



Universidad del Papaloapan

Campus Tuxtepec

División de Estudios de Posgrado

CATALIZADORES DE MoS_2 PROMOVIDO CON COBALTO/NÍQUEL Y MODIFICADO CON CARBONO, OBTENIDOS MEDIANTE QUÍMICA VERDE

T E S I S

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA:
QFB ALEJANDRO JAVIER CORTÉS LÓPEZ

ASESOR:
DRA. MARTHA EMILIA POISOT VÁZQUEZ
CO-ASESOR:
DR. ERICK ADRIÁN JUÁREZ ARELLANO

TUXTEPEC, OAX.

SEPTIEMBRE, 2014



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

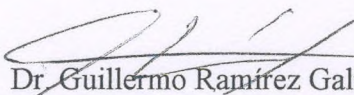
San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca a 19 de Agosto de 2014

LP Yesenia Barrientos Arenal
Jefa de Servicios Escolares
Universidad del Papaloapan

Sirva la presente para informarle que el jurado para el examen para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas del QFB Alejandro Javier Cortés López, matrícula 0913001, ha autorizado la impresión del manuscrito que lleva por título **“Catalizadores de MoS_2 promovidos con cobalto/níquel y modificado con carbono, obtenidos mediante química verde”** para su posterior presentación y defensa por parte del sustentante.

Sin otro asunto en particular me despido quedando atento ante cualquier duda o aclaración

Atentamente,


Dr. Guillermo Ramírez Galicia

Jefe de la División de Estudios de Posgrado

Cubículo 10. gramirez@unpa.edu.mx, memorgal@gmail.com



Ccp QFB Alejandro Javier Cortés López
Ccp Archivo

CAMPUS TUXTEPEC

C. Circuito central No. 200, Col. Parque Industrial.
C.P. 38301, Tuxtepec, Oax. Tel. 01(287)8759240

www.unpa.edu.mx

CAMPUS LOMA BONITA

Av. Ferrocarril S/N, Ciudad universitaria.
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax. Tel. 01(281)8729230



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN
CAMPUS TUXTEPEC

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca a 18 de Agosto de 2014

QFB. Alejandro Javier Cortés López
Estudiante de la Maestría en Ciencias Químicas
Universidad del Papaloapan

Por este medio le informo que el jurado para su examen para obtener el grado en Maestro en Ciencias Químicas estará integrado por los siguientes investigadores

Dra. Laura Patricia Rivas Vázquez	UNPA	Presidente
Dra. Jacqueline Capataz Tafur	UNPA	Vocal
Dr. Erick Adrián Juárez Arellano	UNPA	Secretario
Dr. Guillermo Ramírez Galicia	UNPA	1er Suplente
Dra. Teresa Hernández Quiroz	MICRONA-UV	2o Suplente

Sin más por el momento, le envío saludos cordiales.

Atentamente



Dr. Guillermo Ramírez Galicia
Jefe de la División de Estudios de
Posgrado

M en C. Héctor López Arjona
Vice-rector Académico
VoBo



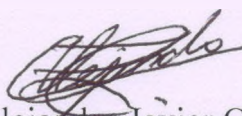
DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Por este medio el que suscribe QFB Alejandro Javier Cortés López, pasante de la Maestría en Ciencias Químicas y con número de cédula profesional 5141151 declaro lo siguiente:

La tesis de maestría con título "*Catalizadores de MoS_2 promovido con cobalto/níquel y modificado con carbono, obtenidos mediante química verde*" es original, ya que sus contenidos son producto de mi directa contribución intelectual bajo la dirección de mis asesores de tesis. Todos los datos y las referencias a materiales ya publicados están debidamente identificados con su respectivo crédito e incluidos en las referencias bibliográficas. Asimismo, dejo constancia de que este trabajo de investigación no ha sido presentado de forma simultánea para la obtención de grado alguno en otra entidad académica.

Para constancia de lo anteriormente expuesto, se firma esta declaración a los 18 días, del mes de agosto, del año 2014, en San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca. México.

A T E N T A M E N T E



QFB Alejandro Javier Cortés López

Agradecimientos

A Dios por darme la oportunidad de existir y ponerme siempre en el lugar y con las personas adecuadas.

A mis padres Gloria López y Fortino Cortés porque gracias a su amor, comprensión, paciencia y apoyo incondicional, he llegado a terminar una de las metas más reconfortantes en mi vida profesional. Sabiendo que no existirá jamás una forma para agradecerles por todo lo que me han brindado. Quiero expresarles que mis ideales, proyectos, esfuerzos y logros han sido también suyos. Con amor, admiración y respeto.

A mi hermana Nohemí Cortés por su apoyo, comprensión y la motivación que me ha brindado en la culminación de este trabajo.

Un agradecimiento particular a la Dra. Martha Poisot directora de este trabajo, por brindarme la oportunidad de colaborar en este proyecto y que durante 2 años ha compartido su experiencia en el área de catálisis y fotocátalisis heterogénea.

Un agradecimiento especial al Dr. Erick Juárez codirector de este trabajo, que durante 3 años ha compartido su experiencia en el área de cristalografía y caracterización de materiales. Su comprensión y apoyo brindado hicieron menos complicado el camino para terminar esta tesis. Seguir sus consejos me ha hecho crecer profesionalmente.

A los sinodales, Dra. Teresa Hernández, Dra. Jacqueline Capataz, Dra. Laura Rivas y Dra. Alida Cruz, quienes con sus acertados comentarios y sugerencias enriquecieron el contenido de este trabajo de investigación.

Un agradecimiento a los doctores Juan Cruz y Mario del Valle de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la UABC, ya que la estancia en el laboratorio de catálisis me dio la oportunidad de adquirir nuevos conocimientos.

A mi buen amigo y compañero del posgrado Ing. Miguel A. Hernández con quien tuve el honor de iniciar esta aventura y con quien he compartido tanto logros como problemas de la vida cotidiana.

A Sandra, Ilda, Diana, Aracely, Anselmo, Julián, Yurián, Rafael, Mario, Juan, Víctor, Juan Manuel y Don Germán por los momentos de felicidad, de éxito y de fracaso compartidos, pero por sobre todas las cosas, por brindarme su amistad.

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.

A la Universidad del Papaloapan por la oportunidad de permitirme enriquecer mi formación profesional.

A todas las personas que de manera directa o indirecta me apoyaron en la realización y culminación de este trabajo, muchas gracias.

RESUMEN

La presente investigación propone la síntesis de sulfuro de molibdeno (MoS_2) promovido por cobalto y níquel, con incorporación de carbono por medio de un método de química verde. Para este fin, se utilizó una familia de diaminas substituidas como fuentes de carbono que se hicieron reaccionar con cloruros de cobalto y níquel respectivamente, para obtener complejos diamina. Estos complejos formados por los grupos amino y el núcleo metálico posteriormente se hicieron reaccionar con tetratiomolibdato de amonio que resultó en la formación de los precursores directos de los catalizadores. Cada uno de estos precursores se descompuso térmicamente para obtener sulfuros de molibdeno. Posteriormente, se procedió a identificar la serie de catalizadores que mostraba mayor presencia de MoS_2 de fase hexagonal y la serie de níquel fue la que exhibió esta propiedad. De ésta serie de catalizadores se observó que el catalizador sintetizado a partir del complejo diamina formado con N,N-Dimetiletildiamina mostró la mayor proporción de la fase buscada con respecto a las demás. Finalmente, se realizaron ajustes estequiométricos para mejorar el rendimiento de la fase de interés. Tanto los precursores como los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X, análisis térmico diferencial y espectroscopía de infrarrojo.

ABSTRACT

The present investigation proposes the synthesis, by green chemistry method of molybdenum disulfide (MoS_2) promoted by metal transition elements (cobalt and nickel) and charcoal incorporation. For this purpose, a substituted diamines family was used as charcoal source. The substituted diamines reacted with cobalt and nickel chlorides to yield diamine complexes. The diamine complexes, formed by amine groups and transition metals nucleus, reacted with ammonium tetrathiomolybdate to form the catalyst precursors. Each one of these precursors received thermal treatment to yield molybdenum disulfide. Then, the catalyst with higher content of the hexagonal phase of molybdenum disulfide was identified. The nickel series had the higher molybdenum disulfide content. From the nickel series, the catalyst formed by N,N-Dimethylethylenediamine was the one that exhibited the higher amount of molybdenum disulfide phase. Finally, stoichiometry calculations were done to improve the amount of the target phase. The precursors as well as the catalysts were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis and infrared spectroscopy techniques.

Índice general

Resumen	vii
Índice general	ix
Índice de tablas	xi
Índice de figuras	xi
Abreviaturas	xiii
Capítulo 1. Introducción	2
1.1 Principales vías HDS	4
1.2 Bibliografía	10
Capítulo 2. Antecedentes	12
2.1 Catalizadores para HDS	12
2.2 La función del carbono	14
2.3 Métodos de síntesis de MoS ₂	17
2.4 Bibliografía	20
Capítulo 3. Justificación	23
3.1 Bibliografía	24
Capítulo 4. Hipótesis	26
Capítulo 5. Objetivos	28
5.1 Objetivo General	28
5.2 Objetivos Específicos	28
Capítulo 6. Metodología	30
6.1 Síntesis de precursores	30
6.1.1 Formación de complejos diamina	30
6.1.2 Formación de precursores	32
6.1.2.1 Tratamiento con ultrasonido	35
6.2 Descomposición térmica	35
6.3 Caracterización	37
6.3.1 Difracción de rayos X	37
6.3.2 Análisis térmico	37
6.3.3 Espectroscopía de infrarrojo	37

6.4 Bibliografía	37
Capítulo 7. Técnicas de Caracterización	39
7.1 Difracción de rayos X	39
7.1.1 Origen de los rayos X	40
7.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier	43
7.2.1 Absorción de energía en infrarrojo	44
7.3 Análisis térmico	46
7.3.1 Análisis térmico diferencial	47
7.3.2 Análisis termogravimétrico	48
7.4 Bibliografía	50
Capítulo 8. Resultados y Discusión	52
8.1 Síntesis de precursores	52
8.1.1 Caracterización de los reactivos	52
8.1.1.1 Cloruros de cobalto	52
8.1.1.2 Cloruros de níquel	53
8.1.1.3 Tetratiomolibdato de amonio	54
8.1.2 Caracterización de precursores	55
8.1.2.1 Precursores de cobalto	55
8.1.2.2 Precursores de níquel	58
8.1.3 Análisis térmico de precursores	61
8.1.4 Espectroscopia de infrarrojo	70
8.2 Caracterización de catalizadores	72
8.2.1 Difracción de rayos X	72
8.3 Nuevas rutas sintéticas	77
8.3.1 Caracterización de precursores	79
8.3.1.1 Análisis térmico	79
8.3.1.2 Descomposición térmica	83
8.3.1.3 Difracción de rayos X	84
8.4 Bibliografía	89
Capítulo 9. Conclusiones	91
Capítulo 10. Perspectivas	95

Índice de tablas

Tabla 1.1	Compuestos de azufre presentes en las gasolinas y el diesel.	3
Tabla 1.2	Productos de la eliminación del azufre en el DBT y 4,6-DMDBT.	7
Tabla 6.1	Diaminas y cloruros utilizados en este trabajo.	30
Tabla 6.2	Cantidades utilizadas en la formación de los complejos.	32
Tabla 6.3	Cantidades utilizadas en la formación de los precursores.	34
Tabla 7.1	Regiones del espectro de infrarrojo.	44
Tabla 8.1	Pérdida de peso de los precursores de cobalto.	62
Tabla 8.2	Pérdida de peso de los precursores de níquel.	63
Tabla 8.3	Nomenclatura de las nuevas rutas de síntesis propuestas.	77
Tabla 8.4	Cantidades utilizadas en las nuevas rutas sintéticas.	79
Tabla 8.5	Pérdidas de peso de precursores de las rutas 1 y 2.	81

Índice de figuras

Figura 1.1	Mecanismo de reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.	6
Figura 1.2	Mecanismo de reacción de hidrodesulfuración del 4,6-Dimetildibenzotiofeno.	8
Figura 6.1	Rampa de temperatura utilizada en la descomposición de los precursores.	36
Figura 6.2	Rampa de temperatura utilizada para la estabilización de los catalizadores.	36
Figura 7.1	Espectro característico de la radiación continua del cobre.	40
Figura 7.2	Efecto Auger.	41
Figura 7.3	Ilustración de las reflexiones de Bragg para un conjunto de planos paralelos.	42
Figura 7.4	Equipo de Difracción de Rayos X D8 Advance BRUKER.	43
Figura 7.5	Principales modos de vibración.	45
Figura 7.6	Componentes básicos de un espectrofotómetro de FTIR.	46
Figura 7.7	Espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier DYNASCAN. ESPECTRUM 100. PERKIN ELMER.	46
Figura 7.8	Ejemplo de curva de análisis térmico diferencial.	47

Figura 7.9	Gráfica ejemplo de ATG-TGD.	49
Figura 7.10	Equipo para análisis térmico simultaneo STA 6000 de Perkin-Elmer.	49
Figura 8.1	Patrones de difracción de rayos X de los cloruros de cobalto.	52
Figura 8.2	Patrones de Difracción de rayos X de los cloruros de níquel.	54
Figura 8.3	Patrones de difracción de rayos X del ATTM.	55
Figura 8.4	Patrones de difracción de rayos X de los precursores de cobalto.	56
Figura 8.5	Patrones de difracción de rayos X de $\text{Co(en)}_3\text{MoS}_4$ (sintetizado) y $\text{Co(en)}_3\text{MoS}_4$ (CCDC).	58
Figura 8.6	Patrones de difracción de rayos X de los precursores de níquel.	59
Figura 8.7	Patrones de difracción de rayos X de $\text{Ni(en)}_3[\text{MoS}_4]$ (sintetizado), $\alpha\text{-Ni(en)}_3[\text{MoS}_4]$ y $\beta\text{-Ni(en)}_3[\text{MoS}_4]$ (CCDC).	60
Figura 8.8	Análisis térmico para los precursores de cobalto.	61
Figura 8.9	Análisis térmico para los precursores de níquel.	62
Figura 8.10	Análisis termogravimétrico diferencial para la serie de cobalto.	64
Figura 8.11	Análisis termogravimétrico diferencial en el intervalo de 400-950°C para la serie de cobalto.	65
Figura 8.12	Análisis termogravimétrico diferencial para la serie de níquel.	66
Figura 8.13	Análisis termogravimétrico diferencial en el intervalo de 400-950°C para la serie de níquel	67
Figura 8.14	Análisis térmico diferencial de los precursores de la serie de cobalto.	68
Figura 8.15	Análisis térmico diferencial de los precursores de la serie de níquel.	69
Figura 8.16	Espectro de infrarrojo de precursores de la serie de cobalto.	70
Figura 8.17	Espectro de infrarrojo de los precursores de la serie de níquel.	71
Figura 8.18	Patrón de difracción de rayos X de la serie de cobalto ($^*\text{MoS}_2$ y $^{\circ}\text{Co}_8\text{S}_9$).	73
Figura 8.19	Patrón de difracción de rayos X de la serie de níquel ($^*\text{MoS}_2$ y $^{\circ}\text{Ni}_3\text{S}_2$).	74
Figura 8.20	Patrón de difracción de rayos X del catalizador NiD-600.	76
Figura 8.21	Análisis termogravimétrico de los precursores de las rutas 1 y 2.	80

Figura 8.22	Análisis termogravimétrico diferencial de los precursores de las rutas 1 y 2.	82
Figura 8.23	Análisis térmico diferencial de precursores de las rutas 1 y 2.	83
Figura 8.24	Rampa utilizada en la descomposición de los precursores de las rutas 1 y 2.	83
Figura 8.25	Rampa de calentamiento utilizada para los catalizadores de las rutas 1 y 2.	84
Figura 8.26	Patrón de difracción de los precursores de las rutas: inicial, ruta 1 y 2.	85
Figura 8.27	Patrón de difracción del catalizador de la ruta 1 después del tratamiento térmico a 900°C/4 h.	86
Figura 8.28	Patrón de difracción del catalizador de la ruta 2 después del tratamiento térmico a 900°C/4 h.	87
Figura 8.29	Patrón de difracción de rayos X de MoS ₂ .	88

Abreviaturas

4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
ATD	Análisis térmico diferencial
ATG	Análisis térmico gravimétrico
ATTM	Tetratiomolibdato de amonio (NH ₄)MoS ₄
BPh	Bifenilo
CAA	Clean Air Act
CHB	Ciclohexilbenceno
CoMo	Cobalto-Molibdeno
CO _x	Óxidos de carbono
DBT	Dibenzotiofeno
DCH	Diciclohexilo
DDS	Desulfuración directa
DMBPh	Dimetilbifenilo
DMDCH	Dimetildiciclohexilo
DMHHDBT	Dimentilhexahidrodibenzotiofeno

DMS	Dimetilsulfuro
DMTHDBT	Dimetil tetrahidro dibenzotiofeno
DWS	Electrones Auger de longitudes de onda dispersas
EDS	Electrones Auger de energía dispersada
FTIR	Espectrómetros con transformada de Fourier
HDS	Hidrodesulfuración
HYD	Hidrogenólisis
IR	Espectroscopía infraroja
L	Ligante diamina
MCHT	Metilciclohexiltolueno
MEB	Microscopia electrónica de barrido
MT	Metal de transición
N ₂	Nitrógeno molecular
NEBULA	New Bulk Activity
Ni-Co-Mo	Níquel-Cobalto-Molibdeno
Ni-Mn-Mo	Níquel-Manganeso-Molibdeno
NiMo	Níquel-Molibdeno
Ni-Mo-W	Níquel-Molibdeno-Tungsteno
nm	Nanómetros
NO _x	Óxidos de nitrógeno
OPEP	Organización de Países Exportadores de Petróleo
PEMEX	Petróleos Mexicanos
ppm	Partes por millón
SEMARNAT	Secretaría de medio ambiente y recursos naturales
SENER	Secretaría de energía
SO _x	Óxidos de azufre
STARS	Super Type II Active Reaction Sites
TGD	Termogravimetría diferencial
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
USA	United States of America
UV	Ultravioleta

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Introducción

El calentamiento global producido por la emisión de gases de efecto invernadero que resultan de la quema de combustibles fósiles (óxidos de azufre (SO_x), nitrógeno (NO_x) y carbono (CO_x), principalmente) causó que en 1998, varias naciones entre ellas México, firmaran un acuerdo en Kyoto, Japón. En este documento los países participantes acordaron reducir en el mediano plazo la emisión de estos gases. A este acuerdo se le denominó *Protocolo de Kyoto* y no fue hasta el 2005 que entró en vigor [1].

