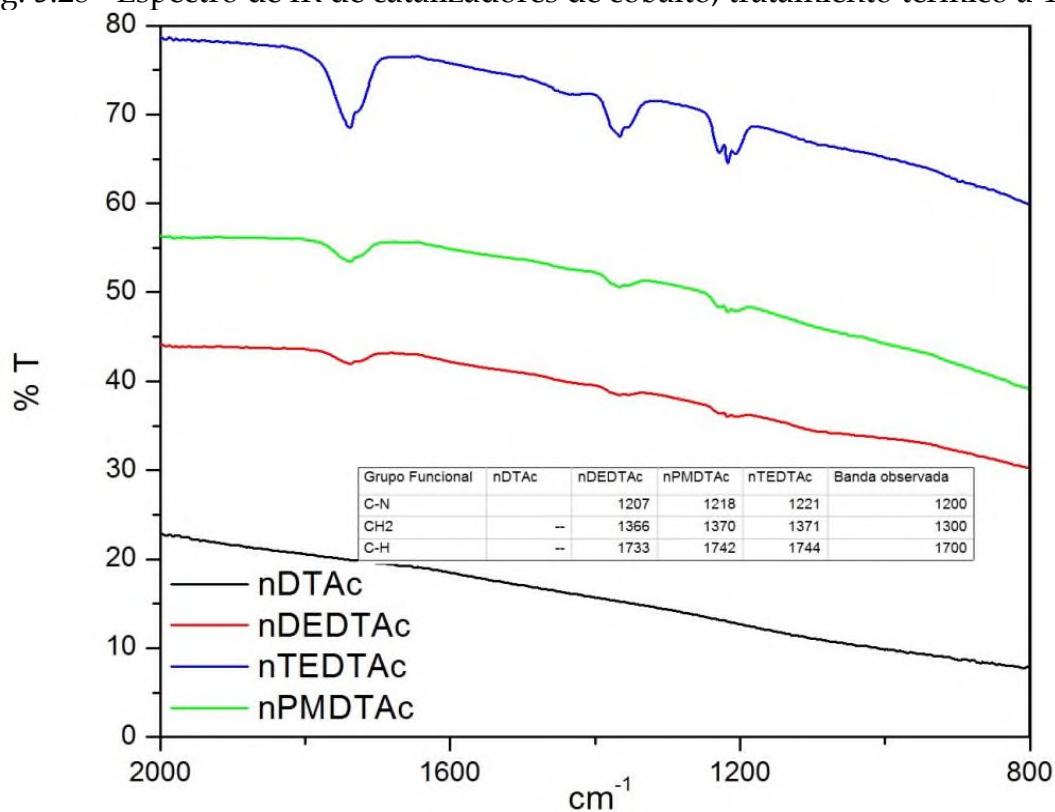


Fig. 5.29 - Espectro de IR de catalizadores de níquel, tratamiento térmico a 600°C.

Después de la descomposición térmica de los precursores a 600°C, en la serie de níquel (Fig. 5.28) ya son visibles las bandas correspondientes a los enlaces C-N, C-H<sub>2</sub> y C-H excepto para el n-DTAc. Para la serie de cobalto de cobalto (Fig. 5.29) se aprecian bandas relacionadas con la formación de enlaces C-N, C-H<sub>2</sub> y C-H únicamente para el catalizador con mayor peso molecular, el c-TEDTAc.

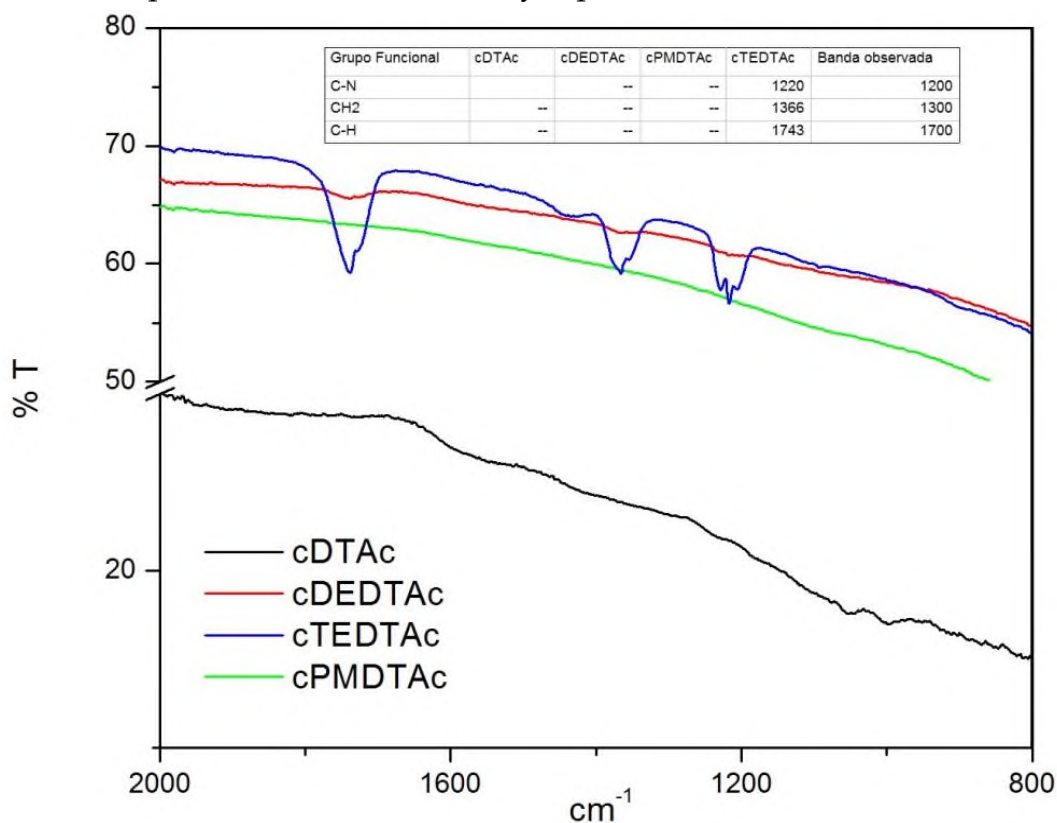


Fig. 5.30 - Espectro de IR de catalizadores de cobalto, tratamiento térmico a 600°C.

Los espectros de IR proporcionan evidencia sobre la presencia de carbono en los catalizadores que sirve para complementar la información obtenida con otras técnicas de caracterización.

### 5.2.3 Análisis térmico (TGA, DTA)

Los termogramas de las Figs. 5.31 - 5.34 se corrieron de 30 a 590 °C. La medición de TGA se realizó para demostrar que los catalizadores efectivamente están perdiendo los ligante triamina, al comparar los DTA de los precursores con los DTA de los catalizadores se observa que los eventos endotérmicos han disminuido.

En los termogramas existe un desfase para  $\Delta T$  debido a que el equipo con el que se realizaron las mediciones no está perfectamente calibrado, por lo tanto el  $\Delta T$  inicia en 19 y no en 0 (unidades arbitrarias).

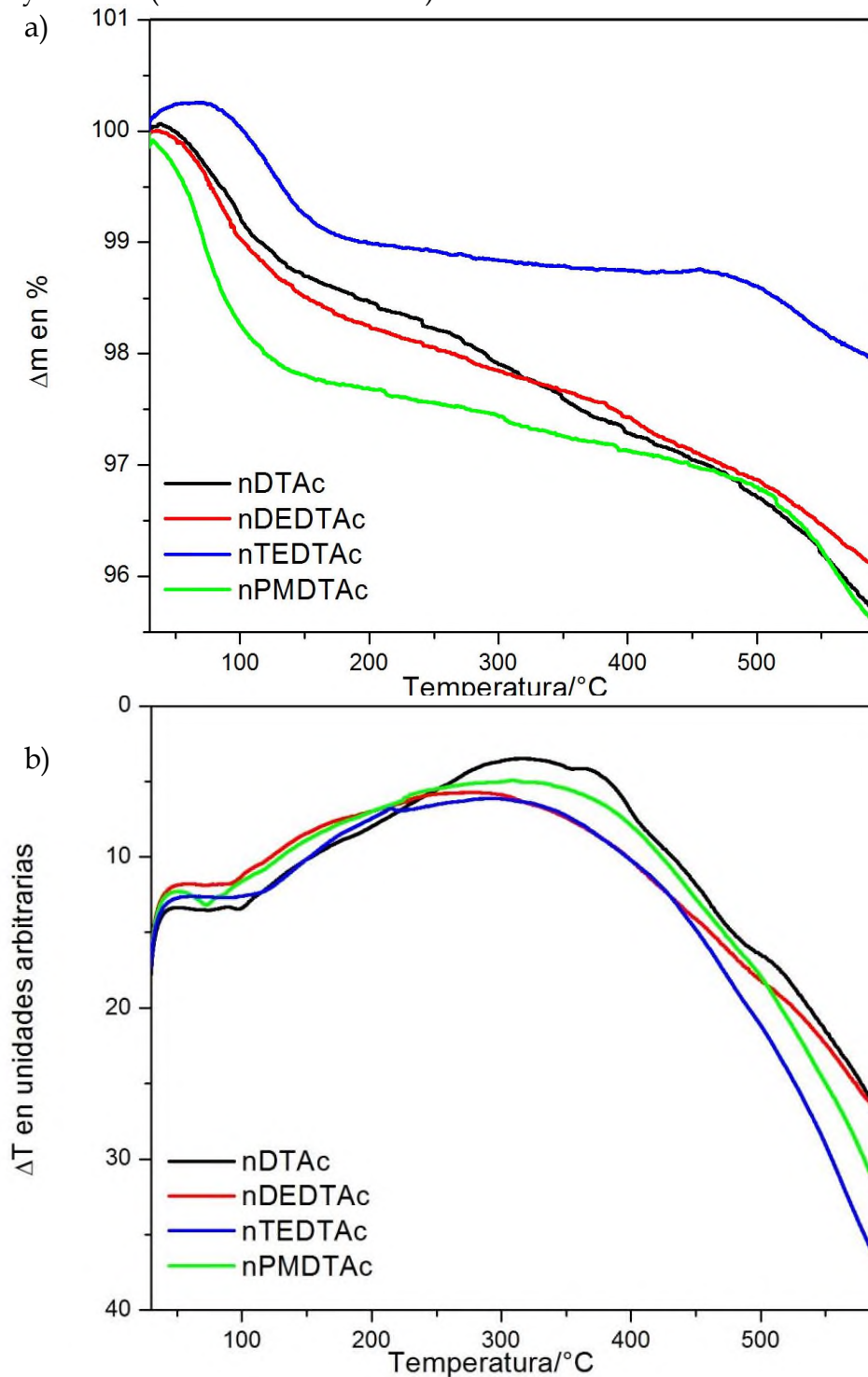


Fig. 5.31 - a) TGA, b) DTA de catalizadores de níquel, tratamiento térmico a 400°C.