De los combustibles fósiles, los mayormente utilizados en el sector industrial y el transporte son: el gas natural, el carbón mineral y los derivados del petróleo. Siendo éstos últimos los más utilizados y los que representan una mayor demanda mundial. Así, el consumo mundial de petróleo para el año 2012 se estimó en 88.74 millones de barriles diarios, para el año 2013 de 89.89 millones de barriles diarios esperando un aumento de 1.9 millones de barriles diarios para el 2014 [2].

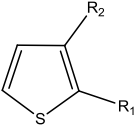
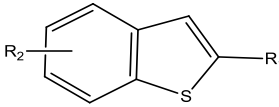
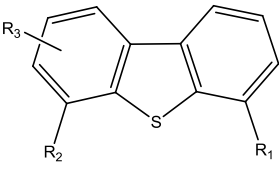
De los derivados del petróleo, las gasolinas y el diesel representan dos de los combustibles con más demanda en el mundo. En México, PEMEX estimó para el primer semestre del año 2012 un consumo promedio de gasolina de 805 mil barriles por día, de los cuales el 90% es gasolina Pemex Magna y el 10% es Pemex Premium; mientras que el consumo promedio por día de diesel se estimó en 396 mil barriles [3].

Estos combustibles se componen de una mezcla de hidrocarburos, entre los que destacan los de cadenas alifáticas (butano, pentano, isopentano, octano, isooctano, etc.), a los compuestos aromáticos (butilbencenos, naftalenos, fenantrenos, pirenos, etc.),

A los compuestos con heteroátomos (nitrógeno, oxígeno y azufre, principalmente) y a las olefinas (mercaptanos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, carbazoles, quinolinas, etc.).

Los compuestos con heteroátomos y las olefinas son los de mayor interés ya que son los más pesados y los que se encuentran en una mayor proporción en el diesel y en las gasolinas. Los compuestos formados durante la combustión de hidrocarburos son también de gran interés ya que su acumulación en la atmósfera es una de las principales causas del calentamiento global y la lluvia ácida. Además, la acumulación de óxidos de azufre puede reducir el tiempo de vida útil de los motores de combustión interna. Más del 97% del azufre emitido en la combustión se encuentra como SO_2 , el resto permanece como SO_3 el cual en presencia de vapor de agua es transformado rápidamente en H_2SO_4 . Tanto el SO_2 como el H_2SO_4 producen efectos de calentamiento global y lluvia ácida cuando se encuentran en concentraciones lo suficientemente grandes [4]. En la Tabla 1.1 se presentan algunos de los principales compuestos de azufre presentes en el diesel y en las gasolinas:

Tabla 1.1 Compuestos de azufre presentes en las gasolinas y el diesel

COMPUESTO	SUSTITUYENTE
Mercaptanos	R-SH, R-S-S-H R=Alquilo, H
Tiofenos	 $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ $\text{R}_2 = \text{Alquilo, H}$
Benzotiofenos	 $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ $\text{R}_2 = \text{Alquilo, H}$
Dibenzotiofenos	 $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ $\text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{H}$ $\text{R}_3 = \text{Alquilo, H}$

Existen regulaciones ambientales que han sido introducidas en muchos países, para reducir en las gasolinas y el diesel el contenido de azufre a niveles ultra bajos (>10-15 ppm). En USA, el nivel aceptable de azufre en el diesel fue reducido primero de 2000 ppm a 500 ppm por el Clean Air Act (CAA) en los 90's; después a 350 ppm, 50 ppm y 15 ppm, en los años 2000, 2005 y 2006, respectivamente [5, 6]. La Unión Europea estableció el límite de azufre de 10 ppm para el diesel en enero de 2003 [7]. Japón estableció la concentración máxima de azufre en el diesel en 50 ppm en 2004 con una tendencia a reducirse hasta 10 ppm en 2008 [8, 9]. En México la SENER y la SEMARNAT en su norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 especifican que el contenido de azufre presente en las gasolinas no debe exceder las 20 ppm y en el diesel las 15 ppm [10].

Con el tiempo se han desarrollado diversos procesos fisicoquímicos para la eliminación del azufre en diesel y las gasolinas, pero en la actualidad sólo el proceso de hidrodesulfuración (HDS) es económicamente viable debido a que al utilizar un catalizador se favorece el intercambio electrónico entre el metal de transición del catalizador y el azufre lo que disminuye la energía de activación y favorece su remoción, reduciendo el consumo de recursos. En este proceso, una fracción del petróleo se hace reaccionar con hidrógeno a temperatura y presión elevada, en presencia de un catalizador.

1.1 Principales vías HDS

Se ha estudiado la remoción de azufre del petróleo por medio de la hidrodesulfuración de moléculas modelo. Algunas de las moléculas más importantes son: el dibenzotiofeno (DBT), que es una molécula ($PM = 184.26 \text{ g mol}^{-1}$) que tiene dos anillos de benceno y unidos a un átomo de azufre forman un anillo de tiofeno (Tabla 1.1). Esta molécula es utilizada como molécula modelo en el hidrotatamiento HDS debido a que muchas de las moléculas presentes en la mezcla de hidrocarburos en los combustibles fósiles (diesel y gasolinas) presentan pesos moleculares similares. Otra molécula modelo utilizada es el 4,6-DMDBT ($PM = 212.31 \text{ g mol}^{-1}$) que además de compartir la misma estructura del DBT dos radicales metilo están unidos a los átomos de carbono de las posiciones 4 y 6. Estos radicales forman un impedimento estérico al átomo de azufre, lo

que vuelve más refractaria la molécula. Estas últimas, son las moléculas orgánicas que se encuentran en mayor proporción en las gasolinas y más aun en el diesel [11].

La remoción del azufre del DBT y 4,6-DMDBT mediante un hidrotratamiento HDS, se lleva a cabo por medio de dos mecanismos (Figuras 1.1 y 1.2). En el caso de la remoción de azufre del DBT (Figura 1.1) el mecanismo presenta dos rutas. La primera ruta es la de desulfuración directa (DDS, por sus siglas en inglés). Al inicio del hidrotratamiento, debido a la presión de hidrógeno se remueven átomos de azufre y se forman vacancias en el borde del catalizador de molibdeno (MoS_2). Las vacancias generadas en el borde del catalizador de molibdeno rompen el enlace C-S del anillo de tiofeno y se une al molibdeno formando un enlace Mo-S y regenerándose el catalizador. Por otro lado, el átomo de azufre liberado debido a la presión de hidrógeno, realiza un ataque nucleofílico al carbono en la posición 4 del anillo de benceno formando el radical sulfhidrilo. Posteriormente, debido a la presión de hidrógeno del sistema se reduce uno de los tres dobles enlaces que se encuentran en resonancia en el anillo aromático de benceno, para dar origen a la liberación del radical sulfhidrilo como ácido sulfhídrico (H_2S) mediante un proceso de eliminación (E_2) formándose como producto final bifenilo (BPh). Durante la HDS un aumento en la concentración de BPh nos indica que la remoción del azufre se está llevando a cabo preferentemente por una ruta de DDS.

La segunda ruta es la de hidrogenólisis (HYD, por sus siglas en inglés). Al inicio del hidrotratamiento, se reducen dos dobles enlaces en uno de los anillos de benceno del DBT debido a la presión de hidrógeno formando tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT). Bajo la presión de hidrógeno se rompe el enlace C-S y mediante un proceso de eliminación (E_2) se remueve el azufre como ácido sulfhídrico (H_2S) formándose ciclohexilbenceno (CHB), si este compuesto puede llegar a sufrir la reducción de los tres dobles enlaces del benceno formando dicitclohexilo (DHC). Un aumento en la concentración de CHB y DCH nos indica que la remoción de azufre se está llevando a cabo preferentemente por una ruta de HYD [11].

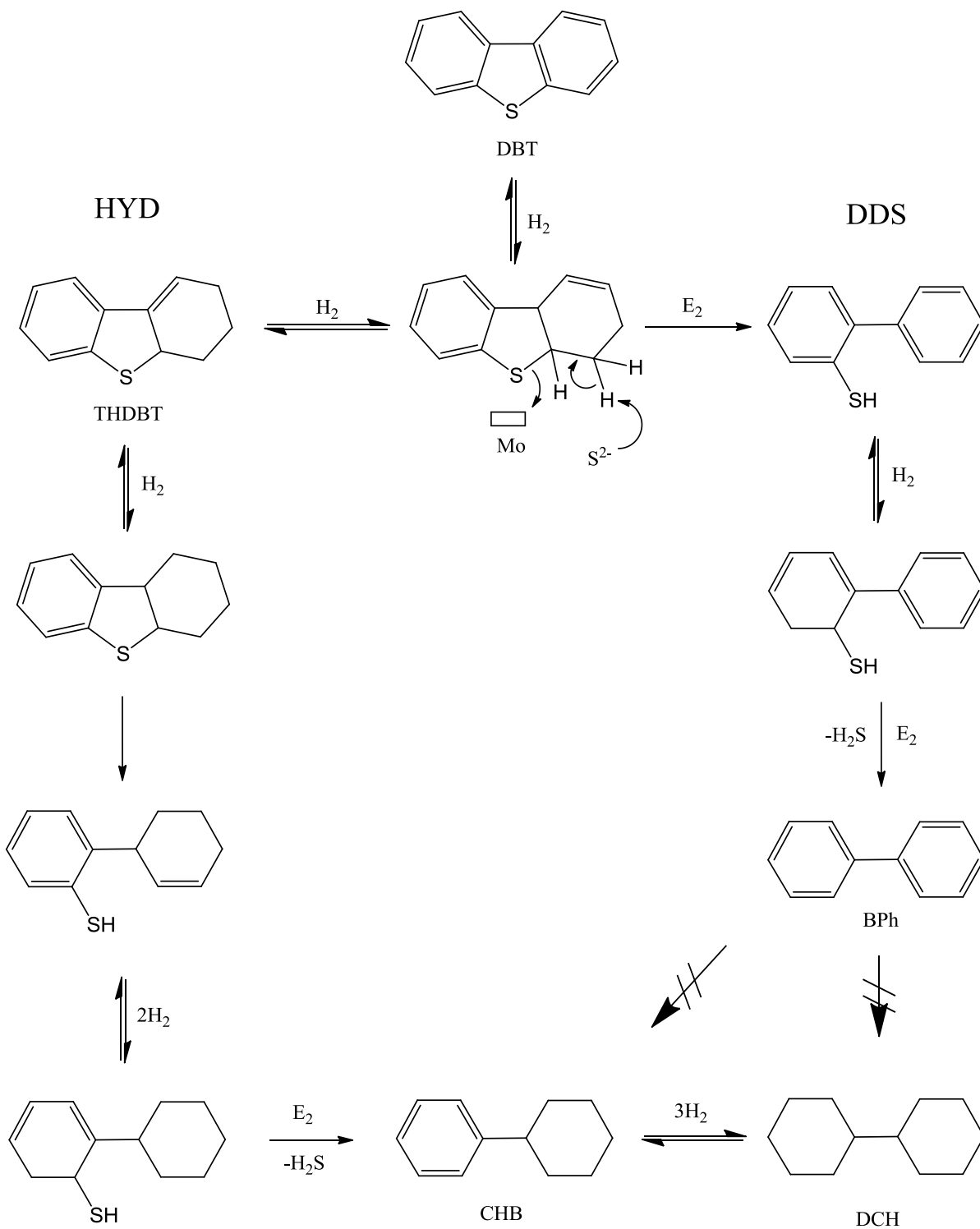


Figura 1.1 Mecanismo de reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno [11].

La remoción del azufre del 4,6-DMDBT mediante un hidrotreatmento HDS (Figura 1.2) se lleva a cabo de manera similar a la del DBT. El mecanismo presenta dos rutas. La primera ruta es la DDS donde también se forman vacancias en el borde del catalizador y también hay una ataque nucleofílico del átomo de azufre libre resultado en la formación de dimetilbifenilo (DMBPh) más ácido sulfhídrico (H_2S). En la ruta HYD debido a la presión de hidrógeno se forman dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (DMTHDBT), dimetilhexahidrodibenzotiofeno (DMHHDBT). Posteriormente, cuando se incorporan mas átomos de hidrógeno por efecto de la presión el DMTHDBT y DMHHDBT forman metilciclohexiltolueno (MCHT) más ácido sulfhídrico (H_2S). El MCHT puede llegar a reducir completamente los dobles enlaces del anillo de benceno resultando en la formación de dimetildiciclohexilo (DMDCH) [11].

Cabe mencionar, que durante el hidrotreatmento HDS la remoción de azufre se lleva a cabo de manera simultánea mediante las dos rutas variando la concentración de los productos. Los productos de la eliminación del azufre en estas moléculas modelo se presentan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Productos de la eliminación del azufre en el DBT y 4,6-DMDBT.

DBT		4,6-DMDBT	
HYD	DDS	HYD	DDS
THDBT	BPh	DMTHDBT	DMBPh
CHB		DMHHDBT	
DCH		MCHT	
		DMDCH	

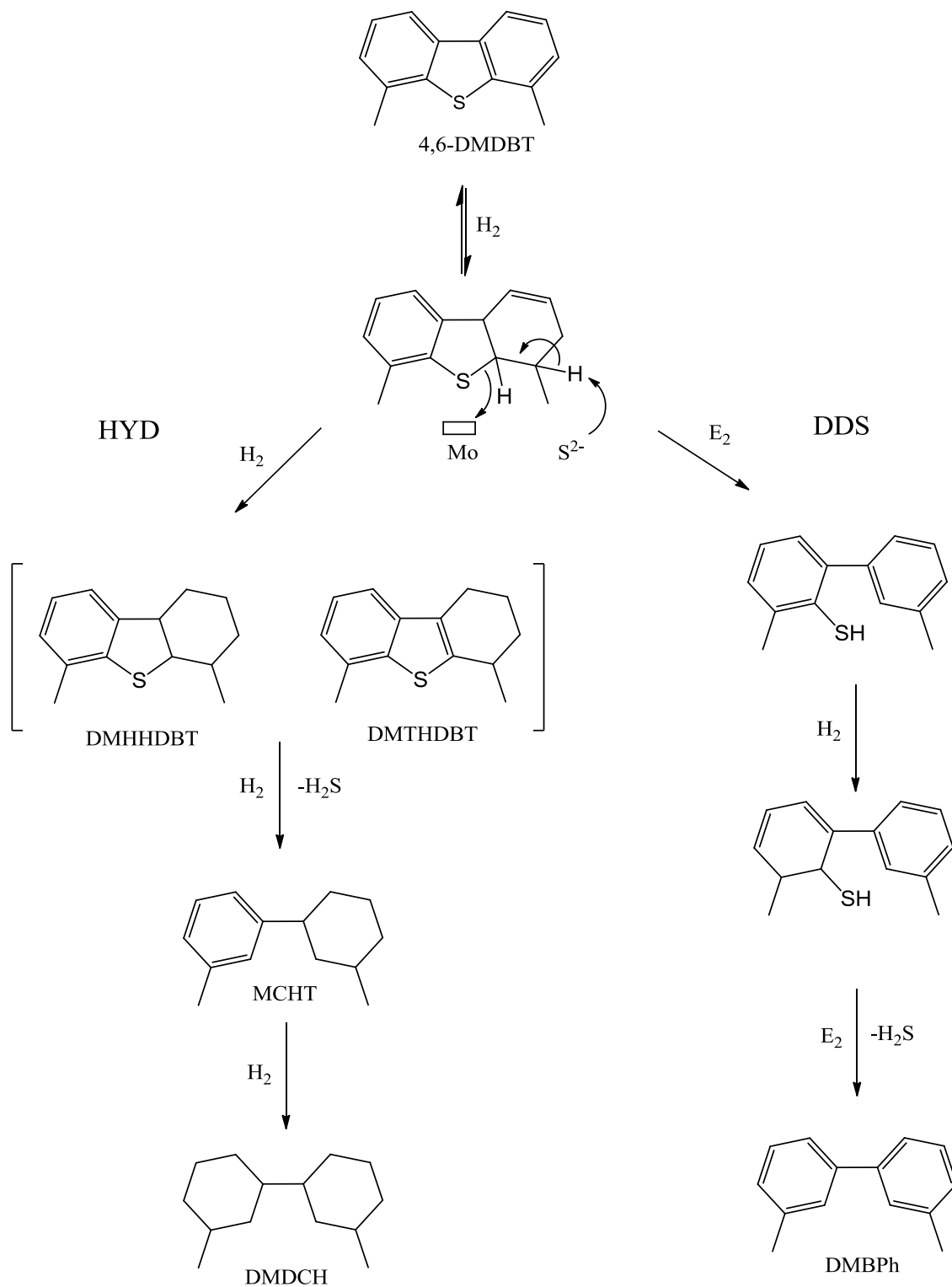


Figura 1.2 Mecanismo de reacción de hidrosulfuración del 4,6-Dimetildibenzotiofeno [11].

En el proceso de hidrodesulfuración se utilizan varios catalizadores comerciales en la industria petroquímica, entre los que destacan aquellos a base de disulfuro de molibdeno o tungsteno y que están promovidos por metales de transición tales como níquel y cobalto. En años recientes, el reto principal ha sido la síntesis de catalizadores que posean mayor actividad sobre moléculas menos reactivas como los dibenzotiofenos alquil-substituidos (Figura 1.2). Estas moléculas no solo reaccionan más lento sino que además presentan un mecanismo de hidrodesulfuración diferente, ya que involucra primero una hidrogenación del anillo aromático de la molécula y después la desulfuración. Este nuevo proceso químico de desulfuración ha generado el desarrollo y la búsqueda de catalizadores más activos y selectivos llamados catalizadores de hidrodesulfuración profunda. En 1995, la compañía Akzo Nobel Catalysts-Nippon Ketjen desarrolló una generación de catalizadores basados en esta nueva ruta química que llamó tecnología STARS (Super Type II Active Reaction Sites). Los sitios activos tipo 2 son generados cuidando el cambio en la interacción metal-soporte en los catalizadores HDS y son más efectivos para las reacciones de hidrogenación. Tradicionalmente se han empleado los catalizadores de CoMo en las reacciones HDS, pero hoy en día para algunos procesos en condiciones de alta presión de hidrógeno se pueden emplear catalizadores de NiMo.

En los últimos 50 años, la síntesis de catalizadores para HDS se puede clasificar en tres generaciones. La primera generación corresponde a los catalizadores de CoMo soportados en alúmina que se utilizaron desde finales de la segunda guerra mundial hasta principios de los 90's. La segunda generación corresponde a los catalizadores con tecnología STARS (CoMo y NiMo) que mostraron un significativo avance en las reacciones de hidrodesulfuración, estos catalizadores podían reducir el contenido de azufre hasta en 10 ppm con un promedio de vida útil del catalizador de 200 a 300 días. La tercera generación corresponde a los catalizadores trimetálicos NEBULA desarrollados y comercializados por ExxonMobil y Akzo Nobel que no necesitan de un soporte de alúmina, todas las generaciones de catalizadores operan bajo presión de hidrógeno. Un ejemplo de catalizador trimetálico es el Ni-Co-Mo, Ni-Mo-W y Ni-Mn-Mo que son al menos tres veces más eficientes que los catalizadores comerciales hasta ahora conocidos, obteniéndose combustibles con menos de 10 ppm de azufre [12-14].

1.2 Bibliografía

- [1] *Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático*. Naciones Unidas. 1-25. (1998).
- [2] Organization of the Petroleum Exporting Countries. Monthly Oil Market Report. February 2014.
- [3] Petróleos Mexicanos. <http://www.pemex.com/>. Consultado en septiembre de 2012
- [4] Clark J, Macquarrie D. *Handbook of Green Chemistry and Technology*. Blackwell Science Ltd. Oxford. 3; 30-31 (2002).
- [5] Z.C. Mester. *Trends in diesel fuel sulfur regulations, in: Meeting Sulfur Specifications for 2000 and Beyond*, Marzo 26–29, San Francisco. (2000).
- [6] Ultra Low-sulfur Diesel Regulations Take Effect in US. Green Car Congress: Ultra Low-sulfur Diesel Regulations, (2006).
http://www.greencarcongress.com/2006/06/ultra_lowsulfur.html. Consultado en Septiembre de 2010.
- [7] European Union. Fuel Regulations, Fuels
<http://www.dieselnet.com/standards/eu/fuel.php>. Consultado en Septiembre de 2010.
- [8] Japan Petroleum Energy Center.
http://www.pecj.or.jp/english/jcap/jcap1/jcap1_01.html#02. Consultado en Septiembre de 2010.
- [9] Japan Diesel Fuel, Fuel Regulations, <http://www.dieselnet.com/standards/jp/fuel.php>. Consultado en Septiembre de 2010.
- [10] Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, *Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). México. (2006).
- [11] V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl. *Applied Catalysis A: General* 306; 34–44, (2006).
- [12] F.L. Plantenga, R.G. Leliveld. *Applied Catalysis A: General* 248; 1-7 (2003).
- [13] F.L. Plantenga, R. Cerfortain, S. Eijsbouts, F. van Houtert, G.H. Anderson, S. Miseo, S. Soled, K. Riley, K. Fujita, Y. Inoue. *Science and Technology in Catalysis* 89; 407-409, (2003).
- [14] C. Song. *Catalysis Today* 86; 211-263 (2003).

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

Antecedentes

2.1 Catalizadores de HDS

Se han estudiado diferentes sulfuros de metales de transición como catalizadores con actividad para la HDS, que incluyen sulfuros de los grupos IV, V, VI, VII, VIII1, VIII2, VIII3 y 1B. Los resultados obtenidos en estudios HDS han mostrado que los sulfuros de metales de transición del grupo VIII1 (RuS_2 , OsS_2) son los que presentan mayor actividad en la HDS. Sin embargo, debido al elevado costo que representa la síntesis de sulfuros de metales como Ru y Os, los sulfuros de molibdeno son los sulfuros de metales de transición más utilizados en aplicaciones industriales [1]

De las fases cristalinas estudiadas del disulfuros de molibdeno, se conoce que la fase cristalina de mayor actividad en reacciones de HDS es la fase hexagonal. Además, para potenciar esta actividad se han incorporado elementos promotores como cobalto, níquel, entre otros metales de transición. Se incorporan estos elementos metálicos ya que poseen una mayor densidad electrónica con respecto al átomo de azufre y tienen la capacidad de favorecer energéticamente el intercambio electrónico durante las reacciones de desulfuración, formando las siguientes especies MT-Mo-S (MT = Co o Ni). En este proceso, los metales de transición favorecen la interacción del azufre con el hidrógeno (que se encuentra a <350 psi y 400°C) para dar paso a la formación del ácido sulfhídrico. Al reaccionar el azufre con el hidrógeno se rompe el enlace MT-S y se forma una vacancia de azufre cuya diferencia energética alcanza el equilibrio cuando se forma un nuevo enlace con el azufre de la molécula modelo; regenerándose así de nuevo el catalizador y favoreciendo la desulfuración de la molécula en estudio. Será más eficiente el catalizador cuanto más dispersos se encuentren los sitios activos y mayor sea el número de enlaces formados azufre-molibdeno.

Para favorecer la dispersión de estos sitios activos de los catalizadores se han incorporado soportes. Estos soportes incluyen materiales como: la alúmina, carbón activado, titania, ceria, zeolitas, entre otros. Incluso, una acidificación adecuada de los soportes mejora la conversión de una gran cantidad de moléculas hidrocarbonadas a fracciones ligeras [2].

Debido a esto, los catalizadores soportados son de especial interés científico y tecnológico ya que permiten la dispersión fina y estabilización de partículas metálicas pequeñas que proveen un acceso a un gran número de átomos catalíticamente activos. En particular, se ha observado que el carbono exhibe propiedades óptimas de rendimiento, estabilidad en medios ácido y básico que permiten emplearlo como soporte para catalizadores en diferentes aplicaciones de la industria química.

En el pasado, la carencia de un entendimiento fundamental de muchos aspectos en el uso del carbono causó un empleo limitado del carbono como soporte para catalizadores. Estudios posteriores sobre las características físicas y químicas de los materiales carbonados, especialmente el carbón activado (gran área superficial y porosidad) han brindado la posibilidad de controlar el área superficial de tales materiales. Se ha visto que aunque no sólo el área superficial y la forma de la porosidad del carbono son muy importantes en la preparación y en las propiedades de los catalizadores correspondientes, sino que el rol de la superficie química del carbono también es extremadamente importante. Aunque el efecto catalítico está principalmente enfocado en las propiedades químicas de la fase activa, la dispersión y la distribución local de la fase activa a través del soporte de carbono así como la interacción de la fase activa con el soporte tienen una significativa contribución en el efecto catalítico [3].

El rol de las especies carbonáceas en la actividad de los catalizadores para hidrotratamiento ha sido controvertida desde hace algún tiempo. Por un lado, se sabe que los depósitos de carbono causan la desactivación del catalizador; y por el otro, la presencia de tiocompuestos orgánicos durante la sulfuración provee una actividad mejorada. Se ha observado que el uso de hidrocarburos como solventes o surfactantes durante la síntesis másica de catalizadores de MoS_2 modifica la textura, proporciona áreas superficiales

específicas más grandes, disminuye la aglomeración de partículas de MoS_2 , así como también mejoran la estabilidad durante la actividad catalítica.

Investigaciones realizadas a principios de los 80's mostraron que el efecto del carbono sobre una familia de catalizadores (Mo/C , W/C , Co/C y Ni/C) mejora su actividad catalítica. Se observó que el carbono tiene propiedades de adsorción débiles para hidrocarburos aromáticos y compuestos que contienen nitrógeno. También, se observó que los catalizadores soportados en carbono podrían presentar menor susceptibilidad a reaccionar con especies azufradas sin que éstas fueran transformadas en ácido sulfhídrico o que el catalizador se transforme estructuralmente disminuyendo el número de sitios reactivos (envenenamiento). El envenenamiento del catalizador por transformación estructural se ha observado ampliamente en los sistemas donde se utiliza alúmina como soporte [4].

2.2 La función del carbono

Se han desarrollado alternativas en la búsqueda de mejorar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, una de estas alternativas involucró inicialmente el empleo del carbono como soporte para catalizadores a base de NiMo, para esto se estudiaron soportes de carbono con diferentes diámetros de poro y áreas superficiales, y empleando una molécula más refractaria (4,6-DMDBT) se estudió la actividad catalítica. Los resultados mostraron que la actividad de los catalizadores sulfurados de NiMo soportados en carbón fue más alta, donde la ruta principal para la eliminación del azufre fue la desulfuración directa (DDS) esto debido a la dispersión de los sitios activos que promueve el soporte de carbono [5].

Otros estudios buscaron un mejor entendimiento de la función del soporte de carbono en la actividad catalítica de hidrosulfuración realizando experimentos que mostraron que el soporte de carbono produce modificaciones estructurales y de textura de los catalizadores a base molibdeno (MoS_2) que, mediante el empleo de moléculas orgánicas precursoras como fuentes de carbono se obtuvo al finalizar la síntesis de los catalizadores un residuo de carbono que forma un soporte, pero que también sustituye átomos de azufre

en el catalizador modificándolo estructuralmente, estas sustituciones se dan en los bordes reactivos de las placas de los sulfuros de molibdeno lo que conduce a la estabilidad de una nueva fase ($\text{MoS}_{2-x}\text{C}_x$). Este proceso superficial permite comprender que además no se afecta la estructura másica del MoS_2 . Y muestra que, además el carbono estabiliza la textura de las partículas sulfuradas, conservando cristalitas más pequeños y menos apilados lo que permite tener mayores áreas superficiales y mayor dispersión de los bordes reactivos de los sulfuros de molibdeno lo que conduce a una mejora de la actividad de hidrodesulfuración [6-8].

Se han realizado otros estudios para tener una mejor comprensión de la forma en que el carbono modifica estructuralmente el catalizador para este fin. Se condujeron experimentos donde se utilizaron especies azufradas con pequeños grupos carbonados como es el caso del dimetilsulfuro (DMS). Estos catalizadores se obtuvieron por tratamiento térmico y se encontró que existe un menor apilamiento (crecimiento en ángulo recto) de las placas de MoS_2 favoreciendo la dispersión de los sitios activos, lo que incrementa ampliamente la actividad HDS. Además, con base en estos resultados se propuso un modelo en el que se muestra que el crecimiento de las placas de MoS_2 debido a la presencia de carbono estructural se da en un ángulo de 18° y esto es acorde a lo observado para nanotubos de MoS_2 . Así pues, se disminuye el enmascaramiento de los sitios activos por efecto del apilamiento de las placas de MoS_2 [9,10].

Después de modificar la estructura de los catalizadores de disulfuro de molibdeno empleando carbono residual, se realizaron experimentos empleando fuentes de carbono variando en función del peso molecular de los precursores orgánicos. Para tal propósito se utilizaron moléculas lineales como los tiomolibdatos (tetrapropilamonio, tetrapentilamonio, tetrahexilamonio, tetraheptilamonio y tetraoctilamonio) y se encontró que el carbono aumenta el área superficial y promueve un incremento en el número de sitios activos. Sin embargo, una mayor cantidad de carbono disperso puede jugar un papel negativo al reducir la accesibilidad de los sitios activos [11-14].

Por otro lado, estos estudios también han permitido comprender que el carbono estabiliza la microestructura del MoS₂ lo que favorece la formación de nanoplacas de MoS₂ con un promedio de ~2 nm, que pueden estar apiladas en una matriz amorfa con una amplia distribución del tamaño del poro, lo que lleva a la formación de un material mesoporoso [15].

Con esto se ha logrado tener un panorama general de la actividad del carbono en la modificación del crecimiento y distribución de las placas de MoS₂ y de su actividad en hidrodesulfuración profunda. Además, se conoce que la incorporación de metales de transición (níquel o cobalto) mejora la actividad y selectividad de los catalizadores. El metal de transición actúa como un agente donador de densidad electrónica al molibdeno debilitando el enlace Mo-S, de esta manera el promotor favorece indirectamente la incorporación del carbono en la estructura y el reemplazo de los átomos de azufre en los bordes de las placas de MoS₂.

Finalmente se señalan varias suposiciones sobre el papel que juegan las moléculas portadoras de carbono en los siguientes procesos:

1. Un efecto térmico. El carbono podría actuar como un aislante térmico el cual puede moderar el proceso exotérmico de sulfuración, proporcionando un mejor control del crecimiento de los cristalitas de MoS₂.
2. Un efecto geométrico. Un depósito carbonáceo podría aislar la actividad de los cristalitas sulfurados y estabilizarlos.
3. Un efecto en el soporte. Las especies carbonadas podrían estar intercaladas entre el transportador y la fase activa sulfurada, resultando en una interacción reducida de la fase activa con el soporte y a su vez, mejorando la actividad. Los catalizadores soportados en alúmina cubiertos con carbono también han reportado que mejoran sus propiedades de hidrotratamiento.
4. Un efecto químico, obteniendo una estructura más activa donde los átomos de carbono sustituyen al azufre en los bordes del catalizador proporcionando una mayor actividad HDS [16-18].

2.3 Métodos de síntesis de MoS₂

Se han propuesto diferentes métodos de síntesis que buscan mejorar estructuralmente los catalizadores de disulfuros de molibdeno que conduzcan a la optimización de la actividad catalítica en reacciones HDS. Uno de los métodos de síntesis más utilizado para la obtención de disulfuros de molibdeno parte de la sal de heptamolibdato de amonio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄]·4H₂O disueltas en hidróxido de amonio (NH₄OH), y pasando una mezcla de ácido sulfhídrico e hidrógeno (H₂S/H₂) en esta solución se obtiene tetratiomolibdato de amonio (NH₄)₂MoS₄ que posteriormente se filtra y se descompone térmicamente bajo un flujo de gas inerte (N₂). El intervalo de descomposición térmica se encuentra entre 450-600°C por 3 horas. Algunas variantes de este método incluyen la utilización de sulfato de hidroxilamina o hidracina y emplean un agente surfactante como el cloruro de cetiltrimetilamonio con el objetivo de mejorar el área superficial que está directamente relacionada con el apilamiento de las placas y con temperaturas altas de descomposición térmica que van de 573 a 873°C [19].

Sin embargo, una de las características de este método es que consume gran cantidad de energía, representando un gran inconveniente. Por otro lado, este método no mejora la dispersión de las placas hexagonales de MoS₂ y por lo tanto la dispersión de los sitios activos disminuye. Incluso, el ácido sulfhídrico utilizado durante la formación de la tiosal es un gas sumamente tóxico y una vez liberado a la atmósfera favorece la formación de lluvia ácida que representa un riesgo para el medio ambiente y los ecosistemas. Finalmente, con éste método de síntesis solo se obtiene MoS₂ pero no se llega a la fase más activa MoS_{2-x}C_x.

Otro método que incluye la incorporación de metales de transición como promotores del catalizador, mediante el tratamiento de [(NH₄)₆Mo₇O₂₄]·4H₂O con (NH₄)₂S hasta obtener (NH₄)₂MoS₄ al que posteriormente se le adiciona una solución de CoCl₂·6H₂O hasta la formación del precipitado que después se descompone térmicamente para obtener el correspondiente Co/MoS₂. Sin embargo, no se obtiene mayoritariamente MoS₂ promovido por cobalto sino que también se obtiene la fase Co₈S₉ que es una fase cúbica no activa para las reacciones HDS [8]. Otros métodos comprenden la formación del

ATTM para después tratarlo con cloruro de cetiltrimetilamonio en solución acuosa. El precipitado resultante, filtrado a vacío y descompuesto térmicamente, da como resultado el disulfuro de molibdeno con incorporación residual de carbono formando una especie con las características de la fase $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_x$ [20].

Debido a esto, se han propuesto otros métodos de síntesis siguiendo estos procedimientos de formación y descomposición térmica del precursor, que buscan mejorar el rendimiento de la fase $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_x$ así como la dispersión de sus sitios activos. Uno de esos métodos para la síntesis solo del precursor comprende la sustitución del amonio con radicales alquilo que como ya se ha estudiado, el papel del carbono residual en la descomposición térmica conduce a la formación y dispersión de sitios activos. Se han publicado trabajos que solo estudian la formación del precursor como tiomolibdatos de tetraalquilamonio, a partir de la mezcla de bromuros de N-propil, N-pentil, N-hexil o N-octil amonio y ATTM, ambos en solución, haciéndolos reaccionar por un tiempo aproximado de 12 hrs a temperatura ambiente, obteniéndose el correspondiente tiomolibdato de tetraalquilamonio como precipitado [21, 22].

Se han empleado cadenas alifáticas de diferentes pesos moleculares en la búsqueda de precursores que brinden características deseables para los catalizadores basados en disulfuro de molibdeno, de los que destacan los tiomolibdatos de hexametildiamonio, precursores sintetizados en solución acuosa. Para ésta síntesis se emplea hexametildiamina $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ y ATTM ambos disueltos previamente en agua, para después mezclarlos y dejar que precipiten a temperatura ambiente, los precursores se descomponen *in situ* (dentro del reactor durante la reacción HDS), una variante de éste método involucra la incorporación de un promotor (Níquel) donde primero se mezcla $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con el $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ y posteriormente se le incorpora el ATTM a la mezcla resultando en la siguiente especie $\text{Ni}/\text{NH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3\text{MoS}_4$ [23, 24].

Se ha sintetizado disulfuros de molibdeno a partir de $(\text{NH}_3)_4\text{NBr}$, disuelto previamente en metanol y adicionado a una solución de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Esta mezcla se agrega a una solución de ATTM, resultando en un precipitado de color oscuro $\text{Ni}/[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MoS}_4$

el cual se descompone térmicamente a 713°C por 2 horas [25]. Este método permite variar también el contenido de carbono residual como producto de la descomposición térmica; sin embargo, el inconveniente que presenta es el gasto energético durante el tratamiento térmico sin obtener un mejoramiento significativo en la reducción del apilamiento de las placas de MoS₂ y la consecuente dispersión de los sitios activos, de igual manera involucra una mezcla de fases cristalinas que afectan el rendimiento del catalizador en las reacciones HDS.

Finalmente en la búsqueda de una mejora de las propiedades catalíticas de disulfuros de molibdeno se han propuesto algunos métodos alternativos que no consideran la incorporación de un elemento promotor. Por ejemplo, se ha estudiado la reacción de Mo(CO)₆ y azufre elemental en presencia de óxido de trioctilfosfina a temperatura elevada (270-330°C), obteniendo así cristales de MoS₂ de tamaño menor a 5nm [26]. Al igual que los métodos anteriores, este método requiere de un mayor aporte energético para la formación de los nanocristales de MoS₂ debido a las temperaturas de reacción. A pesar de que se obtienen nanocristales con un tamaño promedio menor a 5nm el método no garantiza la dispersión de los sitios activos ya que sigue prevaleciendo un apilamiento de las placas de MoS₂ ni forma la fase MoS_{2-x}C_x.