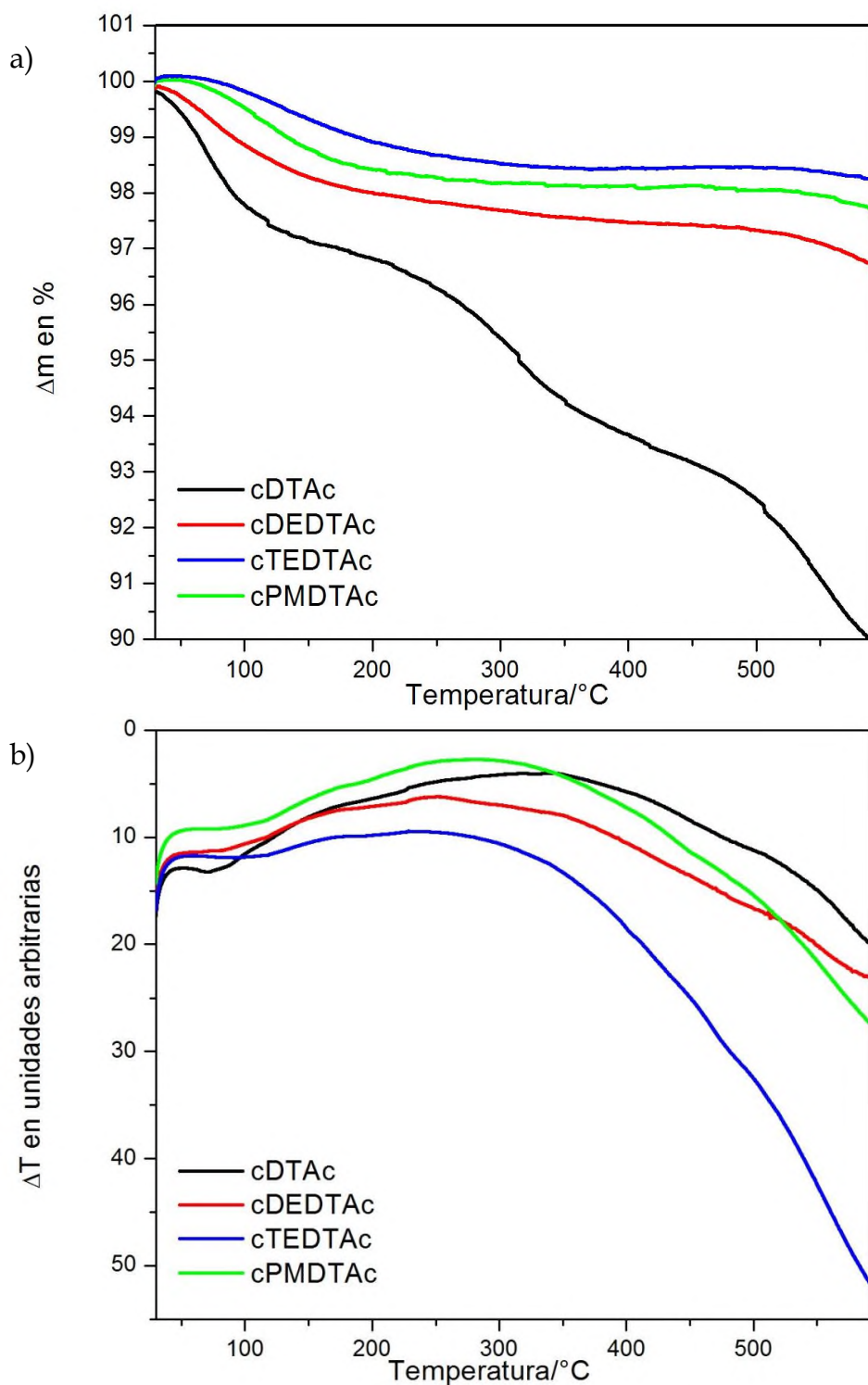


Fig. 5.32 - a) TGA, b) DTA de catalizadores de cobalto, tratamiento térmico a 400°C.

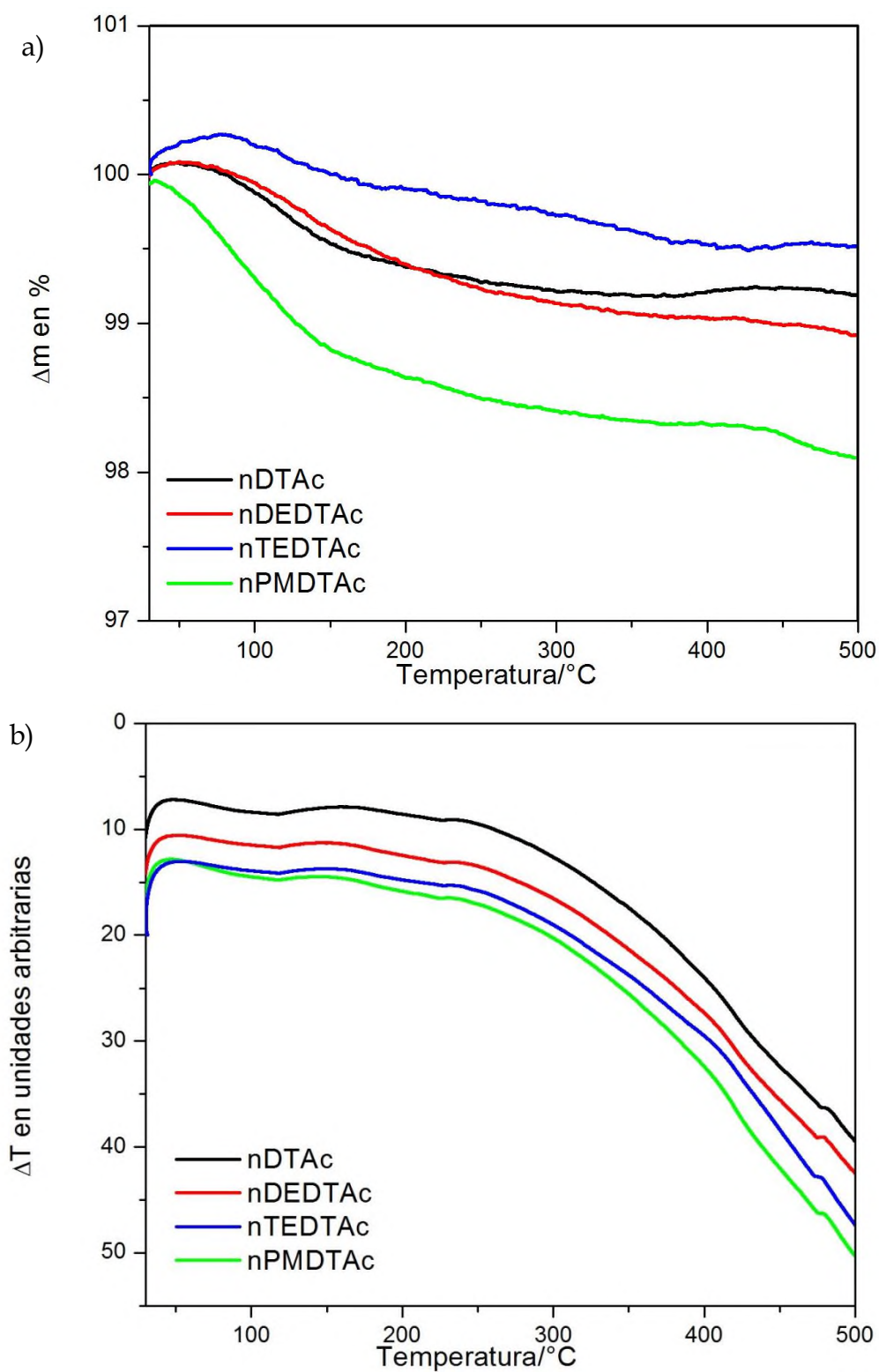


Fig. 5.33 - a) TGA, b) DTA de catalizadores de níquel, tratamiento térmico a 600°C.

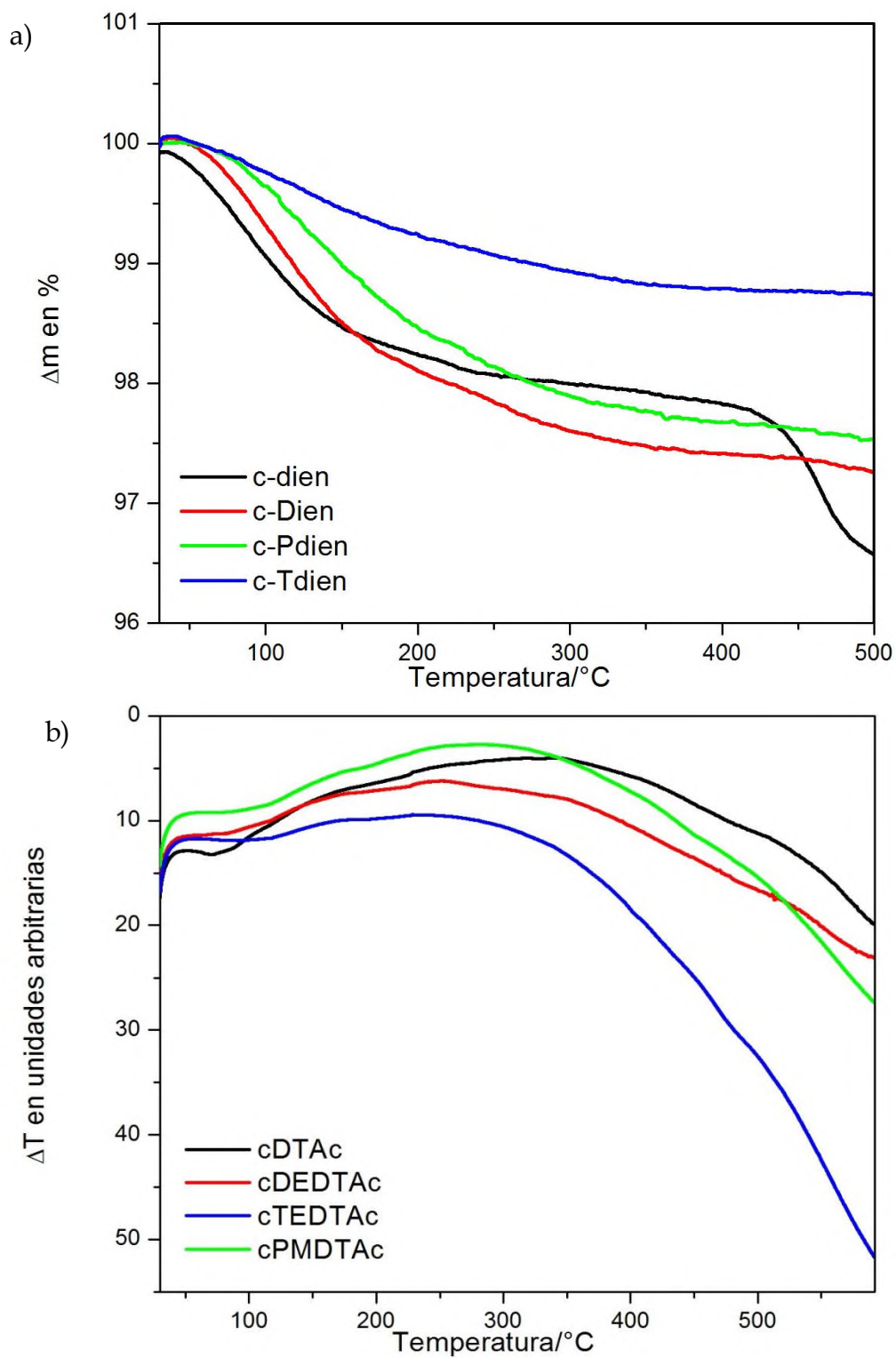


Fig. 5. 34 - a) TGA, b) DTA de catalizadores de cobalto, tratamiento térmico a 600°C.