De acuerdo a los métodos descritos, la mayoría contempla la síntesis de precursores formados a partir de átomos de nitrógeno sustituido con cadenas alifáticas de diversos pesos moleculares, lo que lleva a obtener disulfuro de molibdeno -promovido o no con carbono residual variable lo que mejora parcialmente la capacidad HDS y la que disminuye el apilamiento de las placas. Sin embargo, se sigue utilizando mucha energía en los procesos de descomposición lo que hace de algunos métodos poco rentables si se desean llevar a la industria, a pesar de mejorar las propiedades de los catalizadores. De igual forma los métodos de síntesis considera el empleo de sustancias agresivas para el medio ambiente como el ácido sulfhídrico.

En el presente trabajo se propone un método de síntesis de química verde para la obtención de disulfuro de molibdeno promovido con cobalto o níquel que presente como

fase activa $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_x$ y que, durante el proceso de síntesis disminuya la cantidad de residuos tóxicos, haciendo la vía de síntesis más amigable con el medio ambiente. Además, se busca una menor demanda de energía en el proceso de descomposición térmica buscando tiempo de descomposición corto que favorezca la disminución del apilamiento de las placas de MoS_2 y así mismo, mejore la dispersión de los sitios activos.

2.4 Bibliografía

- [1] R.R. Chianelli. *Oil & Gas Technology-Rev.IFP*. 61; 503-513 (2006).
- [2] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat. *Catalysis Today* 86, 5-16, (2003).
- [3] V. Calvino-Casilda, A.J. López-Peinado, C.J. Durán-Valle, R.M. Martín-Aranda. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 52; 325-380 (2010).
- [4] J.C. Duchet, E.M. Van Oers, V.H.J. De Beer, R. Prins. *Journal of Catalysis* 80; 386-402 (1983).
- [5] K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida, D. Duayne Whitehurst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 155; 101-109 (2000).
- [6] G. Berhault, A. Purva Mehta, A.C. Pavel, J. Yang, L. Rendón, M.J. Yácaman, L. Cota Araiza, A. Duarte Moller, R.R. Chianelli. *Journal of Catalysis* 198; 9-19 (2001).
- [7] R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro. US Patent 4528089 (1985).
- [8] G. Berhault, L. Cota Araiza, A. Duarte Moller, A. Mehta, R.R. Chianelli. *Catalysis Letters* 78; 81-90, (2002).
- [9] S.P. Kety, G. Berhault, R.R. Chianelli. *Applied Catalysis A: General* 322; 9-15, (2007).
- [10] R.L. Seiver, R.R. Chianelli. US Patent 4430443 (1984).
- [11] G. Alonso, G. Berhault, A. Aguilar, V. Collins, C. Ornelas, S. Fuentes, R.R. Chianelli. *Journal of Catalysis* 208; 359-369 (2002).
- [12] M. Poisot, W. Bensch, S. Fuentes, G. Alonso. *Thermochimica Acta* 444; 35-45 (2006).
- [13] M. Poisot, W. Bensch, S. Fuentes, C. Ornelas, G. Alonso. *Catalysis Letters* 117; 43-52 (2007).
- [14] M. Poisot, W. Bensch. *Thermochimica Acta* 453; 42-51(2007).

- [15] M. Polyakov, M. Poisot, M.W.E. van den Berg, T. Drescher, A. Lotnyk, L. Kienle, W. Bensch, M. Muhler, W. Grünert. *Catalysis Communications* 12; 231-237, (2010).
- [16] C. Glasson, C. Geantet, M. Lacroix, F. Labruyere, P. Dufresne. *Journal of Catalysis* 212; 76-85 (2002).
- [17] J.P.R. Vissers, F.P.M. Mercx, S.M.A.M. Bpuwens, V.H.J. de Beer, R. Prins. *Journal of Catalysis*. 114; 291-302 (1988).
- [18] R.R. Chianelli, G. Berhault. *Catalysis Today* 53; 357-366 (1999).
- [19] P. Afanasiev, G.F. Xia, G. Berhault, B. Jouguet, M. Lacroix. *Chemistry of Materials*. 11; 3216-3219 (1999).
- [20] R.Romero-Rivera, M. Del Valle, G. Alonso, E. Flores, F. Castellón, S. Fuentes, J. Cruz-Reyes. *Catalysis Today*. 130; 354-360 (2008).
- [21] G.Alonso, G. Berhault, R.R. Chianelli. *Inorganica Chimica Acta*. 316; 105-109 (2001).
- [22] G. Alonso, J. Yang, M.H. Siadati, R.R. Chianelli. *Inorganica Chimica Acta*. 325; 193-197 (2001).
- [23] G. Alonso-Núñez, R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, J.A. Lumbreras, R. García-Alamilla, A. Castillo-Mares, R. Romero, R. Somanathan, R.R. Chianelli. *Catalysis Letters*. 130; 318-326 (2009).
- [24] J.A. Lumbreras, R. Huirache-Acuña, E.M. Rivera-Muñoz, G. Berhault, G. Alonso-Núñez. *Catalysis Letters*. 134; 138-146 (2010).
- [25] T. Zhou, H. Yin, Y. Liu, Y. Chai, J. Zhang, C. Liu. . *Catalysis Letters*. 134; 343-350 (2010).
- [26] H. Yu, Y. Liu, S.L. Brock. *Inorganic Chemistry*. 47; 1428-1434 (2008).

CAPÍTULO 3

JUSTIFICACIÓN

Justificación

El empleo de combustibles fósiles como el diesel y la gasolina en automotores generan compuestos como el óxido de azufre que es uno de los responsables de la formación de la lluvia ácida y del calentamiento global [1]. Además, se sabe, que la acumulación de azufre favorece la oxidación de los motores disminuyendo su vida útil. Desafortunadamente, los combustibles producidos en México provienen de fracciones pesadas de crudo ricas en este heteroátomo. Por lo tanto, los combustibles deben desulfurarse para cumplir con lo establecido en las normas internacionales y en la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 que especifica que el contenido de azufre presente para las gasolinas es de 20 ppm y para el diesel de 15 ppm [2]. Además, si consideramos que en México y en el mundo se consumen millones de barriles de combustible por día el problema del contenido de azufre en los combustibles fósiles se vuelve un problema prioritario.

El método utilizado para obtener combustibles con una concentración ultra baja de azufre es la hidrodesulfuración profunda. En este proceso, una fracción petrolífera se hace reaccionar con hidrógeno a temperatura y presión elevada, en presencia de un catalizador a base de MoS_2 . Por lo tanto, el catalizador es una parte fundamental en el proceso de remoción de azufre de los combustibles fósiles.

De acuerdo con los antecedentes mostrados, en este trabajo se propone un método de síntesis por química verde para la obtención de catalizadores de hidrodesulfuración de composición $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_x$, $\text{CoMoS}_{2-x}\text{C}_x$ y $\text{NiMoS}_{2-x}\text{C}_x$ incorporando diaminas substituidas (Etilendiamina, N-Metiletilendiamina, N,N-Dimetiletilendiamina, N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-Tetraetiletilendiamina) en el proceso. La incorporación de níquel o cobalto en la estructura del catalizador optimizará el efecto sinérgico para

obtener catalizadores más activos, selectivos y con menor susceptibilidad al envenenamiento. Por este método, se podrán obtener los precursores directos de los catalizadores sin generar residuos tóxicos al medio ambiente generando una ruta sintética propia de la química verde ya que no se utilizarán gases tóxicos como el H_2S , NH_4OH o $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ que son usados en otros procesos. Además, con este método de síntesis se pretenden obtener catalizadores con un mejor control en la incorporación del carbono en la estructura cristalina del disulfuro de molibdeno durante la descomposición térmica, optimizando así la generación de sitios activos al disminuir el apilamiento de las placas de MoS_2 y mejorando la velocidad de conversión de los compuestos azufrados. Así mismo, con el uso de las diaminas como ligantes se espera formar precursores que promuevan una disminución de la demanda energética durante la descomposición térmica. De esta forma, el método de síntesis propuesto no sólo representa un método verde sino que representa un avance en la síntesis de catalizadores para la desulfuración profunda de combustibles fósiles buscando la obtención de la fase hexagonal (activa).

Finalmente, con la incorporación de níquel o cobalto en la estructura del catalizador se optimizará el efecto sinérgico y se obtendrán catalizadores más activos, selectivos y con menor susceptibilidad al envenenamiento.

3.1 Bibliografía

- [1] *Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático*. Naciones Unidas. 1-25. (1998)
- [2] NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, *Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). México. (2006).

CAPÍTULO 4

HIPÓTESIS

Hipótesis

En este trabajo se propone un nuevo método de síntesis de catalizadores aplicables a la hidrodesulfuración de combustibles diesel y gasolina. La composición de los catalizadores a obtener es del tipo $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_x$, $\text{CoMoS}_{2-x}\text{C}_x$ y $\text{NiMoS}_{2-x}\text{C}_x$, es el resultado del empleo de diaminas sustituidas (Etilendiamina, N-Metiletilendiamina, N,N-Dimetiletilendiamina, N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-Tetraetiletilendiamina) en la síntesis de los precursores directos del catalizador. Al incorporar las diaminas sustituidas en la solución de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ATTMM se espera un compuesto de coordinación (precursor) en el que se tiene un mejor control de la presencia de carbono. Dicho precursor posiblemente requerirá de menor temperatura y tiempo de descomposición térmica favoreciendo así la obtención del disulfuro de molibdeno promovido por níquel o cobalto con una estructura cristalina hexagonal. Este método de síntesis permitirá generar gran cantidad de sitios activos ya que se espera, decrecer el apilamiento de las placas de MoS_2 . Estas condiciones de reacción pueden conducir al mejoramiento del desempeño y la selectividad de los catalizadores producidos desplazando la reacción HDS hacia la desulfuración directa y permitiendo obtener niveles ultra bajos de azufre (<50 ppm) en los combustibles fósiles.

De esta manera, se espera cumplir con la normatividad vigente en cuanto al contenido de azufre en el diesel y la gasolina producido en México. Con este nuevo método de síntesis se evita el uso de gases tóxicos como el ácido sulfhídrico e hidróxido de amonio en el proceso de obtención de catalizadores de HDS profunda.

CAPÍTULO 5

OBJETIVOS

Objetivos

5.1 Objetivo general

Desarrollar un método de síntesis propio de la química verde, que permita obtener disulfuros de molibdeno promovido por cobalto o níquel con gran dispersión de sitios activos y estructuralmente estable que favorezca las reacciones de hidrodesulfuración profunda permitiendo obtener niveles ultra bajos de azufre (<50 ppm) en diesel y gasolina.

5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar disulfuro de molibdeno promovido por cobalto o níquel por medio de un método de química verde empleando diaminas substituidas como ligantes, cloruros de níquel o cobalto y tetratiomolibdato de amonio.
- Caracterizar física y químicamente los precursores del catalizador así como los catalizadores obtenidos.
- Estudiar el efecto del carbono en la formación de los catalizadores de molibdeno promovidos por cobalto o níquel.

CAPÍTULO 6

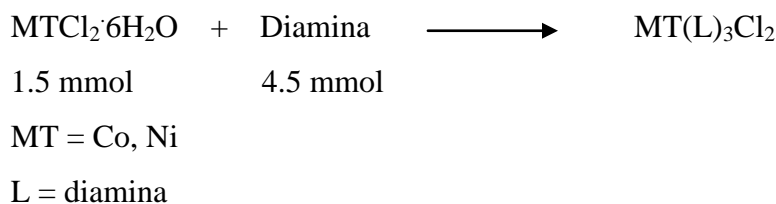
METODOLOGÍA

Metodología

6.1 Síntesis de precursores

6.1.1. Formación de complejos diamina

La síntesis de complejos se realizó de acuerdo a las metodologías (1,2), siguiendo la reacción general:



Los reactivos utilizados se muestran en la Tabla 6.1. Se utilizó una relación molar 1:3 del cloruro y ligante respectivo. Las cantidades empleadas en la formación de los complejos se señalan en la Tabla 6.2.

Tabla 6.1 Diaminas y cloruros utilizados en este trabajo.

Amina / Cloruro	Formula	Proveedor
Etilendiamina	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Sigma-Aldrich, 99.99%
N-Metiletilendiamina	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	Sigma-Aldrich, 95%
N,N-Dimetiletilendiamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Sigma-Aldrich, 95%
N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Sigma-Aldrich, 99%
N,N,N',N'-Tetraetiletilendiamina	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Sigma-Aldrich, 98%
Cloruro de cobalto hexahidratado	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich, 99%
Cloruro de níquel hexahidratado	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich, >98%

Se seleccionó una relación molar 1:3 del cloruro del metal de transición respecto al ligante, ya que se desea sintetizar un complejo donde 3 ligantes diamina formen enlaces de coordinación con el metal de transición a través de los pares de electrones no apareados de los átomos de nitrógeno de cada diamina.

Se realizaron los siguientes cálculos para la formación de los complejos. Los resultados se encuentran resumidos en la Tabla 6.2.

❖ **Cloruro de cobalto hexahidratado**

$$\text{Peso} = 1.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{237.93 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.357 \text{ g}$$

❖ **Cloruro de níquel hexahidratado**

$$\text{Peso} = 1.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{237.69 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.356 \text{ g}$$

❖ **Etilendiamina (en)**

$$\text{Volumen} = 4.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{60.10 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{0.899 \text{ g}} \right) = 0.301 \text{ mL}$$

❖ **N-Metiletilendiamina (men)**

$$\text{Volumen} = 4.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{74.12 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{0.850 \text{ g}} \right) = 0.392 \text{ mL}$$

❖ **N,N-Dimetiletilendiamina (dmen)**

$$\text{Volumen} = 4.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{88.15 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{0.807 \text{ g}} \right) = 0.492 \text{ mL}$$

❖ **N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina (tmen)**

$$\text{Volumen} = 4.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{116.20 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{0.775 \text{ g}} \right) = 0.674 \text{ mL}$$

❖ **N,N,N',N'-Tetraetiletilendiamina (teen)**

$$\text{Volumen} = 4.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{172.31 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{0.808 \text{ g}} \right) = 0.960 \text{ mL}$$

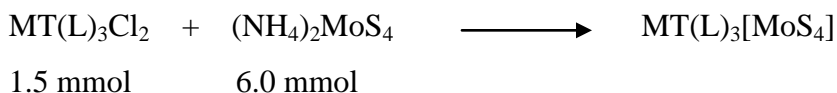
Tabla 6.2 Cantidades utilizadas en la formación de los complejos.

Amina	Vol. (mL)	CoCl ₂ ·6H ₂ O (g)	NiCl ₂ ·6H ₂ O (g)
en	0.301	0.357	0.356
men	0.392	0.357	0.356
dmen	0.492	0.357	0.356
tmen	0.675	0.357	0.356
teen	0.960	0.357	0.356

El siguiente experimento se realizó para cada combinación de cloruro y ligante: el cloruro empleado se disolvió en 5 mL de agua a temperatura ambiente. Después, se adicionó el volumen correspondiente del ligante seleccionado. La reacción transcurrió bajo agitación constante durante 1 hora. Posteriormente, el precipitado obtenido se filtró a vacío y se lavó con metanol, almacenándose bajo vacío.

6.1.2 Formación de precursores

La reacción del complejo con el tetratimolibdato de amonio ((NH₄)₂MoS₄, ATTM) se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente reacción general [1]:



MT = Co, Ni

L = diamina

Relación atómica MT/MT+Mo = 0.2

La relación atómica se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Relación atómica} = \frac{1.5 \text{ mmol MT}}{1.5 \text{ mmol MT} + 6.0 \text{ mmol Mo}} = 0.2$$

Se realizaron los siguientes cálculos para la formación de los precursores.

❖ **ATTM**

$$\text{Peso} = 6.0 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{260.27 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 1.562 \text{ g}$$

❖ **Co(en)₃Cl₂**

$$\text{Peso} = 1.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{310.13 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.465 \text{ g}$$

❖ **Co(men)₃Cl₂**

$$\text{Peso} = 1.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{352.21 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.528 \text{ g}$$

❖ **Co(dmen)₃Cl₂**

$$\text{Peso} = 1.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{394.29 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.591 \text{ g}$$

❖ **Co(tmen)₃Cl₂**

$$\text{Peso} = 1.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{478.45 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.718 \text{ g}$$

❖ **Co(teen)₃Cl₂**

$$\text{Peso} = 1.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{646.77 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.970 \text{ g}$$

❖ **Ni(en)₃Cl₂**

$$\text{Peso} = 1.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{309.89 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.465 \text{ g}$$

❖ **Ni(men)₃Cl₂**

$$\text{Peso} = 1.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{351.97 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.528 \text{ g}$$

❖ **Ni(dmen)₃Cl₂**

$$\text{Peso} = 1.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{394.05 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.591 \text{ g}$$

❖ **Ni(tmen)₃Cl₂**

$$\text{Peso} = 1.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{478.21 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.717 \text{ g}$$

❖ **Ni(teen)₃Cl₂**

$$\text{Peso} = 1.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{646.53 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.970 \text{ g}$$

Se seleccionó una relación molar 1:4 del complejo respecto al ATTM, con el fin de mantener una relación atómica de 0.2 en cada precursor sintetizado. Ésta relación atómica entre los átomos promotores (cobalto o níquel) y los átomos de molibdeno, favorecerá el intercambio electrónico en las reacciones de hidrodesulfuración lo que conducirá a tener un catalizador más activo [3].

Se utilizó $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (Sigma-Aldrich, 99.97%). Se disolvió 1.562 g de ATTM en 100 mL de agua con agitación constante a 60°C para eliminar el óxido de azufre residual formado durante el almacenamiento del reactivo. Una vez disuelto, se filtró al vacío y se desgasificó en un limpiador ultrasónico quedando listo para entrar en la reacción con el respectivo complejo, las cantidades utilizadas de complejo y de ATTM se indican en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3 Cantidades utilizadas en la formación de los precursores.

Complejo	Complejo (g)	ATTM (g)
Co(en) ₃ Cl ₂	0.465	1.562
Co(men) ₃ Cl ₂	0.528	1.562
Co(dmen) ₃ Cl ₂	0.591	1.562
Co(tmen) ₃ Cl ₂	0.718	1.562
Co(teen) ₃ Cl ₂	0.970	1.562
Ni(en) ₃ Cl ₂	0.465	1.562
Ni(men) ₃ Cl ₂	0.528	1.562
Ni(dmen) ₃ Cl ₂	0.591	1.562
Ni(tmen) ₃ Cl ₂	0.717	1.562
Ni(teen) ₃ Cl ₂	0.970	1.562

6.1.2.1 Tratamiento con ultrasonido

Una vez filtrado el ATTM se desgasificó por 5 minutos en un limpiador ultrasónico modelo Branson 2510 (frecuencia 40 kHz; temperatura del depósito de agua 60°C). Al término de la desgasificación se mezcló el ATTM con el complejo respectivo. La reacción transcurrió durante 1 hora bajo ultrasonido (40 kHz; 60°C). En seguida, se retiró del baño ultrasónico y se dejó reposar por 12 horas. Finalmente, el precipitado se filtró al vacío y se lavó con metanol frío. El precursor obtenido se almacenó en un desecador.

6.2 Descomposición térmica

La descomposición térmica de cada uno de los precursores ($\text{MT(L)}_3[\text{MoS}_4]$) se llevó a cabo en un Horno Tubular MTI modelo GSL 1100, bajo un flujo de nitrógeno de 20 mL/min. El programa de temperatura utilizada se muestra en la Figura 6.1. Al observar que la descomposición térmica aplicada no proporcionó catalizadores estables se aplicó un segundo programa de temperatura tal como se muestra en la Figura 6.2. Durante la descomposición térmica, debido al efecto del calor, cada precursor libera óxidos de nitrógeno, de carbono y de azufre (en menor proporción) que son arrastrados por el flujo de N_2 . Al mismo tiempo que estos gases son liberados, con la incorporación del MT se forman las placas de MoS_2 . Se espera que una parte del residuo de carbono se incorpore en la estructura cristalina y modifique las propiedades fisicoquímicas del catalizador resultante, mientras que el resto forme un soporte para el catalizador.

La temperatura de descomposición se determinó por ensayos previos de análisis térmico realizados a los precursores, de los cuales se observó que entre 25-400°C se alcanza la mayor descomposición de las muestras, empleando una rampa de calentamiento lenta (5°C/min; 25-950°C). Después de los 400°C es muy poco lo que pierde cada precursor, alrededor de 1-7% en peso. Debido a que la pérdida de peso no fue uniforme en los precursores, se propuso la siguiente estrategia: tratar a 400°C/180min cada precursor para que perdieran la mayor cantidad de peso y después tratarlos a 600°C/60min para que perdieran ese 1-7% en peso restante. Se requiere que todos los catalizadores sean estables y no pierdan peso durante su actividad catalítica, ya que si los catalizadores liberan óxidos

y/o humedad durante la actividad catalítica esto afectará el rendimiento y ocasionará errores durante la medición en el reactor de hidrodesulfuración.

El primer programa de temperatura (Figura 6.1) inició en 25°C manteniendo una velocidad constante de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar los 400°C, una vez que se alcanzó esta temperatura el calentamiento se mantuvo por 180 min., después de cumplirse este tiempo se procedió a enfriar los catalizadores a una velocidad de -10°C/min hasta que se alcanzaron los 25°C.

El segundo programa de temperatura (Figura 6.2) utilizado para estabilizar los catalizadores inició en 25°C manteniendo una velocidad constante de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar los 600°C, una vez que se alcanzó esta temperatura el calentamiento se mantuvo por 60 min., después de cumplirse este tiempo se procedió a enfriar los catalizadores a una velocidad de -10°C/min hasta que se alcanzaron los 25°C.

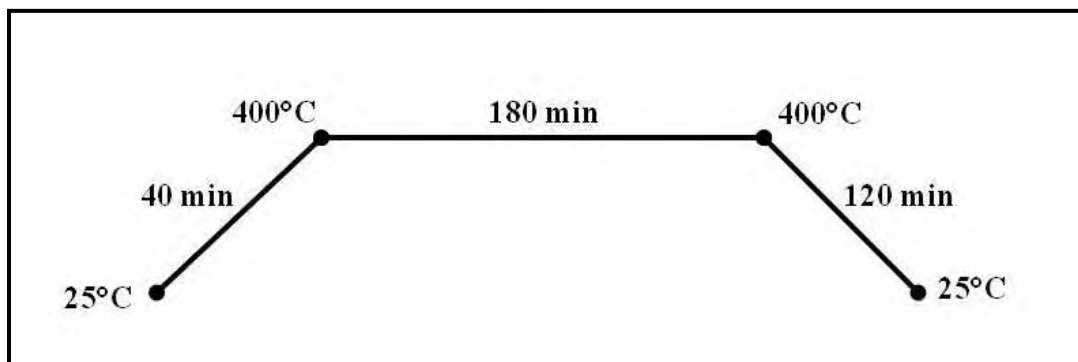


Figura 6.1. Rampa de temperatura utilizada en la descomposición de los precursores.

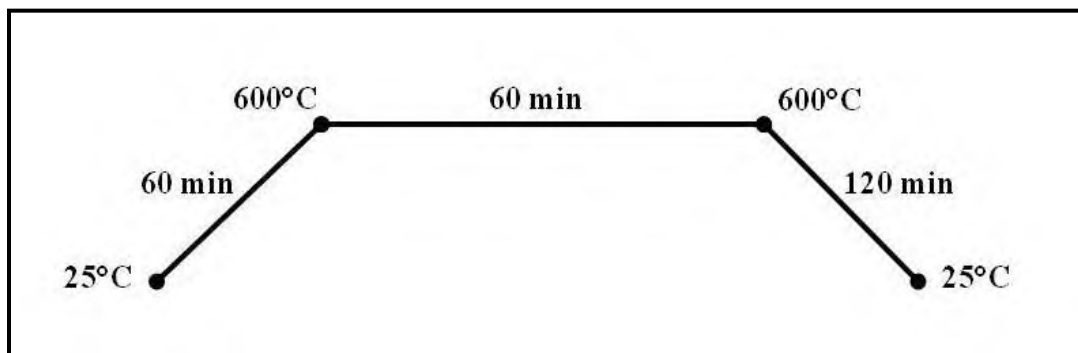


Figura 6.2. Rampa de temperatura utilizada para la estabilización de los catalizadores.

6.3 Caracterización

6.3.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X fueron colectados en un difractómetro de Rayos X D8 Advance de Bruker AXS. Bajo las siguientes condiciones: $2\theta = 10-70$; incremento 0.1° por paso, velocidad de colecta 5 seg/paso, $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ (1.5418 \AA) operando a 40 kV y 30 mA. Se realizó una corrida lenta para el catalizador CoM600 con el fin de obtener patrones de difracción más definidos y poder indexar los picos de difracción, las condiciones de medición fueron las siguientes: $2\theta = 8-55$; incremento 0.02° por paso, velocidad de colecta 13 seg/paso, $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ (1.5418 \AA) 40 kV y 30 mA.

6.3.2 Análisis térmico

Los termogramas fueron colectados en un equipo de análisis térmico simultáneo STA 6000 Marca Perkin-Elmer, bajo las siguientes condiciones: flujo de $\text{N}_2 = 20 \text{ mL/min}$, temperatura = $25 - 850^\circ\text{C}$, velocidad de calentamiento = 5°C/min .

6.3.3 Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo fueron colectados en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier e Interferómetro DYNASCAN. ESPECTRUM 100 de Perkin-Elmer. Bajo las siguientes condiciones de medición: número de onda = $515 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, barridos = 8, incremento = 0.5 cm^{-1} .

6.4 Bibliografía

- [1] M. Poisot, W. Bench, S. Fuentes, G. Alonso, *Thermochimica Acta*, 444; 35-45 (2006).
- [2] M. Poisot, W. Bench, S. Fuentes, C. Ornelas, G. Alonso. *Catalysis Letters*, 117; 1-2 (2007).
- [3] R.R. Chianelli. *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*, 61; 503-513 (2006).

CAPÍTULO 7
TÉCNICAS DE
CARACTERIZACIÓN

Técnicas de Caracterización

7.1 Difracción de rayos X

Los rayos X son haces de radiación electromagnética de alta energía y longitudes de onda relativamente cortas. Que pueden ser vistos como ondas, como campo eléctrico oscilante sinusoidal y como partículas “*fotones*”. La radiación electromagnética se puede caracterizar mediante su *longitud de onda* (λ), su *frecuencia* (ν) o por medio de la *energía del fotón* (E). Las siguientes ecuaciones representan las relaciones entre estas variables:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

$$E = h\nu \quad (2)$$

Donde c es la velocidad de la luz y h es la constante de Planck. Se considera normalmente que la región de rayos X en el espectro electromagnético está entre 0.1 y 100 Å (1 Å = 10^{-10} m). Este intervalo comprende también la región de rayos gamma a longitudes de onda cortas y la región del ultravioleta a longitudes de onda largas. En términos de energía, los rayos X cubren el rango de 0.1 a 100 keV. De la combinación de las ecuaciones 1 y 2 se calcula la energía equivalente de un fotón de rayos X:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

Con la incorporación de los valores de las constantes fundamentales se llega a la siguiente ecuación:

$$E = \frac{(4.135 \times 10^{-15})(3 \times 10^{18} \text{ Å/s})}{\lambda(\text{Å})} \quad (4)$$

$$E = \frac{12.398}{\lambda} \quad (5)$$

Donde E esta en keV y λ en angstroms. Como ejemplo el doblete $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del Cu tiene una energía de alrededor de 8.05keV, correspondiente a una longitud de onda de $12.398/8.046 = 1.541 \text{ \AA}$ [1].

7.1.1 Origen de los rayos X

Los rayos X surgen cuando la materia es irradiada con un haz de partículas o fotones de alta energía. Por ejemplo: el espectro obtenido cuando un elemento es bombardeado con electrones es similar al que se muestra en la Figura 7.1

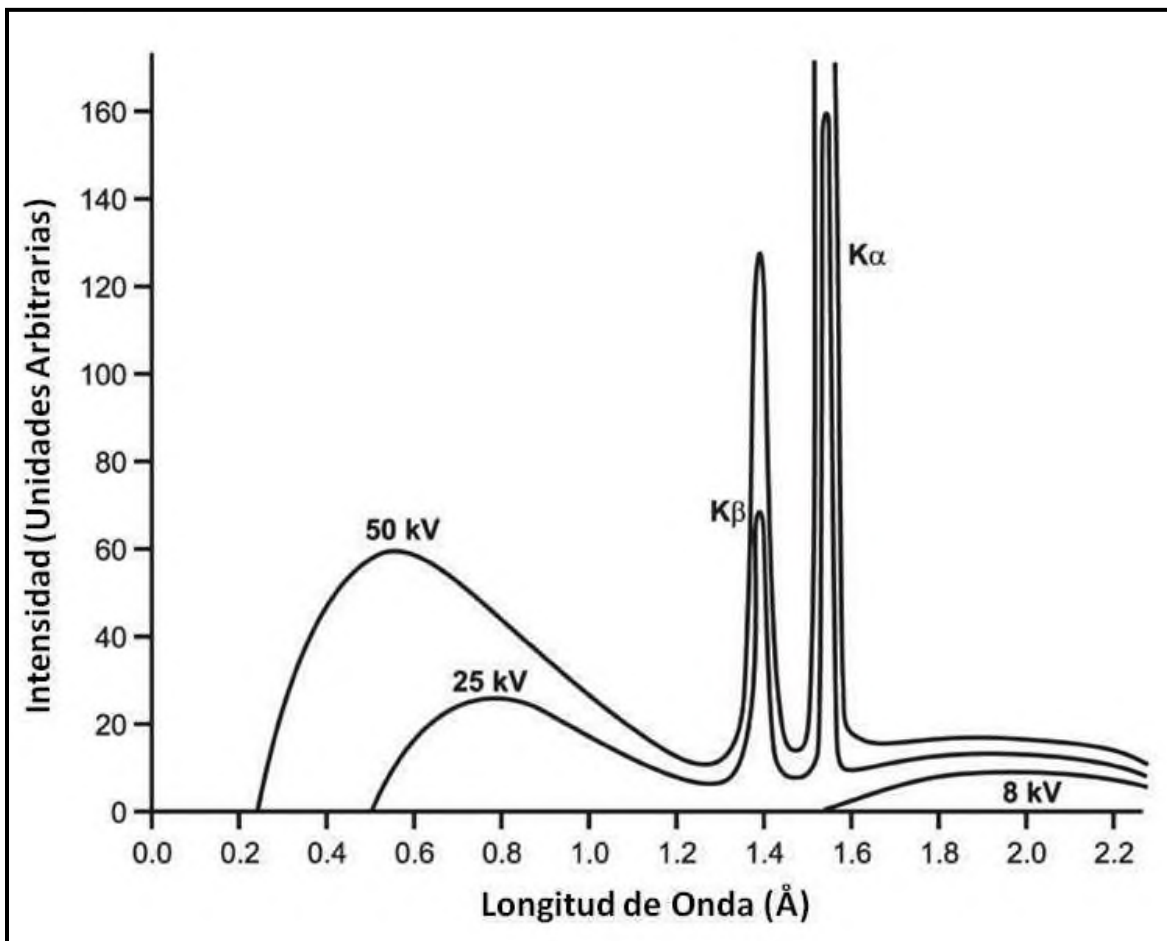


Figura 7.1. Espectro característico de la radiación continua del cobre [1].

La Figura ilustra las principales características del espectro que son obtenidas de un ánodo de cobre ó tubo de rayos X operado a 8.5, 25 y 50 kV, respectivamente. El espectro consiste de bandas amplias de radiación continua superpuesta (bremsstrahlung o radiación blanca). Los rayos X son producidos dentro de un tubo sellado, donde los electrones son

acelerados por una diferencia de potencial de más de 60 kV que bombardean un ánodo metálico dentro de un tubo al vacío. Los electrones inducen una cascada de transiciones electrónicas (efecto Auger) en los átomos del material irradiado, el cual emite radiación electromagnética cuando sus electrones regresan a su estado basal (Figura 7.2).

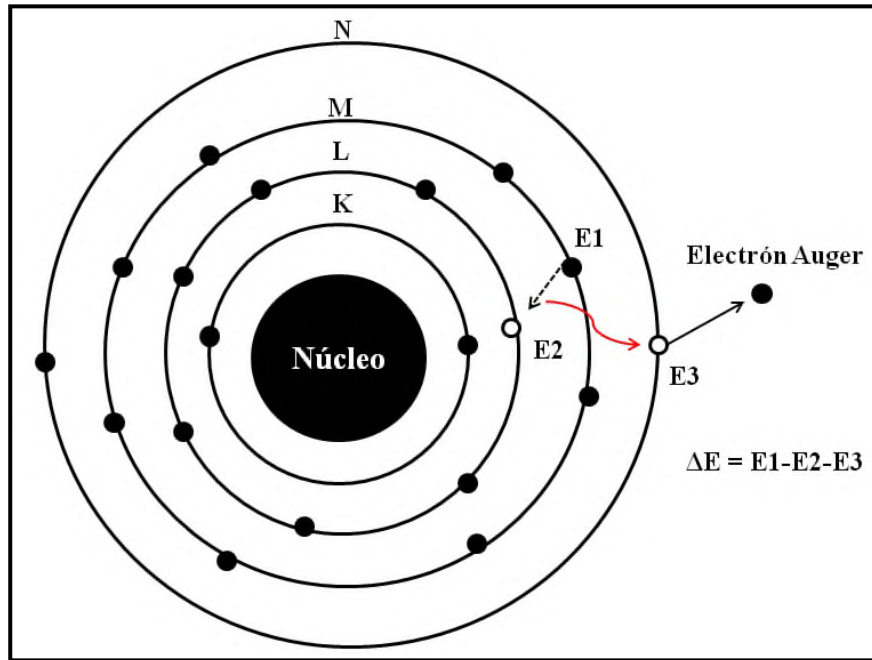


Figura 7.2 Efecto Auger [2].

Los rayos X tienen longitudes de onda de entre $\sim 0.5-2.5 \text{ \AA}$. La difracción ocurre cuando ondas o fotones se hacen incidir sobre un objeto y estos se dispersan, produciendo interferencias destructivas y constructivas. W.L. Bragg fue el primero en mostrar que el proceso de dispersión el cual conduce a la difracción puede ser visualizado como si los rayos X fueran “reflejados” de los planos imaginarios definidos por los índices de Miller.

Ecuación de Bragg

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

Esta ecuación relaciona la distancia entre un conjunto de planos en un cristal y el ángulo al cual estos planos difractarán los rayos X de una longitud de onda particular [2]. Cada interacción constructiva resulta en un máximo de intensidad particular (pico) mientras que la interferencia destructiva no tiene un máximo de intensidad (fondo). El conjunto de

picos y fondo desde un ángulo inicial (θ_i) hasta un ángulo final (θ_f) se conoce como difractograma (Figura 7.3). Con el uso de softwares especializados en el análisis de difractogramas como: Fullprof, GSAS, TOPAS-Bruker, entre otros, podemos extraer información cristalográfica como: celda unitaria, grupo espacial, distancias interplanares, posiciones atómicas, distancia de enlaces y ángulos, esfuerzos residuales y tamaño de cristalito. Esta información nos permite caracterizar cristalográficamente el material bajo estudio, relacionarlas con sus propiedades físicas y ampliar o mejorar sus posibles aplicaciones.

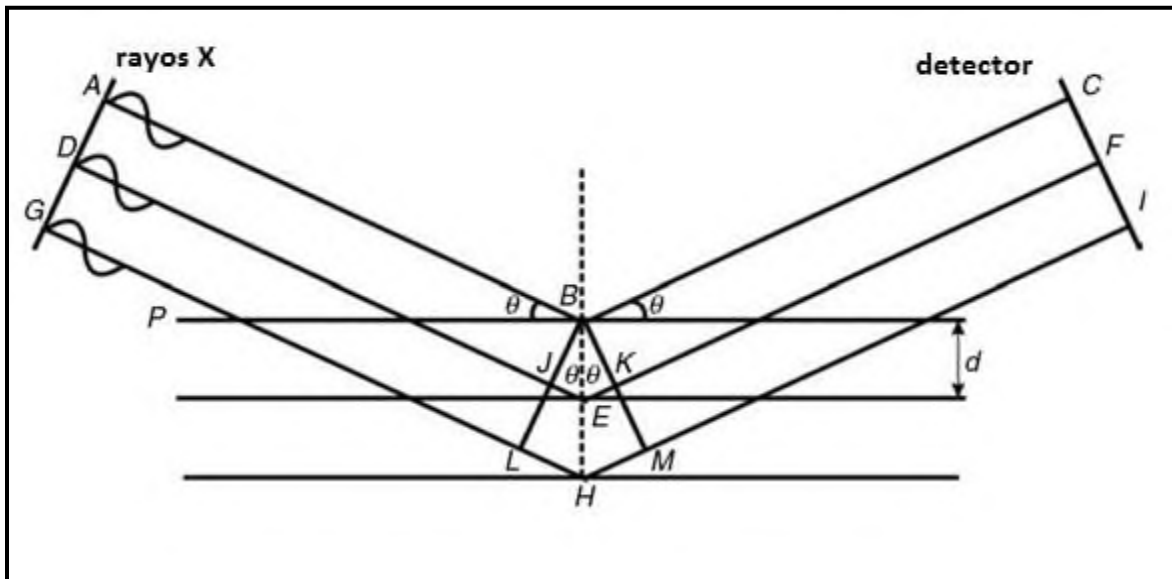


Figura 7.3. Ilustración de las reflexiones de Bragg para un conjunto de planos paralelos [3].