Tabla 5.4 y 5.5 Diferencia en peso de la serie de catalizadores de níquel y cobalto.

400 °C			
n-DTAc	4.32	c-DTAc	10.10
n-DEDTAc	3.91	c-DEDTAc	3.30
n-PMDTAc	4.40	c-PMDTAc	2.30
n-TEDTAc	2.05	c-TEDTAc	1.77

600 °C			
n-DTAc	0.81	c-DTAc	3.45
n-DEDTAc	1.09	c-DEDTAc	2.74
n-PMDTAc	1.90	c-PMDTAc	2.47
n-TEDTAc	0.49	c-TEDTAc	1.26

Al realizar la comparación del porcentaje de peso perdido por los precursores y los catalizadores después de ser sometidos a la descomposición térmica a 400°C y a 600°C se observa que la descomposición en el horno tubular efectivamente contribuyó a que se observará una menor pérdida de peso en los catalizadores finales (600°C). En el Apéndice se incluyen los termogramas para los catalizadores de níquel y cobalto individualmente con el fin de que la diferencia en peso se aprecie más fácilmente.

#### 5.2.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se realizó para la serie de catalizadores de cobalto. En el espectro se observa el pico característico de MoS<sub>2</sub> hexagonal entre 900-950 cm<sup>-1</sup>. Y se demuestra que los catalizadores son similares pero no homogéneos.

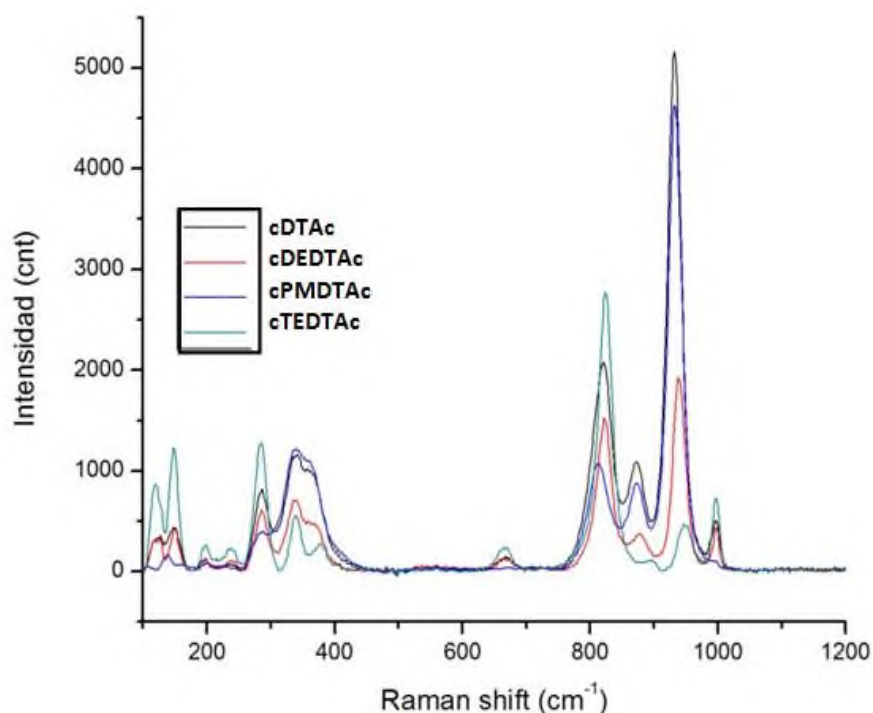


Fig. 5.35 – Espectro Raman de catalizadores de cobalto.

### 5.2.5 Evaluación catalítica

Para la evaluación catalítica se seleccionaron los catalizadores de la serie de cobalto (c-DTAc, c-DEDTAc, c-PMDTAc y c-TEDTAc) por ser los que mejor se comportaron (TGA-DTA) tras la descomposición térmica, mostraron una tendencia en la pérdida de peso, a mayor peso molecular del catalizador menor porcentaje de pérdida en peso; además mostraron ser más cristalinos que los de níquel (DRX) y se identificaron más bandas en IR.

A continuación se muestran las gráficas de conversión de DBT Fig. 5.36, rendimiento de productos Fig. 5.37, selectividad Fig. 5.38 (Selectividad =  $\text{HID/DSD} = [\text{CHB}]/[\text{BP}]$ ) y Fig. 5.39 concentración de los productos de conversión. Finalmente, se discuten los resultados de la medición de la actividad catalítica.

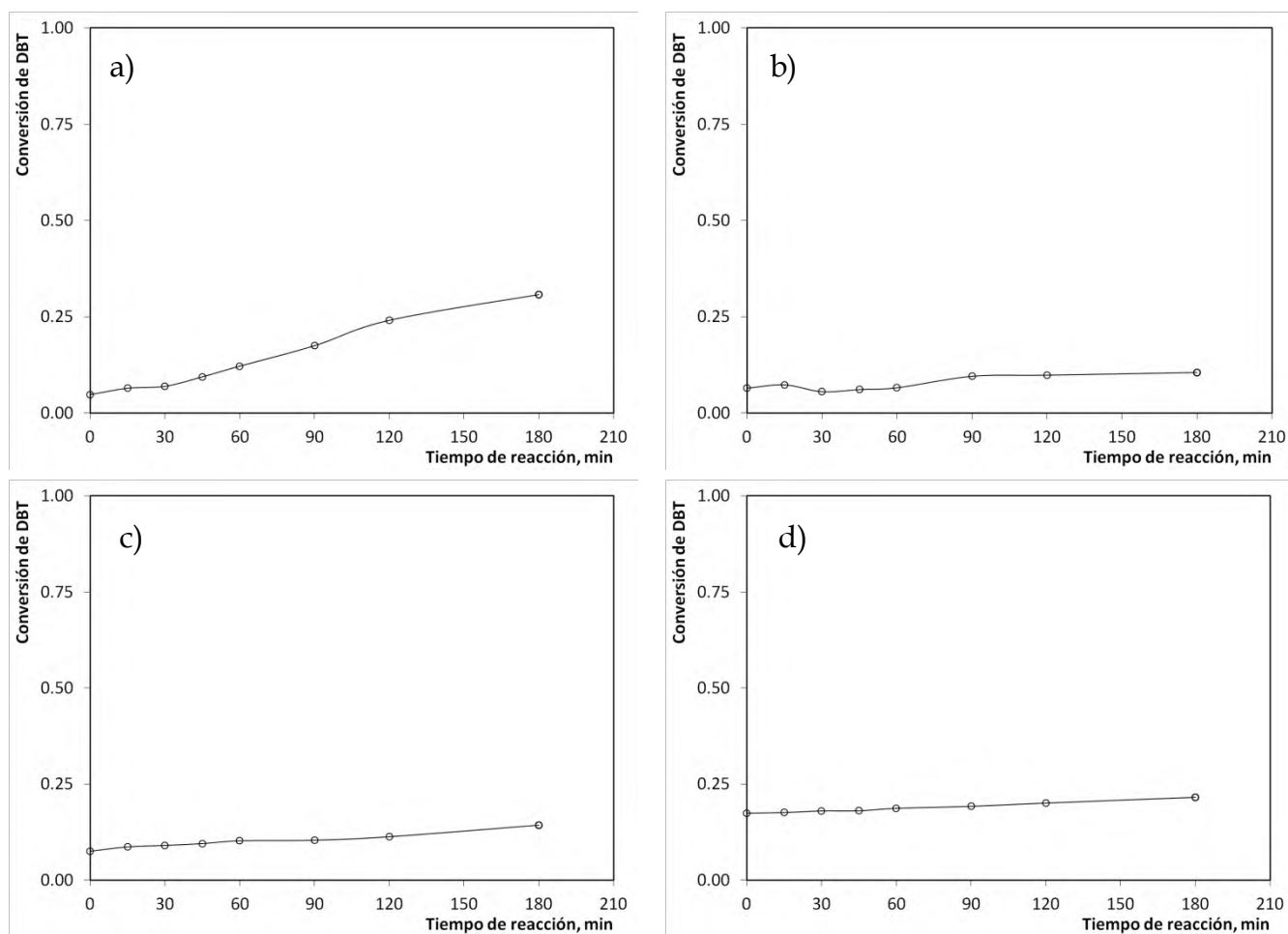


Fig. 5.36 - Gráficas de conversión de DBT de a) c-DTAc, b) c-DEDTAc, c) c-TEDTAc y d) c-PMDTAc.

Un catalizador ideal es el que logra la mayor conversión de DBT posible (valores más cercanos a 1). De los cuatro catalizadores probados el que logró una mayor conversión de DBT es el c-DTAc con un porcentaje de conversión cercano a 25 % mientras que los otros catalizadores no alcanzaron dicho porcentaje. El tiempo de reacción fue de 3 h.