Figura 7.4. Equipo de Difracción de Rayos X D8 Advance BRUKER.

7.2 Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier

La espectroscopia infrarrojo es una de las técnicas analíticas más ampliamente utilizada por los científicos en nuestros días. Una de las grandes ventajas de este tipo de espectroscopia es que con la técnica de muestreo adecuada virtualmente cualquier muestra en cualquier estado puede ser estudiada; líquidos, soluciones, pastas, polvos, películas, fibras, gases y superficies.

El avance más significativo de la espectroscopia infrarrojo ha sido la introducción de los espectrómetros con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés). Este tipo de instrumento emplea un interferómetro que utiliza el proceso matemático de la

transformación de Fourier. Estos espectrómetros han mejorado dramáticamente la calidad del espectro de infrarrojo y han minimizado el tiempo requerido para obtener los datos [4].

La región infrarrojo del espectro se extiende entre la región del visible y la de las microondas y abarca aproximadamente desde 750 nm (0.75 μm) hasta 1000 μm . El espectro de infrarrojo se divide en tres regiones para el estudio de las diferentes clases de información molecular que se pueden obtener y para enfatizar las diferencias básicas entre los instrumentos adecuados a cada región (Tabla 7.1). Para caracterizar la radiación del infrarrojo se utilizan tanto las unidades correspondientes a la longitud de onda (μm) como las de número de onda (cm^{-1}) [4].

Tabla 7.1 Regiones del espectro de infrarrojo.

Región	Tipo de transición energética	λ (μm)	ν (cm^{-1})
Infrarrojo cercano	Armónicos	0.75-2.5	13,300-4,000
Infrarrojo medio	Vibraciones, Rotaciones	2.5-25	4,000-400
Infrarrojo lejano	Vibraciones, Rotaciones	25-1000	400-100

Debido a que la espectroscopía infrarrojo (IR) es una técnica que se basa en las vibraciones de los átomos de una molécula. Un espectro de infrarrojo se obtiene por el paso de esta radiación a través de una muestra, determinando así que fracción de la radiación incidente es absorbida a una energía particular. La energía a la cual un pico aparece en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de alguna molécula bajo estudio [4].

7.2.1 Absorciones de energía en infrarrojo

Para que una molécula muestre absorción en el infrarrojo su momento dipolar debe cambiar durante la vibración. Las interacciones de la radiación infrarroja con la materia se pueden entender en términos de los cambios en los dipolos moleculares asociados con las

vibraciones y las rotaciones. Los átomos en las moléculas también pueden desplazarse uno con respecto al otro, es decir las longitudes de enlace pueden variar e incluso los átomos pueden moverse fuera del plano. Para una molécula diatómica, solo un modo de vibración que corresponde al estiramiento y compresión del enlace es posible (un grado de libertad vibracional). Las moléculas poliatómicas que contienen muchos átomos (N) tendrán $3N$ grados de libertad. En la Figura 7.5 se muestran algunos ejemplos de los principales modos de vibración [5].

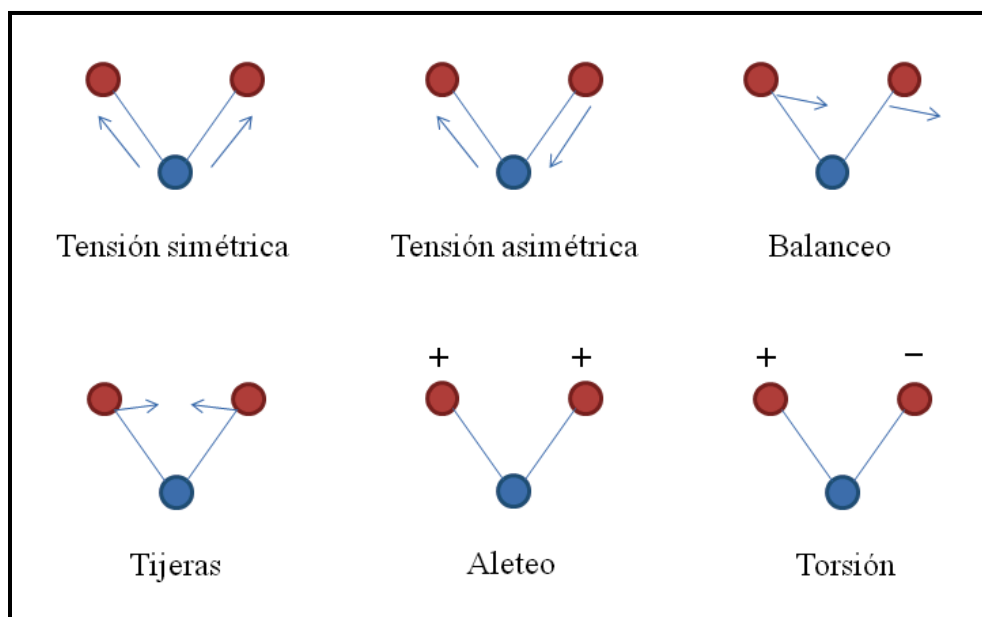


Figura 7.5 Principales modos de vibración [5].

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier se basa en la idea de la interferencia de la radiación entre dos haces para dar un interferograma. La última es una señal producida como una función del cambio de longitud de onda entre los dos haces. Los dos dominios de distancia y frecuencia son interconvertidos por el método matemático de transformada de Fourier. Los componentes básicos de un espectrofotómetro de FTIR se muestran esquemáticamente en la Figura 7.6. La radiación proviene de una fuente y pasa a través de un interferómetro a la muestra y después al detector. La amplificación de la señal en la cual las contribuciones de frecuencias más altas son eliminadas por un filtro y los datos son convertidos a una forma digital por un convertidor análogo-digital y transferidos a la computadora mediante transformación de Fourier [5].

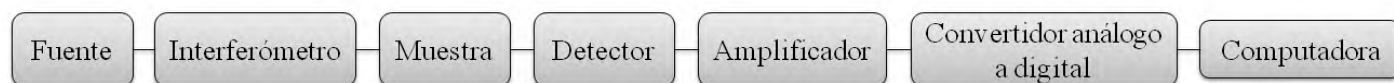


Figura 7.6. Componentes básicos de un espectrofotómetro de FTIR [5].



Figura 7.7 Espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier DYNASCAN. ESPECTRUM 100. PERKIN ELMER.

7.3 Análisis térmico

Los métodos de análisis térmico han sido desarrollados para el estudio de los cambios de calor que ocurren en una muestra durante el calentamiento. La unión internacional para la química pura y aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) define al análisis térmico como un grupo de técnicas en las cuales una propiedad física de una sustancia y/o su producto de reacción se miden como una función de la temperatura

mientras la sustancia es sometida a un programa de temperatura controlada [6]. Mediante análisis térmico se puede obtener información de propiedades estructurales tales como, cristalinidad, transiciones de fase, defectos, esfuerzo residual, entre otros. Así como de propiedades termodinámicas tales como: la capacidad calorífica, la entalpía o la entropía.

Estos métodos se usan a partir de las transformaciones físicas como el punto de fusión, temperatura de transición cristalina o de vaporización de la muestra o pueden ser transformaciones químicas como cambios de estado, cambios en el arreglo atómico y sistema cristalino, transiciones de fase por ejemplo entre las fases ferromagnética y paramagnética, transformaciones eutécticas, entre otras [7].

7.3.1. Análisis térmico diferencial (ATD)

En el caso del ATD la señal obtenida es proporcional a la diferencia de temperatura, establecida entre la muestra y una referencia inerte cuando ambas están sujetas al mismo programa de temperatura, Figura 7.8. Los subíndices “s” y “r” representan la muestra y la referencia respectivamente [7].

$$\Delta T = T_s - T_r$$

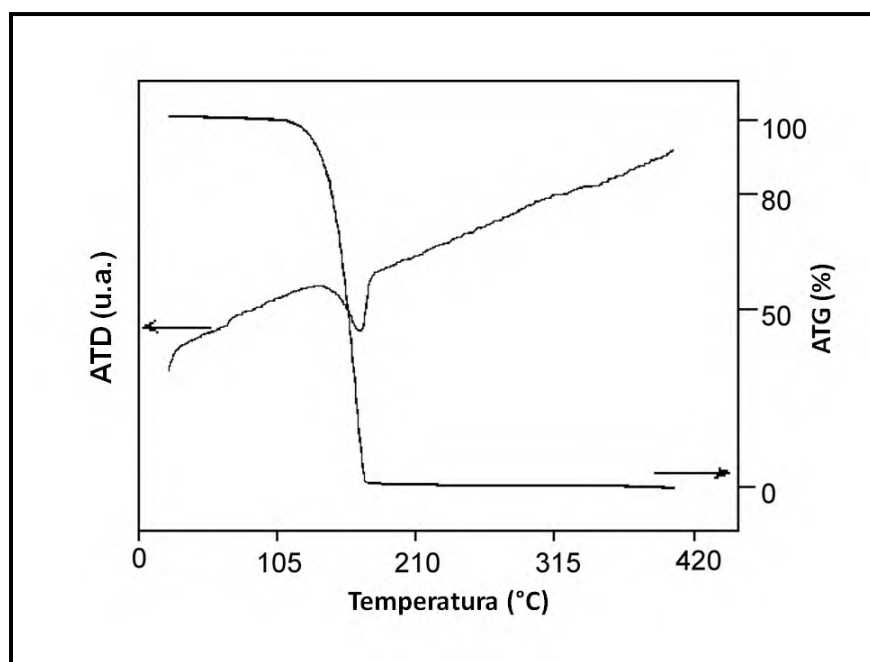


Figura 7.8 Ejemplo de curva de análisis térmico diferencial [7].

7.3.2. Análisis termogravimétrico (ATG)

Es una técnica experimental en la que el peso o estrictamente hablando la masa de una muestra es medida como una función de la temperatura o el tiempo. La muestra se calienta a una velocidad constante (medición dinámica) o a temperatura constante (medición isotérmica). La elección del programa de temperatura dependerá del tipo de información buscada en la muestra. Adicionalmente, la atmósfera usada en el análisis ATG juega un papel importante ya que pueden ocurrir cambios en la muestra debido a la atmósfera reductora, oxidante o inerte.

Los resultados de las mediciones de ATG son usualmente descritos como una curva de la masa o por ciento en masa graficada contra la temperatura o el tiempo. De acuerdo a la IUPAC, el análisis termogravimétrico es una técnica en la cual la masa de una sustancia y/o sus productos de reacción son medidos como una función de la temperatura mientras la sustancia es sometida a un programa de temperatura controlada [6].

Los cambios en la masa ocurren cuando la muestra pierde material en una o varias maneras, la forma más habitual es la pérdida de humedad o de moléculas de agua enlazadas en la red cristalina, otras van a depender de la atmósfera a la cual se someta la muestra, por ejemplo si es una atmósfera oxidante, se formarán óxidos volátiles preferentemente [8]

La Figura 7.9 muestra dos curvas, la primera es una curva característica de un análisis termogravimétrico (ATG) donde en el eje de las abscisas (x) se muestra el rango de temperatura al cual se sometió la muestra y en el eje de las ordenadas (y) el porcentaje en peso de la muestra. El análisis inicia con el 100% en peso de la muestra y debido a que se estudia el peso como una función de la temperatura, a determinadas temperaturas se tendrán pérdidas de peso lo que mostrará caídas en la recta y al final del análisis quedará el peso remanente de la muestra.

La segunda curva resulta de obtener la primera derivada de la curva ATG, se hace con el fin de tener las temperaturas a las cuales inicia la pérdida y la temperatura a la que se tiene la máxima pérdida de peso.

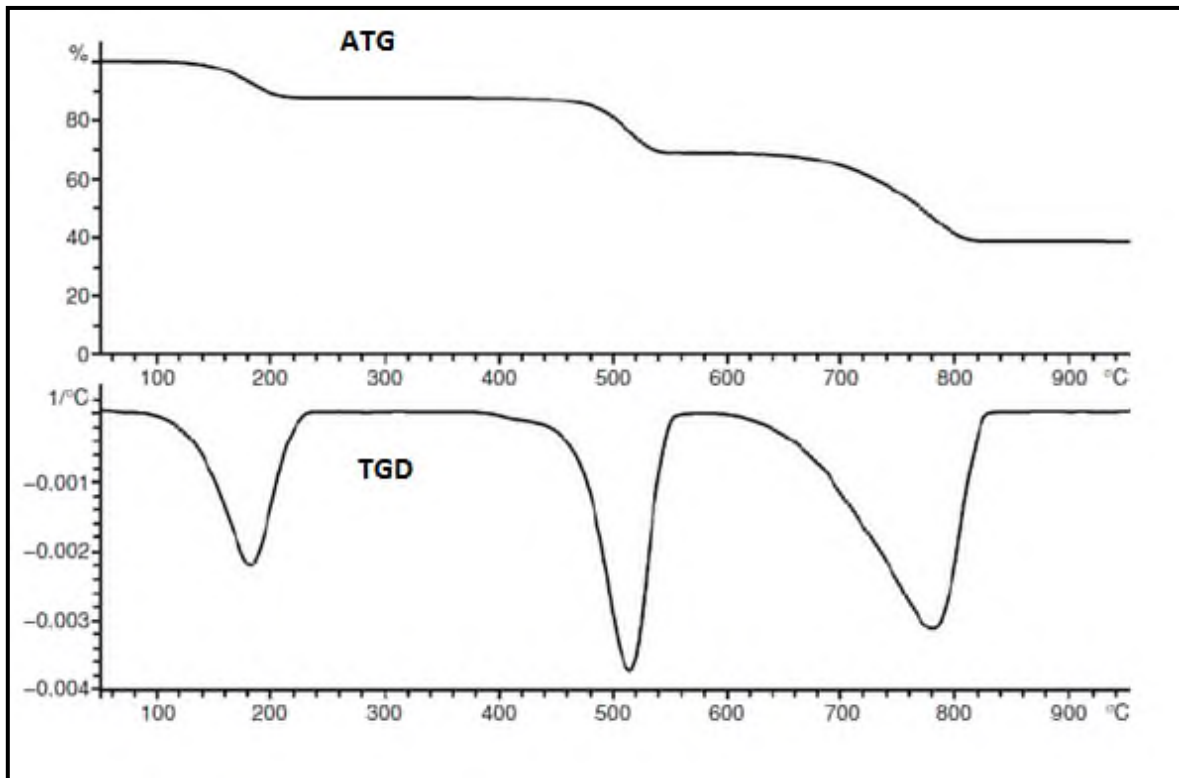


Figura 7.9. Gráfica ejemplo de ATG-TGD [8].

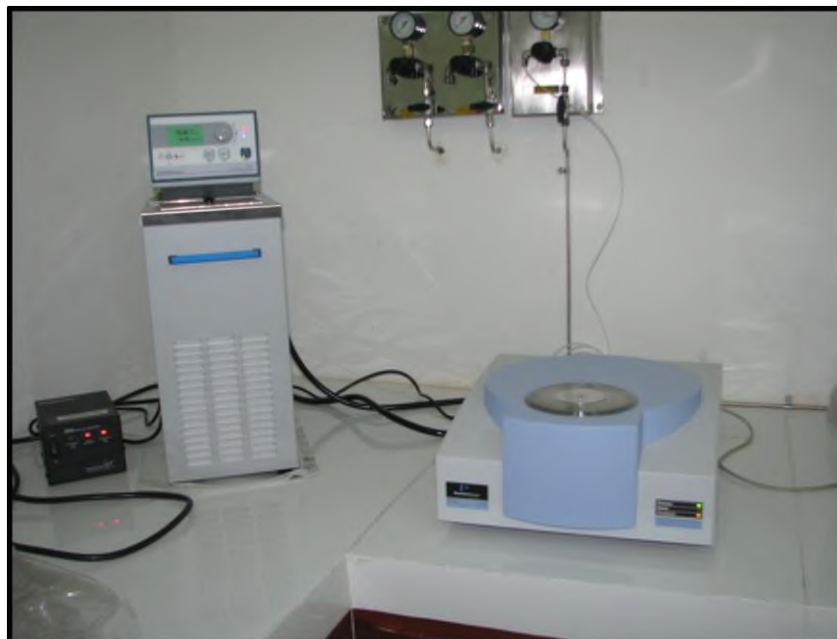


Figura 7.10. Equipo para análisis térmico simultáneo STA 6000 de Perkin-Elmer.

7.4 Bibliografía

- [1] R. Jenkins, R. Snyder. *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. John Wiley & Sons, Inc. Vol. 138. 1996.
- [2] E. Lifshin. *X-ray Characterization of Materials* WILEY-VCH.
- [3] A. Clearfield, J.H. Reibenspies, N. Bhuvanesh. *Principles and Applications of Powder Diffraction* WILEY. 2008.
- [4] P. R. Griffiths, J.A. de Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectrometry* 2nd Ed. Wiley- Interscience. 2007.
- [5] B. H. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals And Applications*. John Wiley & Sons, LTD. 2004.
- [6] International Union of Pure and Applied Chemistry. *Compendium of Chemical Terminology (Gold Book)*. 2012.
- [7] P. J. Haines. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. RSC. 2002.
- [8] P. Gabbott. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell Publishing. 2008.

CAPÍTULO 8

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados y Discusión

8.1 Síntesis de precursores

8.1.1. Caracterización de los reactivos

8.1.1.1 Cloruros de cobalto

Se caracterizó por difracción de rayos X el $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ antes de realizar la síntesis de los complejos diamina. Los patrones de difracción de rayos X del $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se muestran en la Figura 8.1:

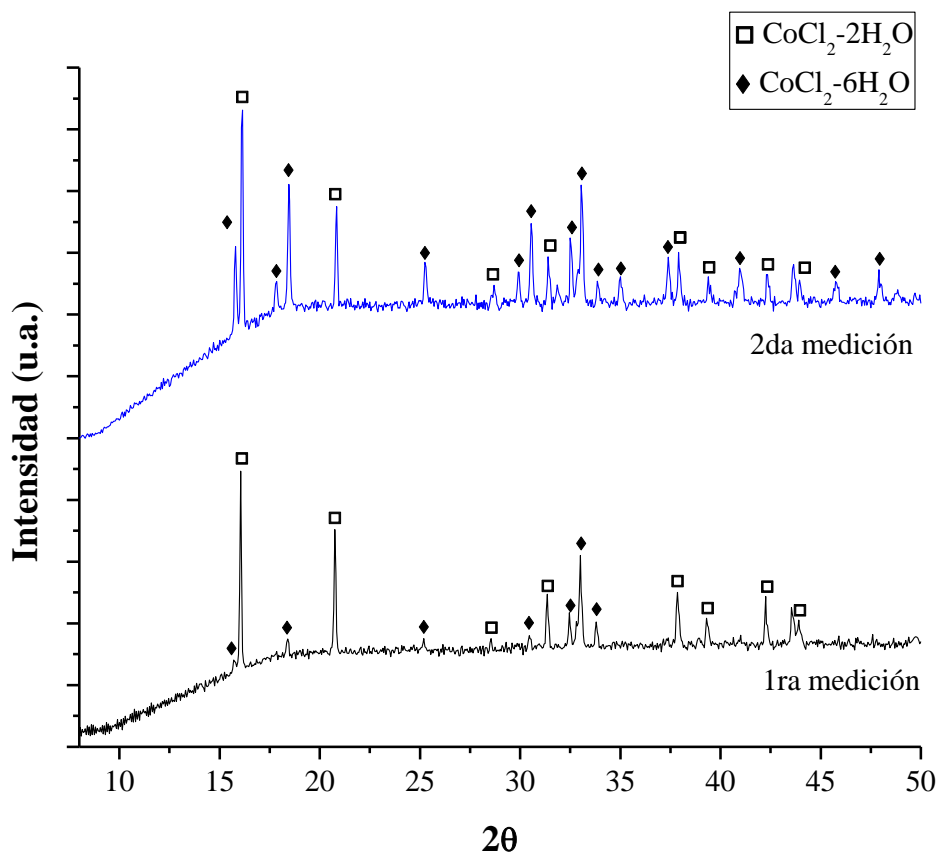


Figura 8.1 Patrones de difracción de rayos X de los cloruros de cobalto.

Debido a que el cloruro de cobalto es un compuesto altamente higroscópico se realizaron dos mediciones. La primera medición se hizo tomando el compuesto directamente del recipiente contenedor y la segunda medición se realizó dejando la muestra previamente 24 hrs en un desecador, Figura 8.1.

Los patrones de difracción de rayos X muestran la presencia de dos diferentes sistemas cristalinos para el CoCl_2 dependiendo del contenido de agua en su estructura $6\text{H}_2\text{O}$ o $2\text{H}_2\text{O}$. El primer sistema cristalino ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) es monoclinico centrado en la base, con parámetros de celda $a = 10.380$, $b = 7.048$, $c = 6.626$ y ángulos $\alpha = 90.000$, $\beta = 122.010$ y $\gamma = 90.000$ con grupo espacial $C2/m$ (12) y un número de ficha ICDD 80-1559. El segundo sistema cristalino ($\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es monoclinico centrado en la base, con parámetros de celda $a = 7.206$, $b = 8.497$, $c = 3.563$ y ángulos $\alpha = 90.000$, $\beta = 97.600$ y $\gamma = 90.000$ con grupo espacial $C2/m$ (12) y número de ficha ICDD 73-0311.

En ambos patrones de difracción se presenta una mezcla de fases cristalinas. Esto no representa un problema ya que durante la formación de los ligantes diamina, los cloruros de cobalto son disueltos previamente en agua, de esta forma se tienen a los átomos de cobalto en su forma iónica listos para formar un complejo ligante con los átomo de nitrógeno de las diaminas [1,2].

8.1.1.2 Cloruros de níquel

De la misma manera se caracterizó por difracción de rayos X el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Los patrones de difracción de rayos X para el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se muestran en la Figura 8.2. Los patrones de difracción de rayos X muestran la presencia de tres diferentes sistemas cristalinos para los cloruros de níquel debido que estos al igual que los cloruros de cobalto también son altamente higroscópicos. Los patrones de difracción para el primer sistema cristalino ($\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) corresponden a un sistema cristalino monoclinico centrado en el cuerpo, con parámetros de celda $a = 6.909$, $b = 6.885$, $c = 8.829$, $\alpha = 90.000$, $\beta = 92.246$ y $\gamma = 90.000$ con grupo espacial $I2/m$ (12) y número de ficha ICDD 72-0044. El segundo sistema cristalino ($\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) es monoclinico primitivo con parámetros de celda $a =$

6.006, $b = 9.338$, $c = 10.986$ y ángulos $\alpha = 90.000$, $\beta = 100.450$ y $\gamma = 90.000$ con grupo espacial P21/n (14) y número de ficha ICDD 89-6693 [3,4].

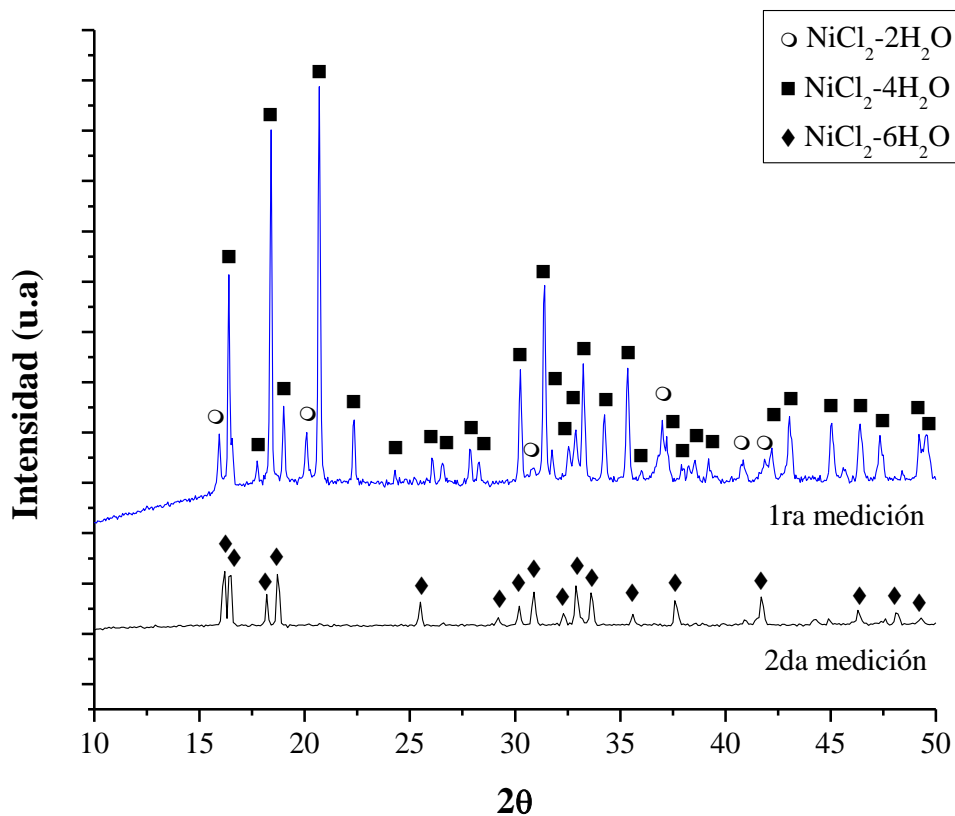


Figura 8.2 Patrones de Difracción de rayos X de los cloruros de níquel.

Así pues, el tercer sistema cristalino ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) es monoclinico centrado en la base con parámetros de celda $a = 10.200$, $b = 7.050$, $c = 6.500$ y ángulos $\alpha = 90.000$, $\beta = 122.530$ y $\gamma = 90.000$ con grupo espacial C2/m (12) y número de ficha ICDD 85-1474 [5].

8.1.1.3 Tetratiomolibdato de amonio

Se caracterizó el tetratiomolibdato de amonio ($\text{MoS}_4(\text{NH}_4)_2$) por difracción de rayos X, el patrón de difracción se muestra en la Figura 8.3.

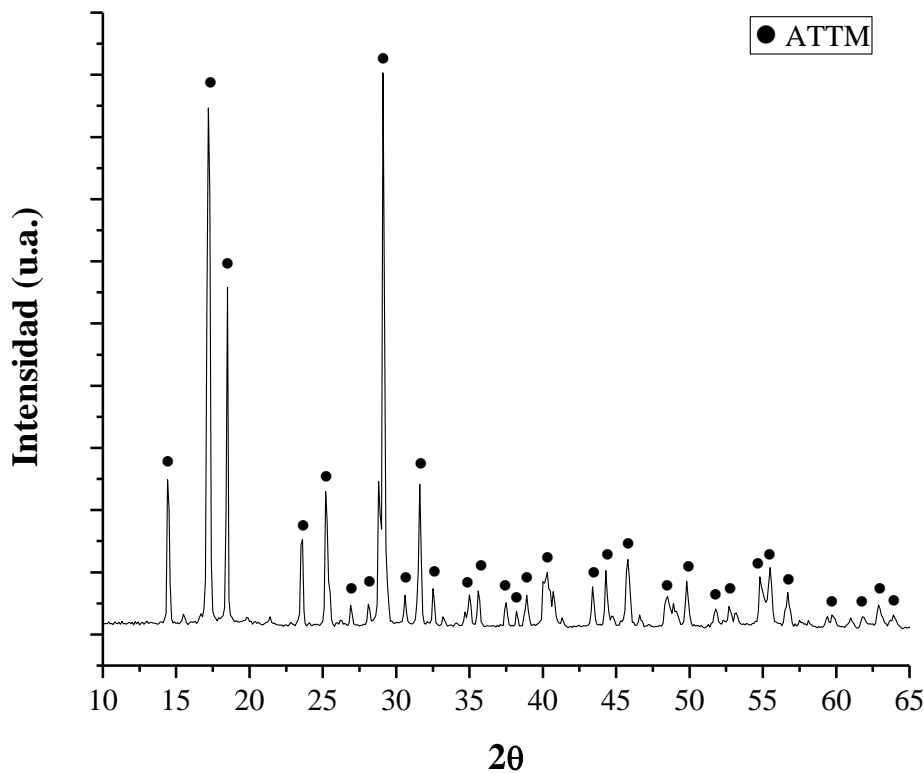


Figura 8.3 Patrones de difracción de rayos X del ATTM

El patrón de difracción de rayos X corresponde a un sistema cristalino ortorrómbico primitivo con parámetros de celda $a = 9.570$, $b = 6.990$, $c = 12.200$ y ángulos $\alpha = 90.000$, $\beta = 90.000$ y $\gamma = 90.000$ con grupo espacial $Pnma$ (62) y número de ficha ICDD 70-0347 [6].

8.1.2. Caracterización de precursores

8.1.2.1 Precursores de cobalto

Una vez mezclados el ligante con el metal de transición y el ATTM se obtuvieron los precursores. Después de filtrarlos y secarlos se eliminó el exceso de humedad mediante almacenaje por 24 hrs en un desecador. Una vez hecho esto, se colectaron los patrones de difracción de rayos X de cada uno de estos precursores, Figura 8.4.

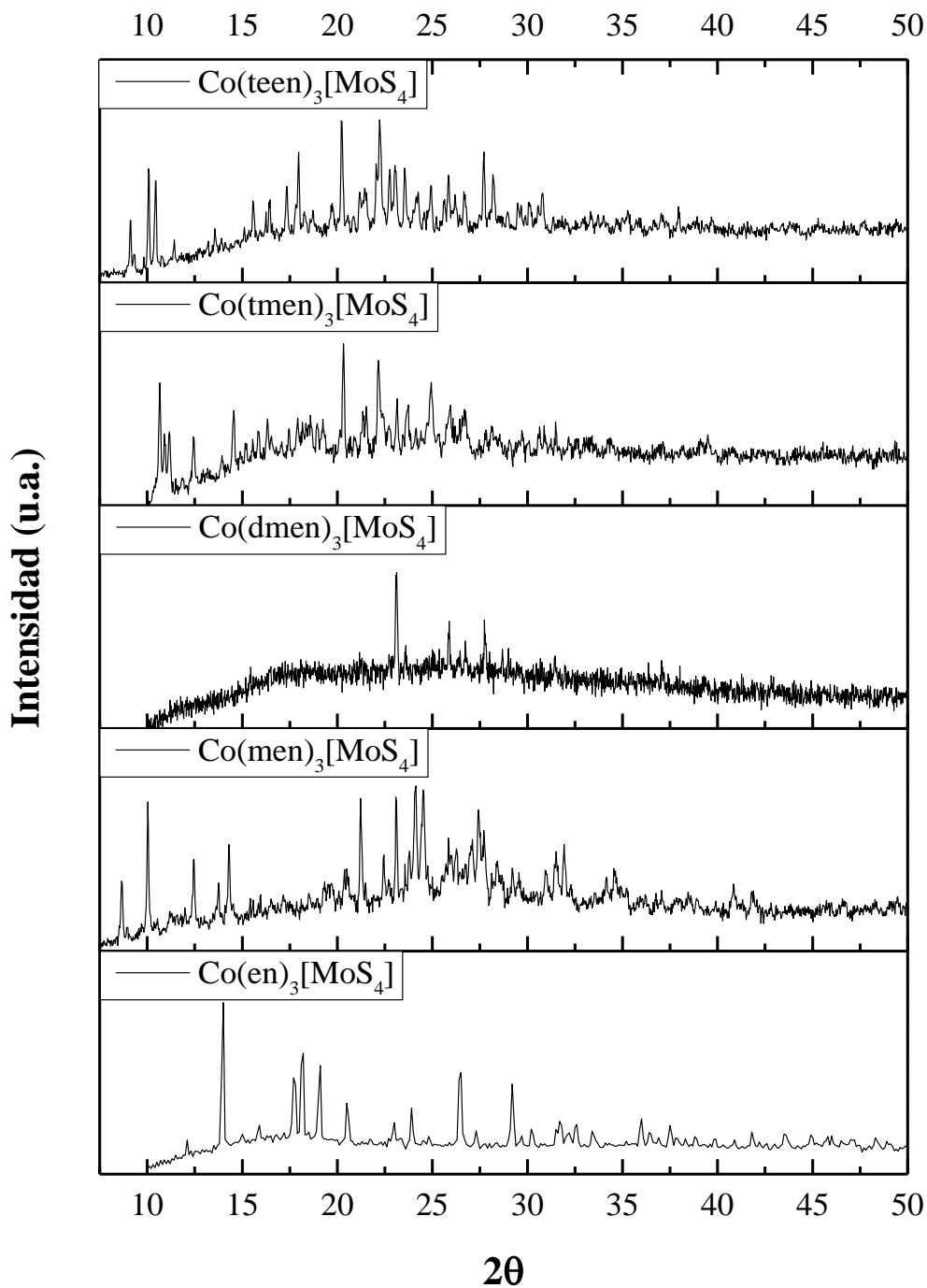


Figura 8.4 Patrones de difracción de rayos X de los precursores de cobalto.

Los diferentes precursores de cobalto muestran patrones de difracción de rayos X totalmente distintos indicando que cada precursor es estructuralmente diferente. Esto se debe a que la cantidad de carbono está en función del incremento del peso molecular de ligante diamina lo que favorece que nuestros compuestos a partir de $\text{Co}(\text{men})_3[\text{MoS}_4]$ hasta $\text{Co}(\text{teen})_3[\text{MoS}_4]$ sean menos cristalinos. No obstante, el $\text{Co}(\text{en})_3[\text{MoS}_4]$ presenta ligera cristalinidad.

Se buscaron sin éxito sistemas cristalinos isoestructurales en las bases ICDD (The International Centre for Diffraction Data) e ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) para poder indexar los patrones de difracción de rayos X de cada precursor. Sin embargo, en la base CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) existe reportado un compuesto con cobalto que presentan la misma fórmula química para el sistema $\text{Co}(\text{en})_3[\text{MoS}_4]$ con patrones de difracción de rayos X diferentes al que se sintetizó (Figura 8.5). Lo anterior significa que aunque nuestro compuesto y el reportado son similares químicamente, son diferentes estructuralmente; esta variación se puede deber a que la ruta de síntesis fue distinta.

Los datos cristalográficos para este compuesto se encuentran en la siguiente liga <http://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/Requestastructure/Pages/DataRequest.aspx>, con número de depósito CCDC 746408. Los patrones de difracción de rayos X para el compuesto $\text{Co}(\text{en})_3\text{MoS}_4$ (CCDC) se muestran en la Figura 8.5 y corresponden a un sistema cristalino primitivo ortorrómbico con parámetros de celda $a = 14.054$, $b = 14.856$, $c = 16.218$ y ángulos $\alpha = 90.000$, $\beta = 90.000$ y $\gamma = 90.000$ con grupo espacial Pcab (61) [7]. Aunque algunos picos de los patrones de difracción de rayos X de nuestro compuesto $\text{Co}(\text{en})_3[\text{MoS}_4]$ sintetizado corresponden a la fase primitiva ortorrómbica del compuesto registrado en la CCDC, existen señales sin poderse indexar lo que nos indica la presencia de otra fase cristalina sin poderse determinar al no existir registros en la bases cristalográficas ICSD y ICDD.