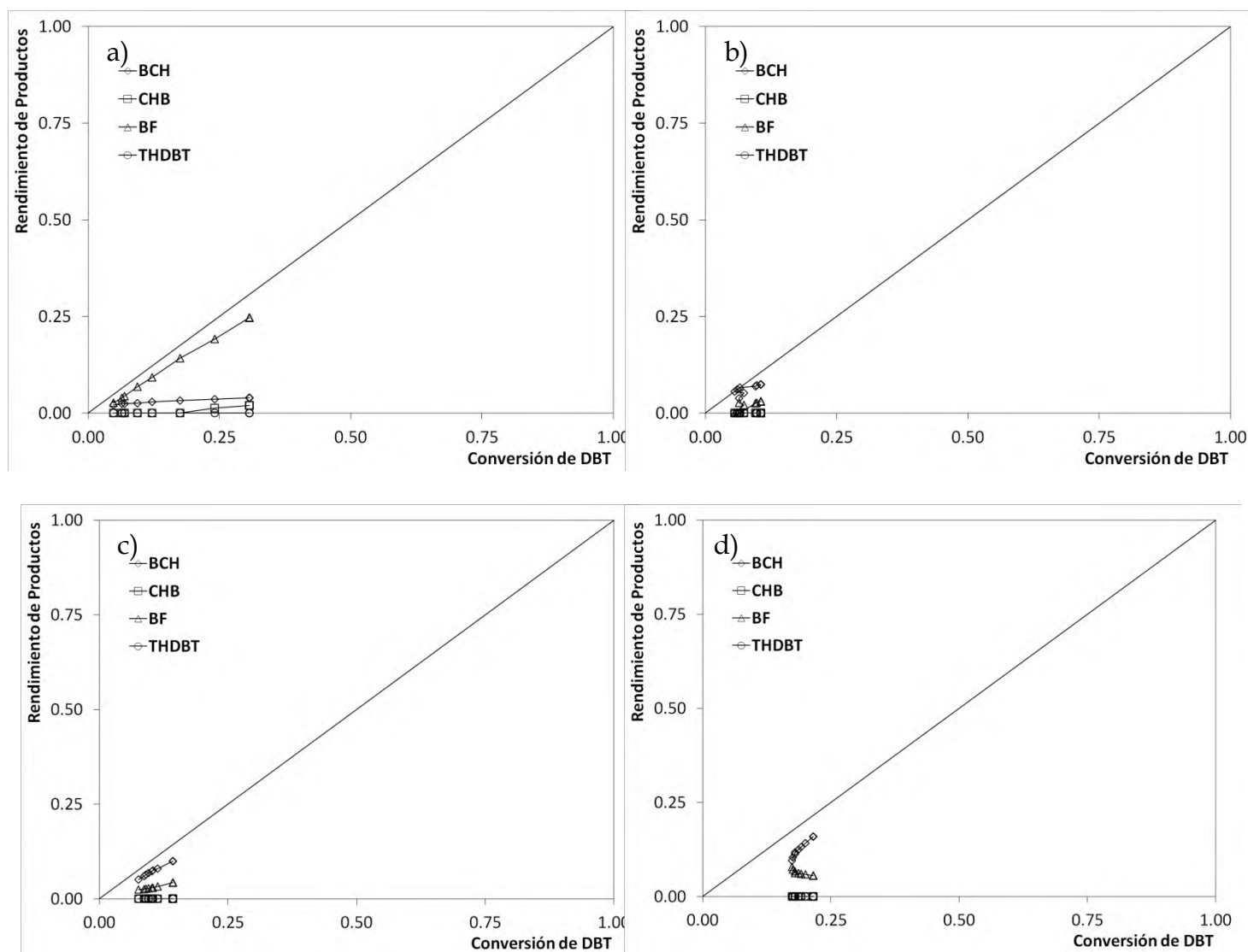


Fig. 5.37 - Gráficas de rendimiento de los productos en la conversión de DBT de a) c-DTAc, b) c-DEDTAc, c) c-TEDTAc y d) c-PMDTAc.

En cuanto al mejor rendimiento de productos de conversión de DBT, es decir del BCH, CHB, BF y THDBT se observó que el catalizador c-DTAc obtuvo el mejor rendimiento.

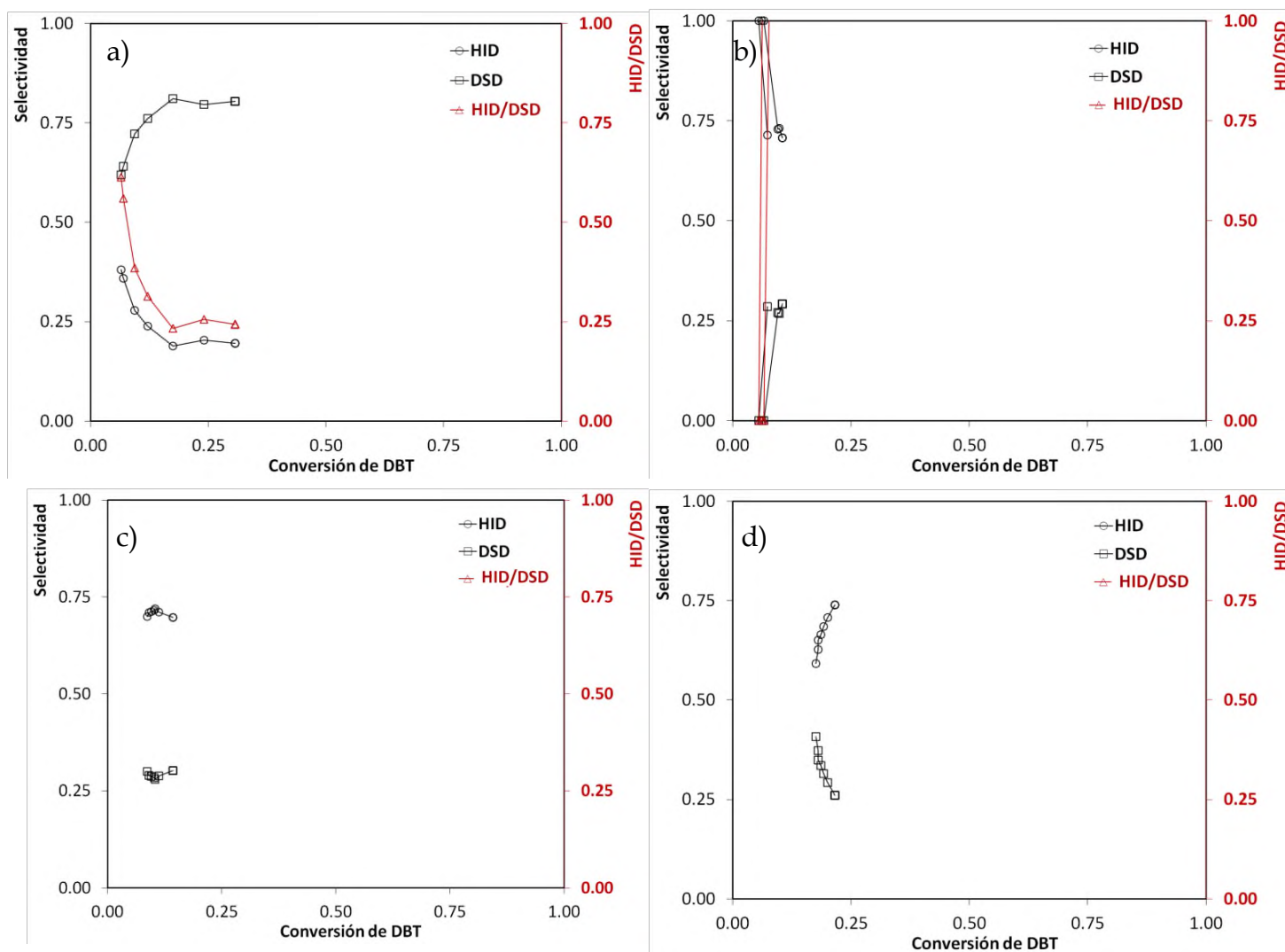


Fig. 5.38 - Gráficas de selectividad de a) c-DTAc, b) c-DEDTAc, c) c-TEDTAc y d) c-PMDTAc.

El catalizador que muestra una tendencia en selectividad de las rutas HID y DSD parecida a la de los catalizadores adecuados para HDS fue el c-DTAc. La ruta que se ve favorecida para el catalizador c-DTAc es la DSD. En la Fig. 5.38a se distinguen claramente las gráficas correspondientes a la HID, DSD y la relación HID/DSD; representaciones que no se aprecia en las Figs. 5.38 b-d.

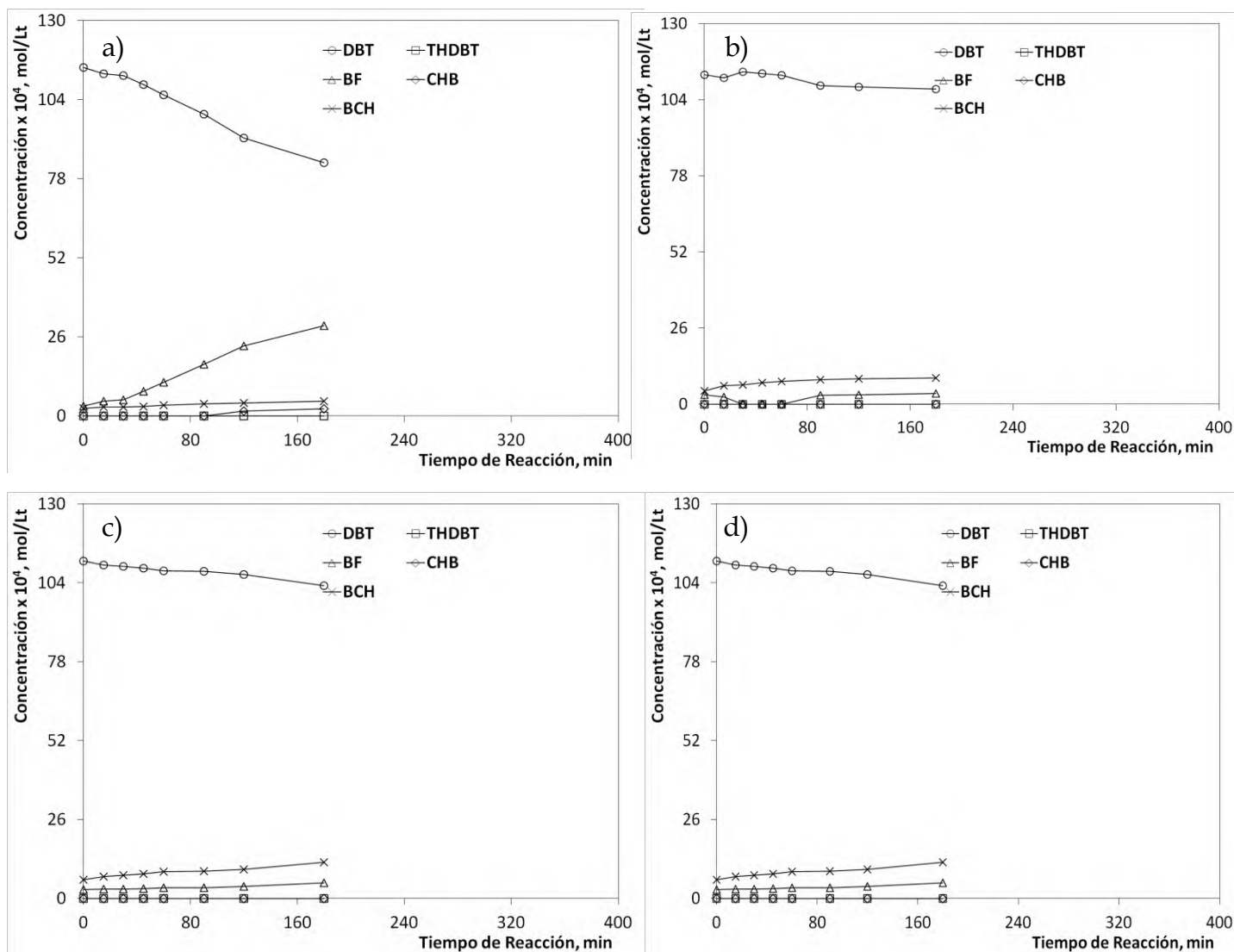


Fig. 5.39 Gráficas de concentración de los productos de conversión del DBT de a) c-DTAc, b) c-DEDTAc, c) c-TEDTAc y d) c-PMDTAc

Analizando las gráficas de la actividad catalítica de los catalizadores de cobalto se observa que el catalizador con menor contenido de carbono en su estructura (c-DTAc) es el que presenta una mayor actividad catalítica. La tendencia que muestran los resultados es que a menor contenido de carbono en el precursor mejor actividad catalítica.

Englobando los resultados de las caracterizaciones realizadas a los catalizadores se puede decir que de las bandas en IR se han encontrado las vibraciones de restos hidrocarbonados y de vibración C-N indicando que la descomposición térmica controlada no alcanzó la formación completa del disulfuro de molibdeno y aún quedan grandes restos del ligante en el producto obtenido. Por su parte, los difractogramas apoyan esta observación debido a que se identificó la presencia incipiente del disulfuro de molibdeno acompañado de óxidos y sulfuros del promotor, respecto al cobalto, e incluso de carburos de molibdeno respecto al níquel. El perfil de los difractogramas señalan baja cristalinidad de las muestras, lo cual no genera detrimento del catalizador, pero si generan detrimento de la actividad la presencia de impurezas en el catalizador, lo cual significa que el catalizador aún no ha sido estabilizado plenamente, sólo se obtuvo una primera aproximación al catalizador estable.

Mediante la espectroscopía Raman se encontró que los catalizadores no contienen una composición homogénea en toda la muestra, lo cual contribuye a pensar que efectivamente el catalizador obtenido aún no se ha estabilizado.

Los resultados de actividad catalítica demuestran que el catalizador con menor contenido de impurezas y que es más cercano a la composición del  $\text{MoS}_2$  demuestra la mejor actividad catalítica en la HDS de DBT.

### 5.3 Referencias

[1] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamental and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, England 2004.

[2] NIST - National Institute of Standards and Technology, disponible en:  
<<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C111400&Units=SI&Mask=80#IR-Spec>> [Del 28 de octubre del 2012].

[3] SDBS - Spectral Database for Organic Compounds, disponible en:  
<[http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)> [Del 28 de octubre del 2012].

---

## 6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El objetivo general de este trabajo se enfoca en la evaluación de actividad y selectividad catalítica de catalizadores MoS<sub>2</sub> promovidos con Co/Ni y modificados con carbono producidos mediante el método de síntesis aquí propuesto en la reacción HDS de DBT. De tal manera que se caracterizó cada catalizador por IR, DRX, DTA-TGA y espectroscopía Raman. El análisis de estos resultados permiten concluir que los catalizadores obtenidos no muestran la composición nominal del disulfuro de molibdeno, es decir que contienen un exceso de sulfuro debido a la descomposición térmica incompleta del precursor bajo las condiciones de temperatura y tiempo aplicadas.

Bajo las condiciones de descomposición térmica controlada aquí aplicadas no se logró estabilizar una fase activa del catalizador esperado, de sulfuro de molibdeno. Sin embargo, el catalizador de la serie de cobalto, c-DTAc, con menor contenido de carbono (19.6%) alcanzó una mayor actividad catalítica, con un porcentaje de conversión cercano al 25% de DBT.

La selectividad mostrada por este catalizador, favorece la ruta de desulfuración directa lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura.

La incorporación de carbono en el catalizador fue considerada para favorecer la dispersión del promotor en el catalizador y ejercer efecto de interfase con la molécula a desulfurar. No obstante, un exceso de este originó catalizadores con baja actividad catalítica debido a la aparición de sulfuros y óxidos del promotor e incluso carburos de molibdeno fueron identificados.

En cuanto a las perspectivas que se derivan de este trabajo se puede mencionar que gracias a los resultados de las caracterizaciones practicadas a los precursores y a los productos de descomposición térmica se debe enfatizar el cuidado en la homogeneidad de la composición del catalizador para alcanzar mayor estabilidad y actividad del mismo. Deberá eliminarse la aparición de sulfuros de óxidos del promotor para dar paso a la formación de la fase activa del catalizador promovido con Co/Ni. Se planea pasivar la superficie del catalizador almacenándolo bajo atmósfera de nitrógeno. Se propone, además, hacer fluir una mezcla de gas inerte (96% N<sub>2</sub>) y gas reductor (4% H<sub>2</sub>) durante la descomposición térmica de los precursores con el afán de alcanzar la relación atómica nominal de 1:2, o aún menor, entre molibdeno y azufre.

## 7. APÉNDICE

### 7.1.1 Velocidad de reacción

Desarrollo de la velocidad de reacción utilizada en el análisis de la actividad catalítica.

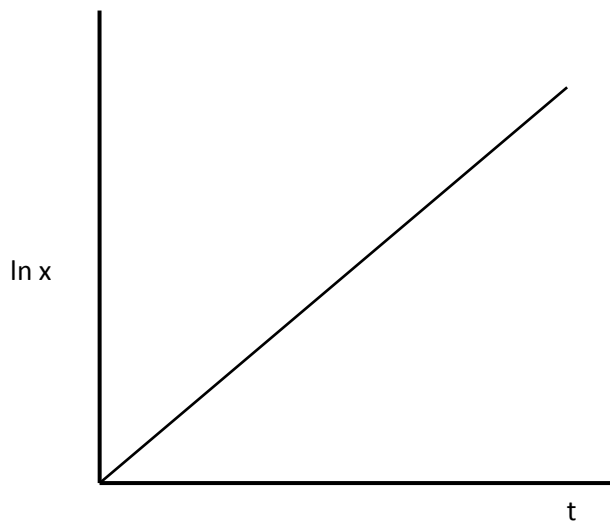


Fig. 7.1 - Comportamiento de una reacción con velocidad de reacción de orden 1.

Si  $C_A$  = Concentración de un producto A

Debido a que:

$$\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

$$C_A^0 x + C_A^0 = C_A^t$$

$$C_A^0 (1 - x) = C_A^t$$

$$\frac{dC_A}{dt} = kC_A^0 (1 - x)$$

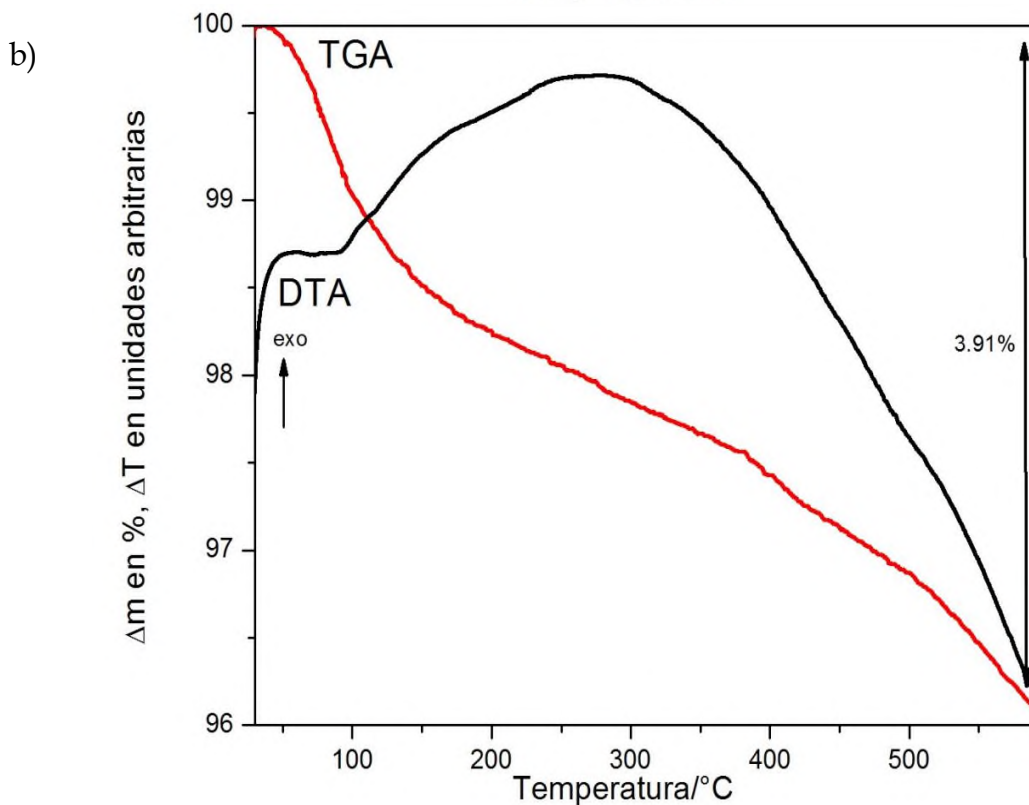
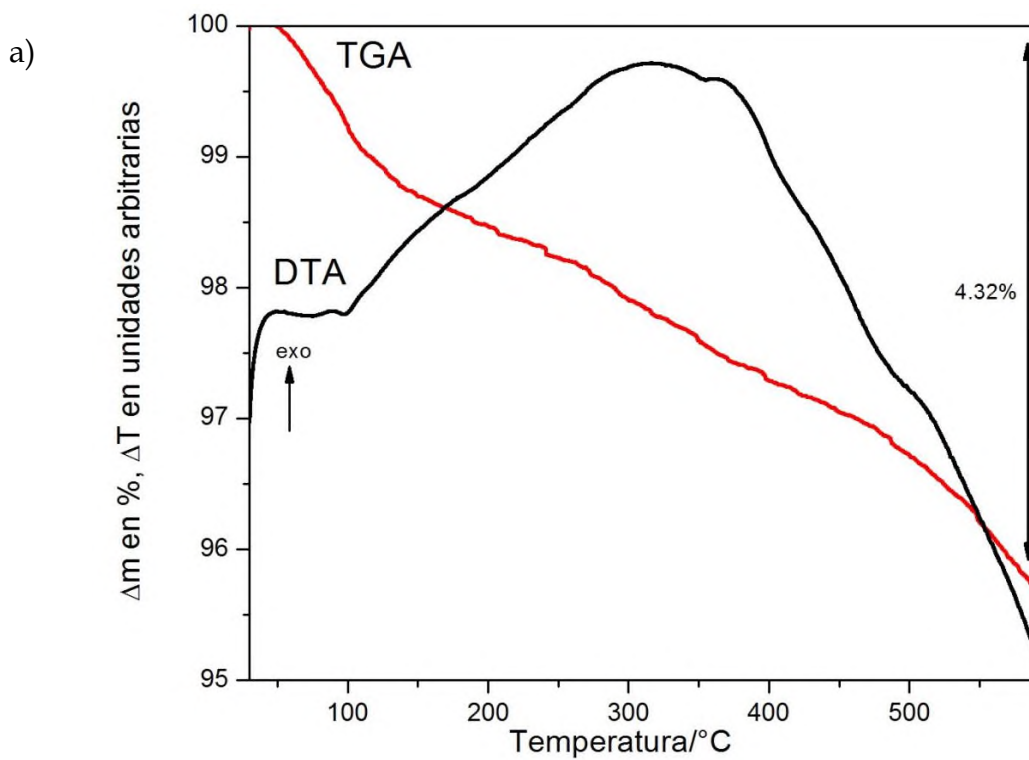
$$kdt = \frac{dC_A}{C_A^0 (1-x)}$$

$$\int kdt = \int \frac{dC_A}{C_A^0 (1-x)}$$

**$\ln(1-x) = kt$**  Ecuación que describe el comportamiento de una reacción con velocidad de reacción de orden 1.

La velocidad de la cinética para las reacciones de actividad catalítica son de orden 1, es decir los valores más cercanos a R=1 se dieron al graficar  $\ln(1-x)$  vs t.

## 7.1.2 Gráficas de TGA/DTA de catalizadores de cobre y níquel



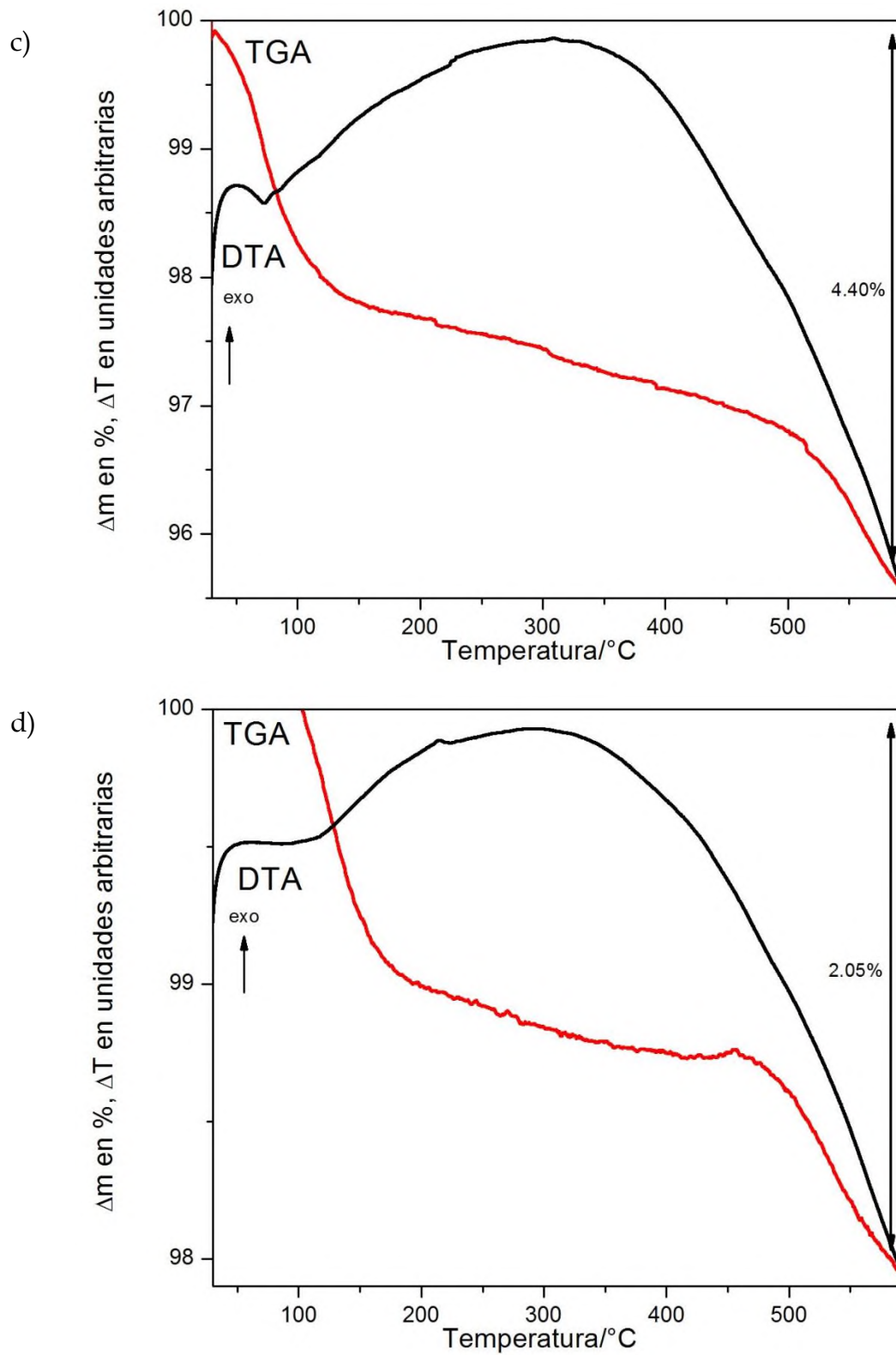
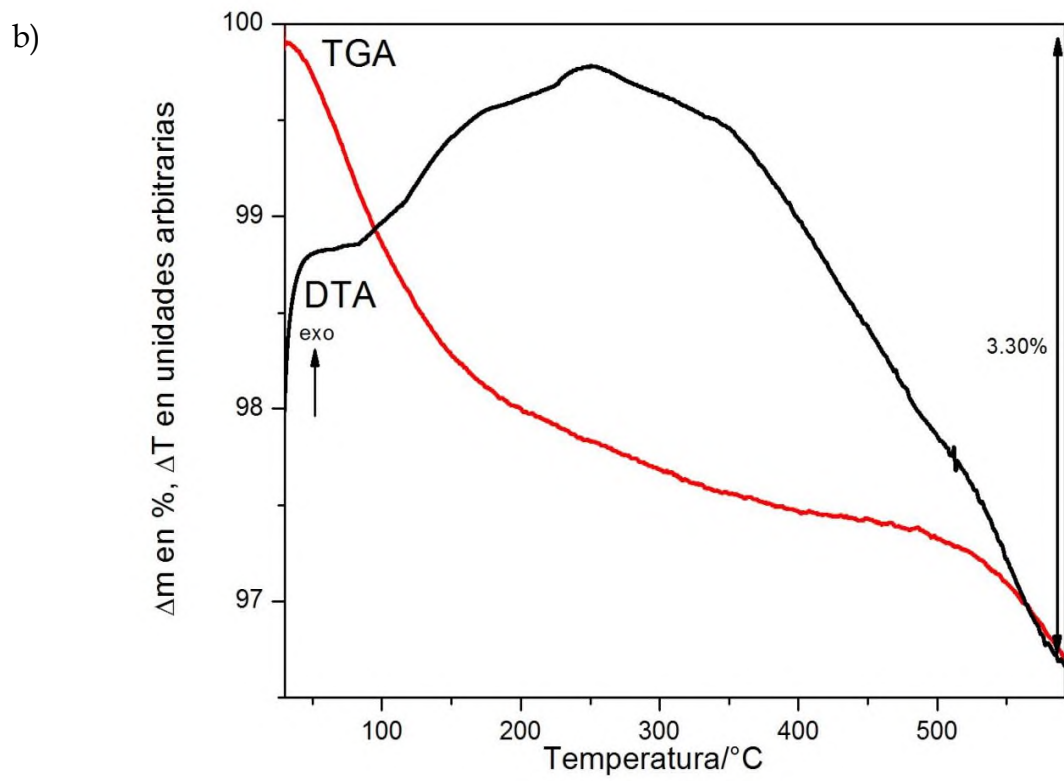
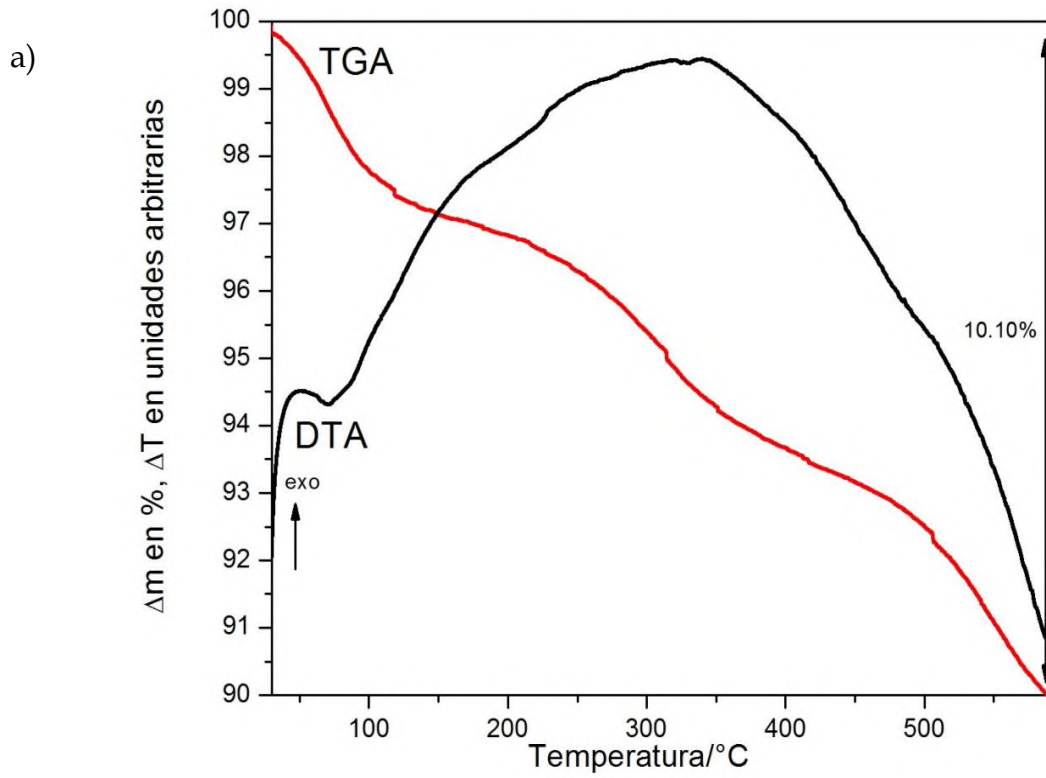


Fig. 7.2 - TGA, DTA de catalizadores de níquel a) n-DTAc, b) n-DEDTAc, c) n-PMDTAc, d) n-TEDTAc, tratamiento térmico a 400°C.



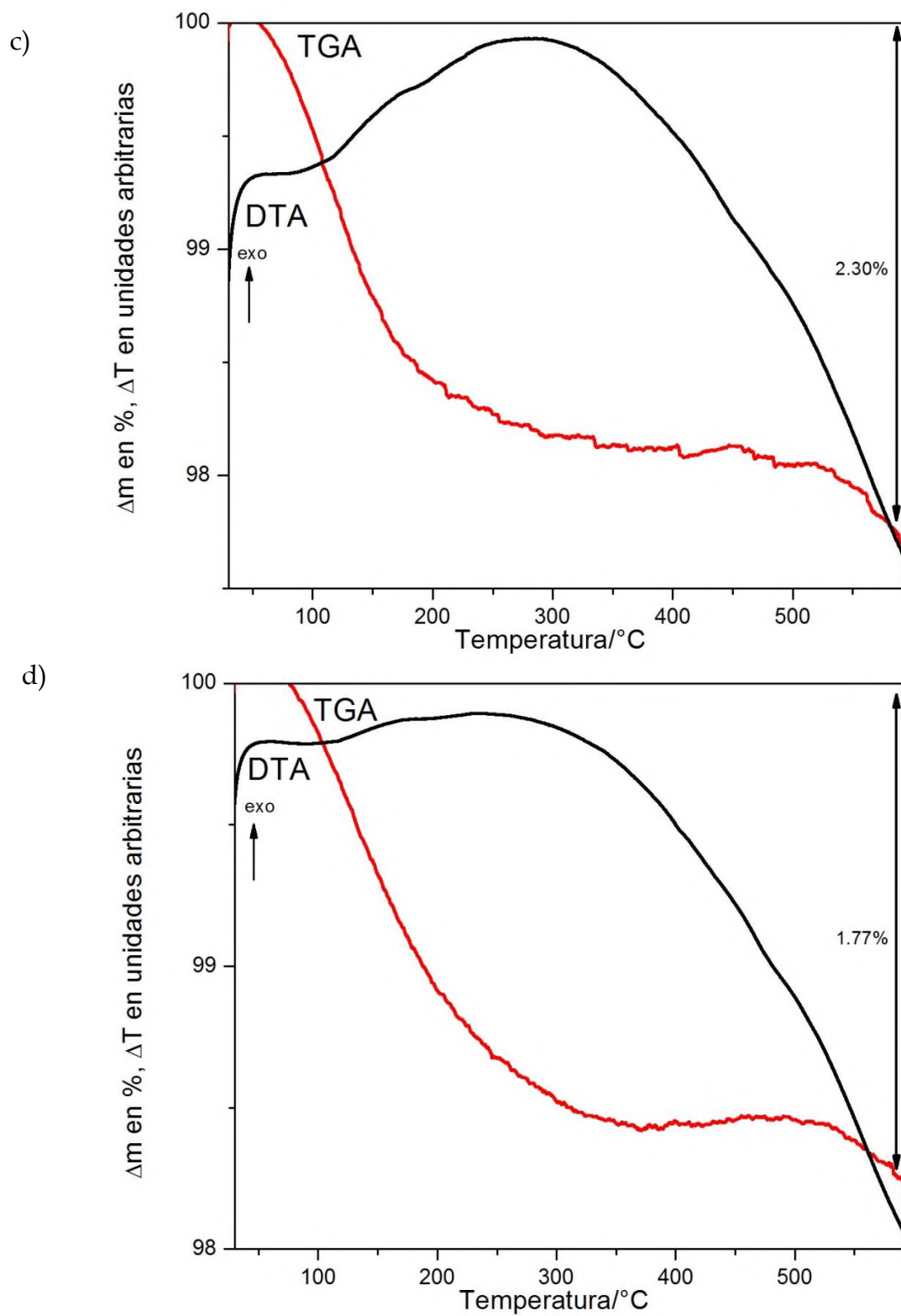
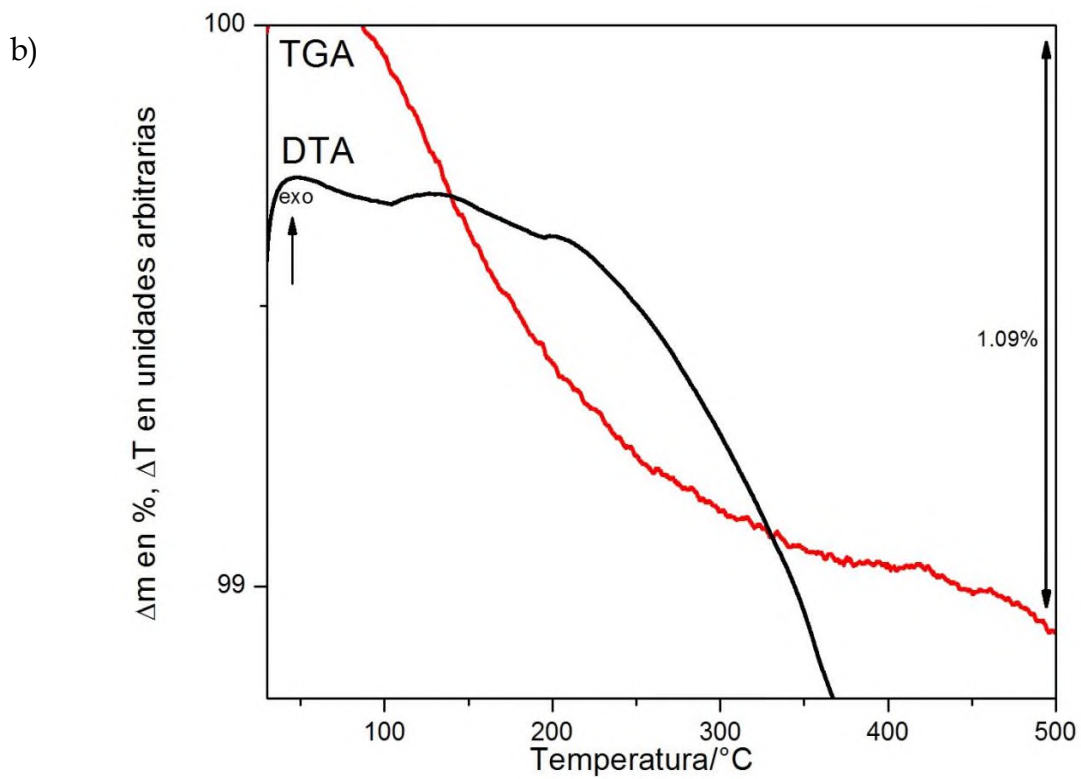
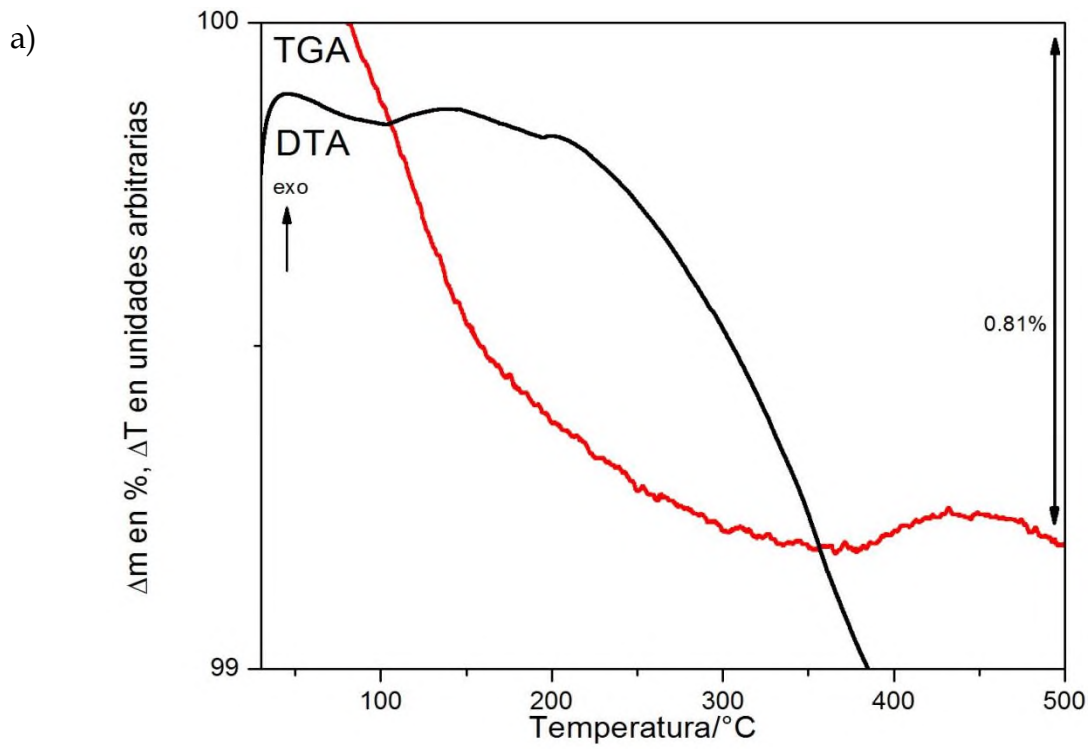


Fig. 7.3 - TGA, DTA de catalizadores de cobalto a) c-DTAc, b) c-DEDTAc, c) c-PMDTAc, d) c-TEDTAc, tratamiento térmico a 400°C.



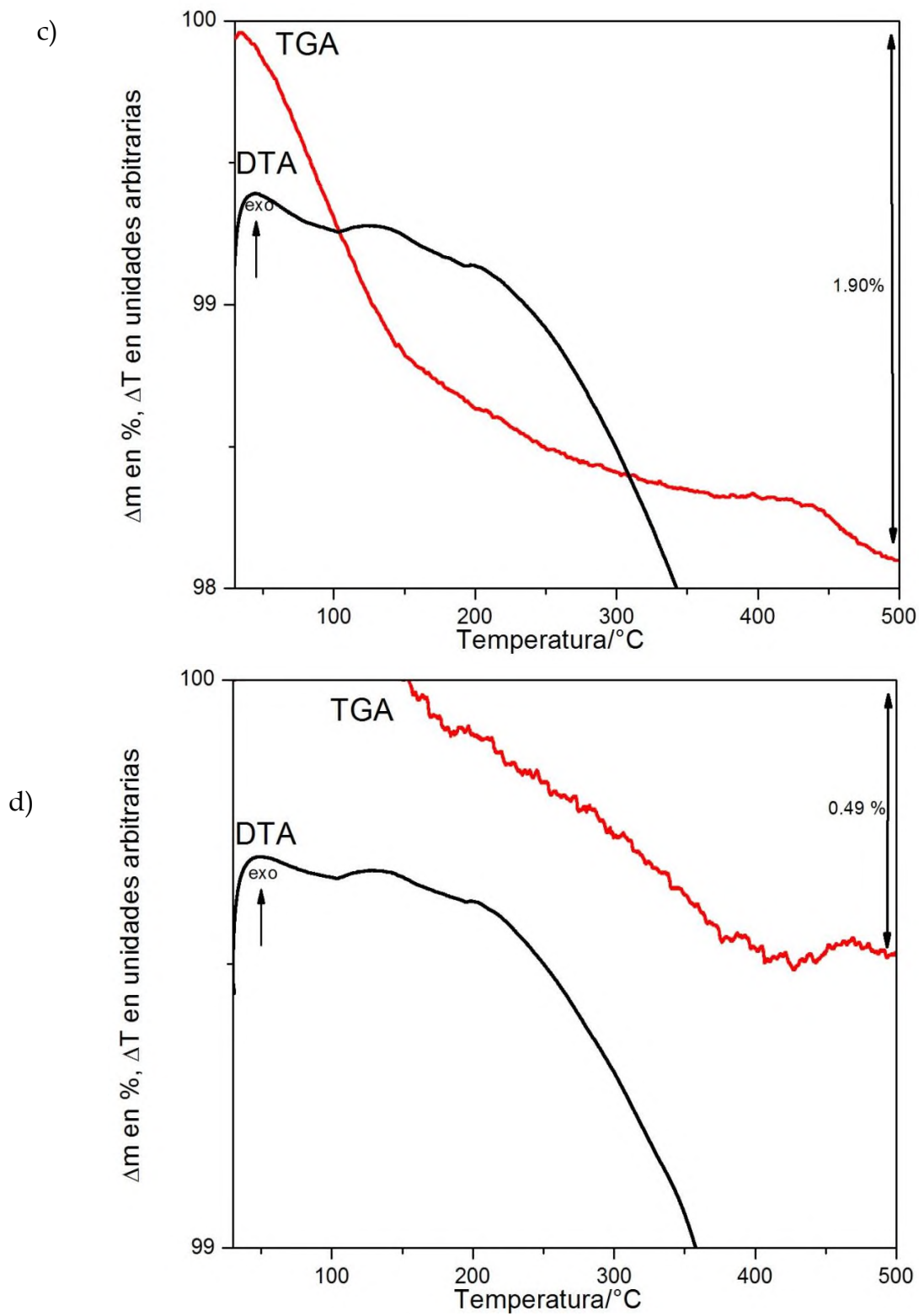
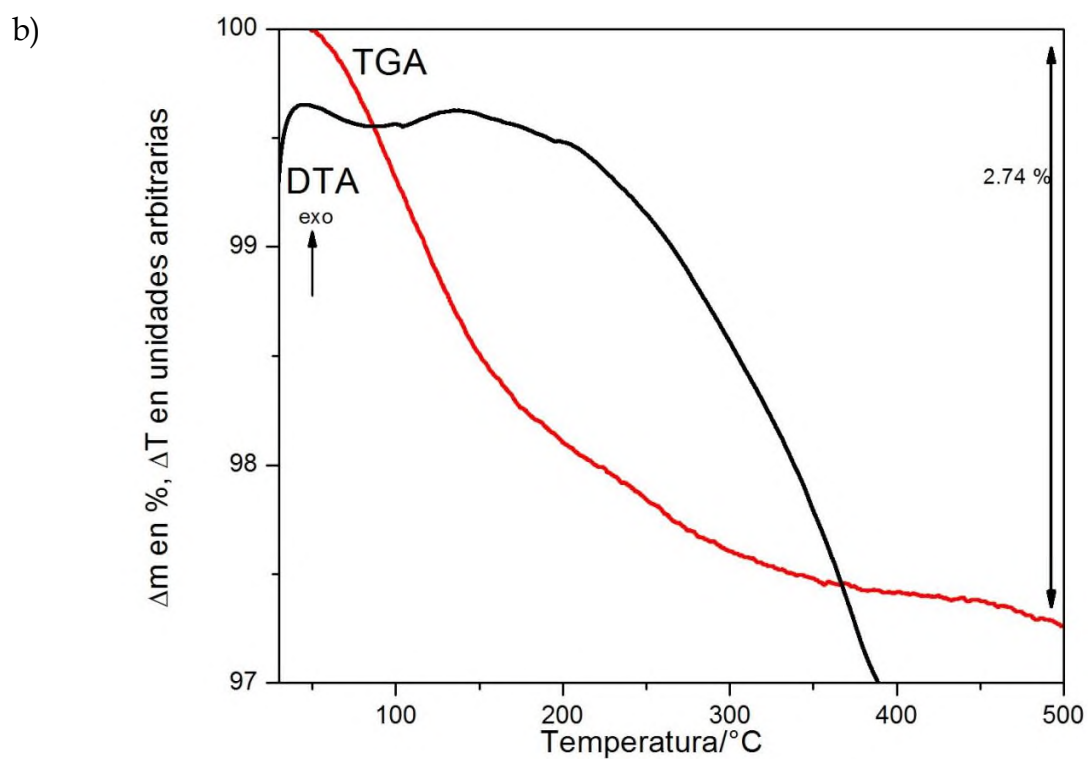
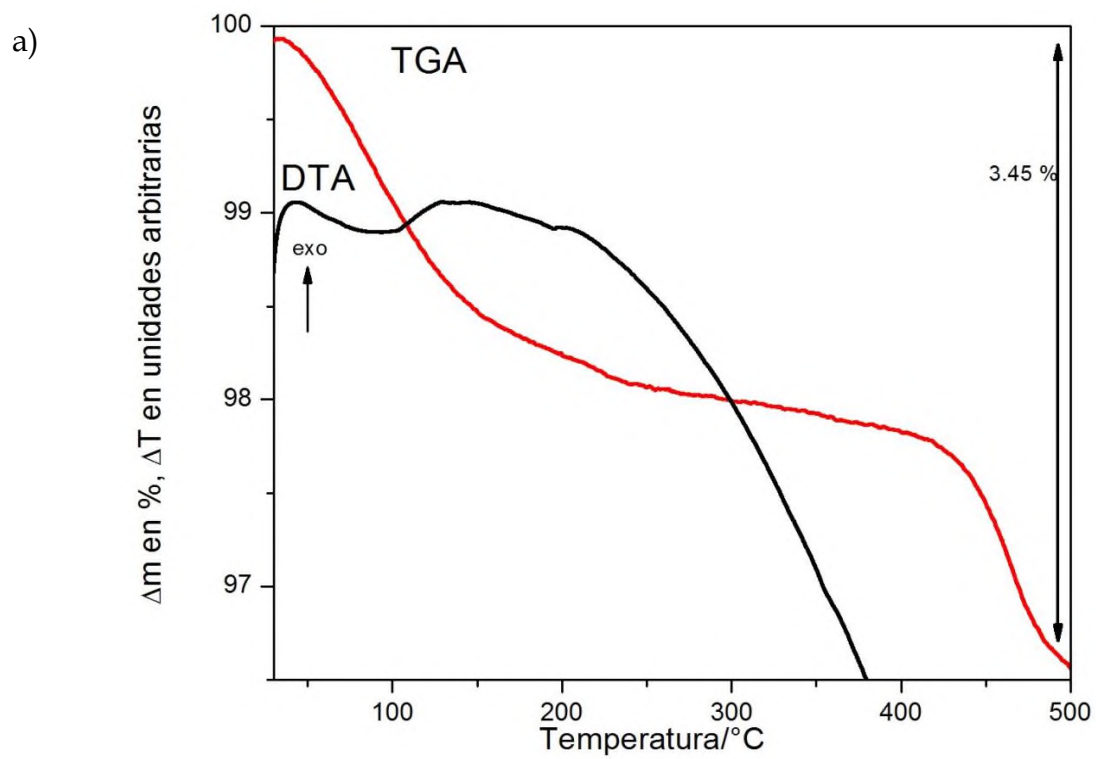


Fig. 7.4 - TGA, DTA de catalizadores de níquel a) n-DTAc, b) n-DEDTAc, c) n-PMDTAc, d) n-TEDTAc, tratamiento térmico a 600°C.



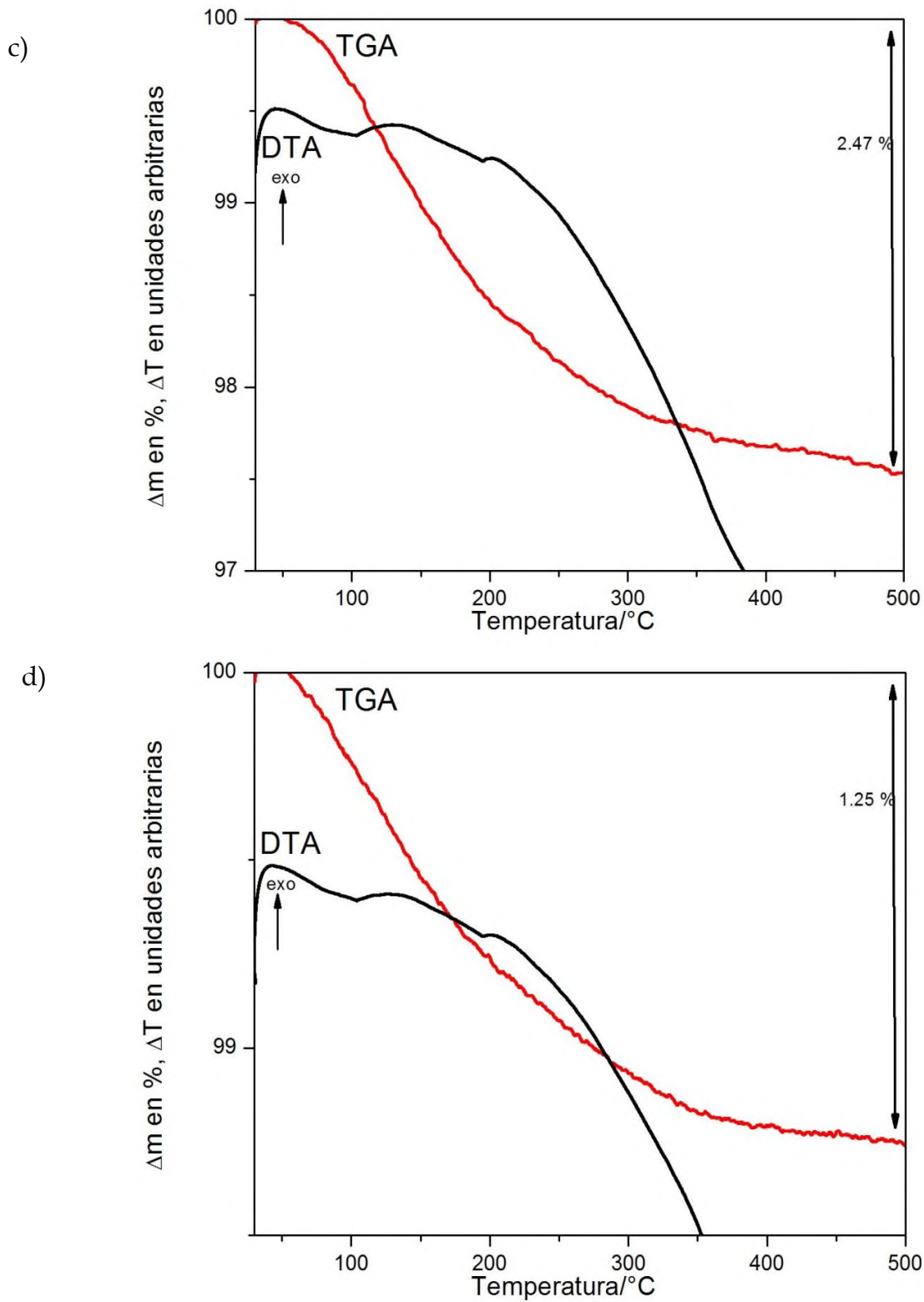


Fig. 7.5 - TGA, DTA de catalizadores de cobalto a) c-DTAc, b) c-DEDTAc, c) c-PMDTAc, d) c-TEDTAc, tratamiento térmico a 600°C.