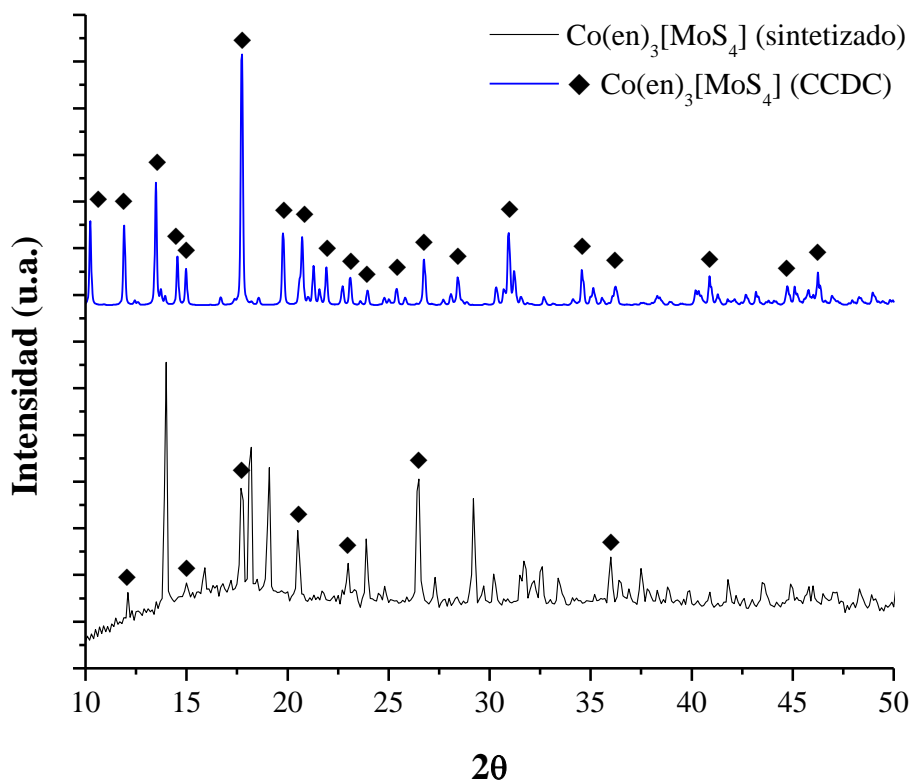


Figura 8.5 Patrones de difracción de rayos X de $\text{Co}(\text{en})_3\text{MoS}_4$ (sintetizado) y $\text{Co}(\text{en})_3\text{MoS}_4$ (CCDC) [7]

8.1.2.2 Precursores de níquel

De la misma manera que para los precursores de cobalto, los precursores de níquel recibieron el mismo tratamiento. Posteriormente, se colectaron los patrones de difracción de rayos X de cada uno (Figura 8.6). De manera contraria que para los precursores de cobalto, los diferentes precursores de níquel muestran patrones de difracción de rayos X similares entre ellos aunque presentan muy baja cristalinidad. No fue posible encontrar compuestos isoestructurales en la literatura o en las bases de datos ICSD e ICDD para poder indexar cada uno de los precursores. Sin embargo, en la base de datos CCDC se encontró registrado un compuesto con níquel que presenta dos diferentes fases cristalinas (α y β) con la misma fórmula química que nuestro precursor $\text{Ni}(\text{en})_3[\text{MoS}_4]$, pero que

estructuralmente son diferentes, los patrones de difracción de rayos X se muestran en la Figura 8.7.

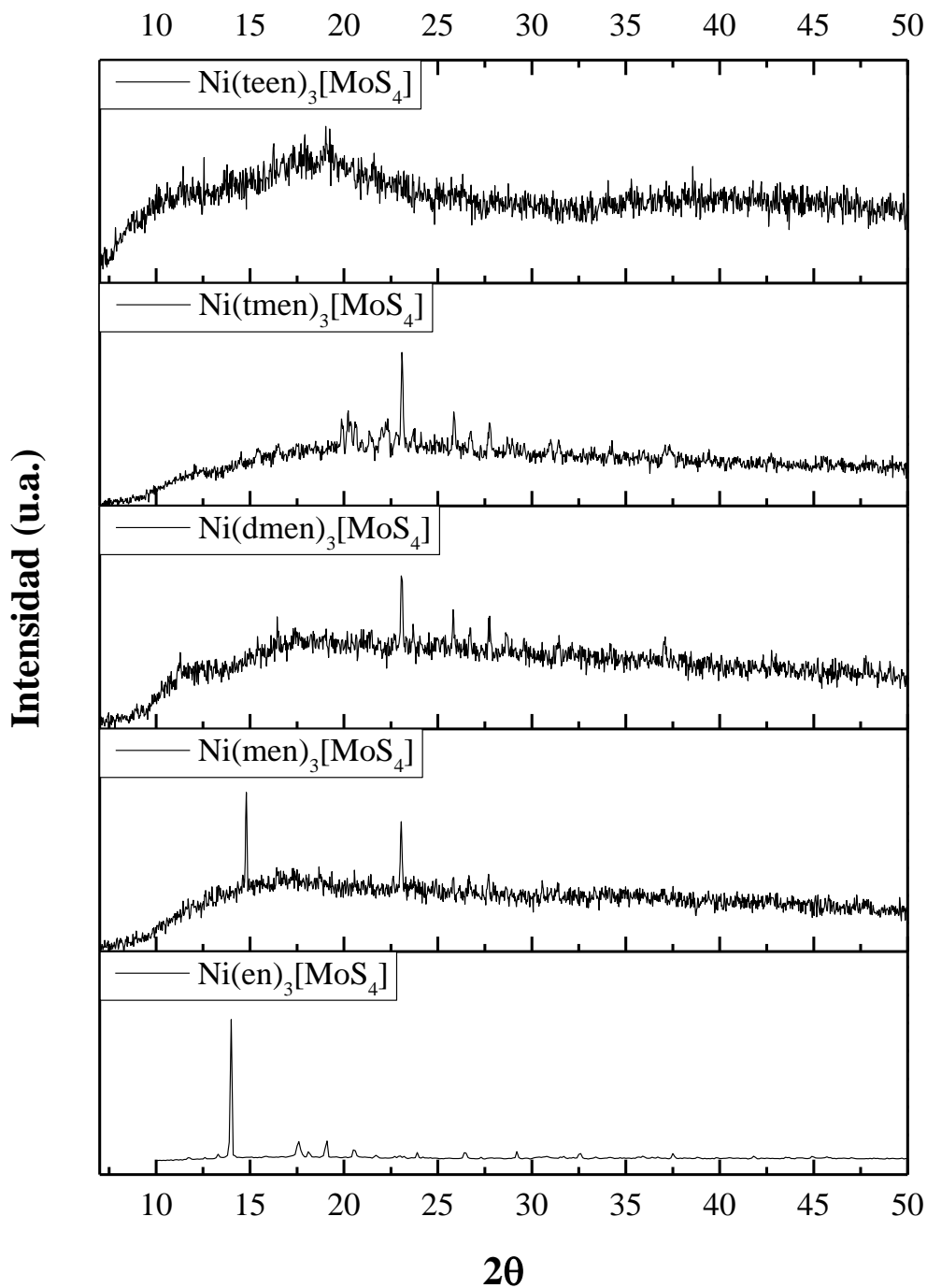


Figura 8.6 Patrones de difracción de rayos X de los precursores de níquel.

Los patrones de difracción de rayos X de las fases cristalinas α -Ni(en)₃MoS₄ y β -Ni(en)₃MoS₄ para el compuesto Ni(en)₃[MoS₄] encontrado en la base de datos CCDC se muestran en la Figura 8.7. Los datos cristalográficos para la fase cristalina α -Ni(en)₃MoS₄ (CCDC) con número de depósito 746406, corresponden a un sistema cristalino primitivo ortorrómbico con parámetros de celda $a = 15.916$, $b = 7.61$, $c = 14.093$ y ángulos $\alpha = 90.000$, $\beta = 90.000$ y $\gamma = 90.000$ y grupo espacial Pna21 (33). La fase cristalina β -Ni(en)₃[MoS₄] (CCDC) con número de depósito 746407, corresponden a un sistema cristalino primitivo ortorrómbico con parámetros de celda $a = 14.020$, $b = 14.821$, $c = 16.230$ y ángulos $\alpha = 90.000$, $\beta = 90.000$ y $\gamma = 90.000$ y grupo espacial Pcab (61) [7].

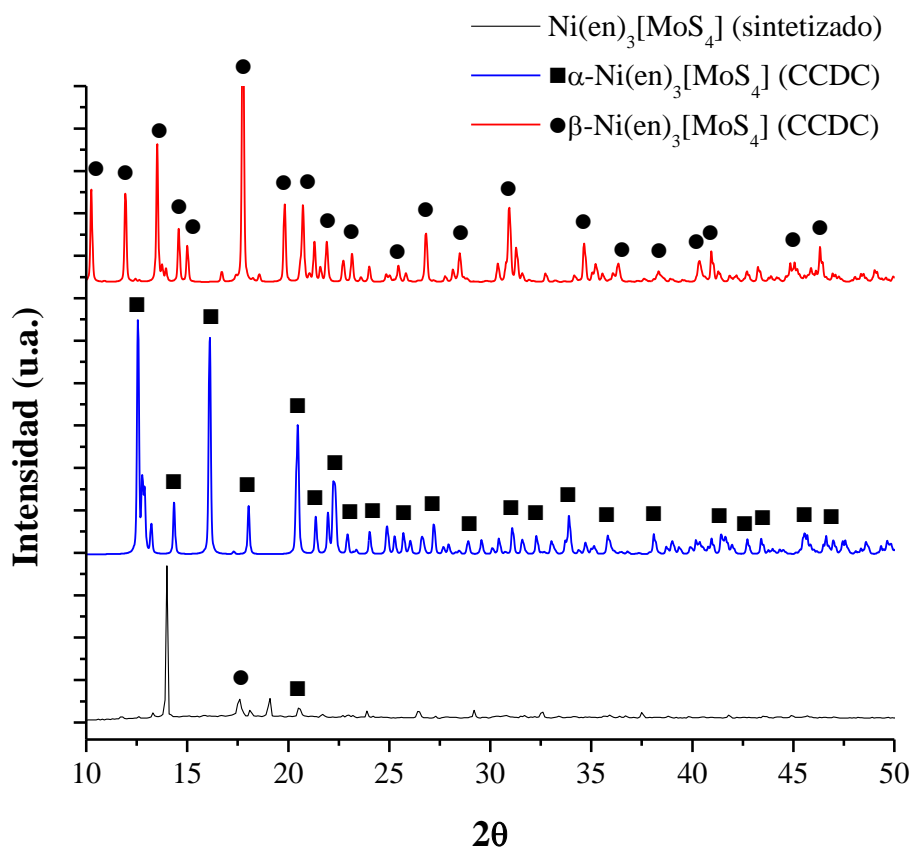


Figura 8.7 Patrones de difracción de rayos X de Ni(en)₃[MoS₄] (sintetizado), α -Ni(en)₃[MoS₄] y β -Ni(en)₃[MoS₄] (CCDC) [7]

Tanto los precursores de cobalto como de níquel tienen gran contenido de carbono. Por lo que parte del carbono presente en el sistema será eliminado como óxidos de carbono cuando los precursores sean sometidos a tratamiento térmico. De esta forma, se modificará la estructura cristalina de los sistemas con ambos metales de transición (Co y Ni).

8.1.3. Análisis térmico de precursores

En las Figuras 8.8 y 8.9 se muestra el análisis termogravimétrico para los precursores de las series de cobalto y níquel.

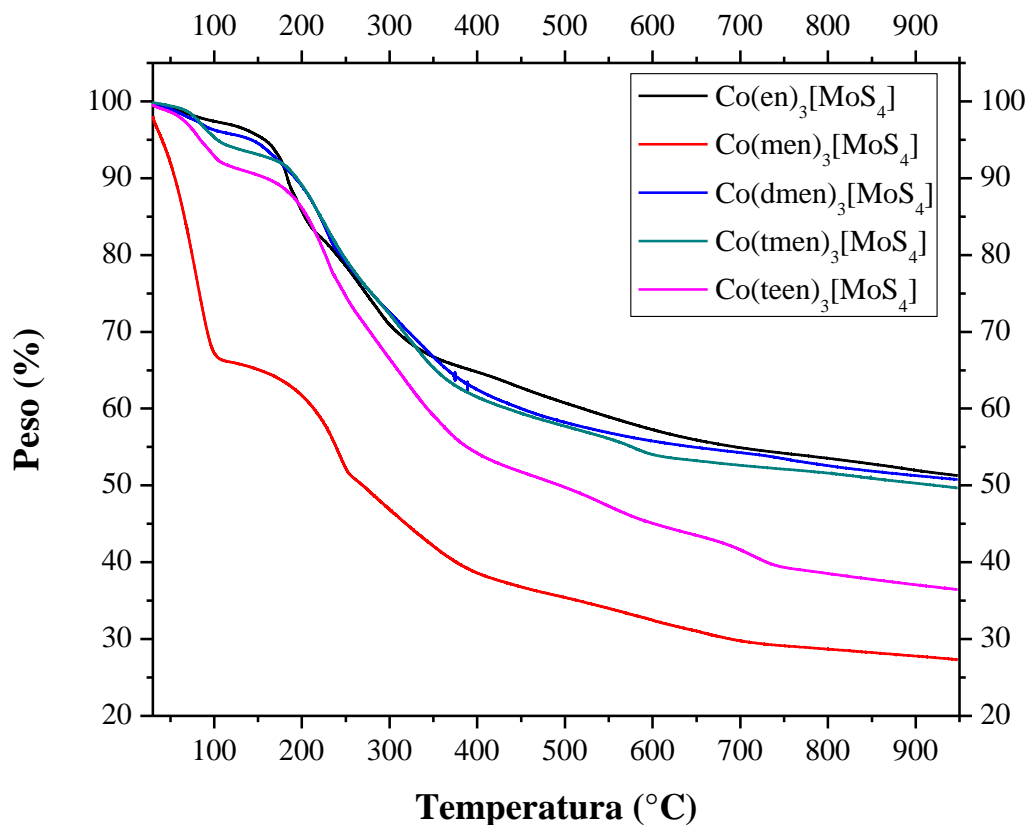


Figura 8.8 Análisis térmico para los precursores de cobalto.

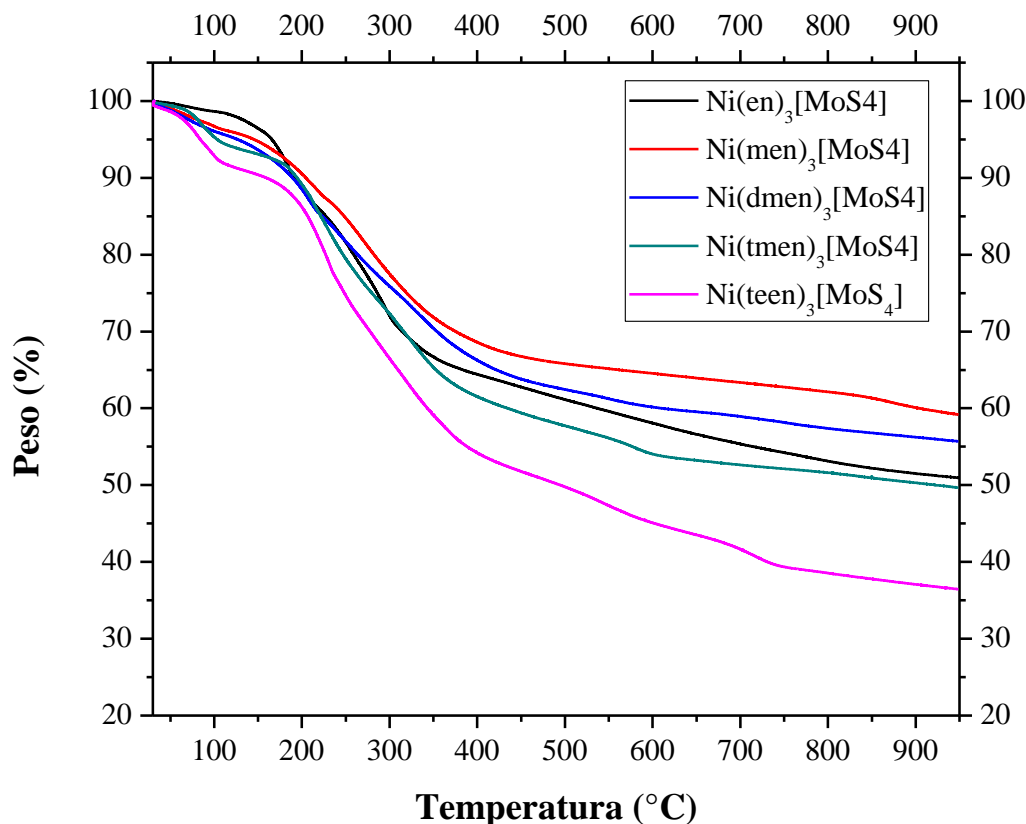


Figura 8.9 Análisis térmico para los precursores de níquel.

El análisis térmico se llevó a cabo en el intervalo de temperatura de 25-950°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min., aplicando un flujo de 20 mL/min de N₂ para tener una atmósfera inerte. Los valores de las pérdidas de peso para los precursores de cobalto y níquel se muestran en las Tablas 8.1 y 8.2.

Tabla 8.1 Pérdida de peso de los precursores de cobalto.

Precursor	Pérdida (% en peso)
Co(en) ₃ [MoS ₄]	-49.00
Co(men) ₃ [MoS ₄]	-73.00
Co(dmen) ₃ [MoS ₄]	-50.00
Co(tmen) ₃ [MoS ₄]	-51.00
Co(teen) ₃ [MoS ₄]	-64.00

Para la familia de precursores de cobalto (Tabla 8.1), el precursor con menor pérdida de peso fue $\text{Co(en)}_3[\text{MoS}_4]$, seguido de $\text{Co(dmen)}_3[\text{MoS}_4]$, $\text{Co(tmen)}_3[\text{MoS}_4]$ y $\text{Co(teen)}_3[\text{MoS}_4]$, respectivamente. Como se observa en la Tabla 8.1 la pérdida de peso está en función del tamaño del ligante utilizado en la síntesis del precursor. Sin embargo, para el precursor $\text{Co(men)}_3[\text{MoS}_4]$ la pérdida de peso fue de -73.00 %, esto debido a la ganancia de humedad durante la síntesis. A pesar mantener los precursores en un desecador antes de realizar el análisis térmico, esa ganancia de humedad se puede observar en la Figura 8.10 donde el $\text{Co(men)}_3[\text{MoS}_4]$ muestra una pérdida de -0.65% en peso de 25 a 100°C.

Para la serie de níquel (Tabla 8.2), el precursor que presentó la menor pérdida de peso fue el $\text{Ni(men)}_3[\text{MoS}_4]$ seguido de $\text{Ni(dmen)}_3[\text{MoS}_4]$, $\text{Ni(en)}_3[\text{MoS}_4]$, $\text{Ni(tmen)}_3[\text{MoS}_4]$, $\text{Ni(teen)}_3[\text{MoS}_4]$ respectivamente. Sin embargo, la pérdida de peso también está en función del tamaño del ligante utilizado, influyendo la ganancia de humedad obtenida durante la formación del precursor en la pérdida de peso total de cada precursor. Como se puede observar en las Figuras 8.10 y 8.11 siempre hay una pérdida de peso en el intervalo de temperatura de 25 a 100°C.

Tabla 8.2 Pérdida de peso de los precursores de níquel.

Precursor	Pérdida (% en peso)
$\text{Ni(en)}_3[\text{MoS}_4]$	-49.00
$\text{Ni(men)}_3[\text{MoS}_4]$	-41.00
$\text{Ni(dmen)}_3[\text{MoS}_4]$	-45.00
$\text{Ni(tmen)}_3[\text{MoS}_4]$	-51.00
$\text{Ni(teen)}_3[\text{MoS}_4]$	-64.00

Para conocer el comportamiento de la pérdida de peso en función de la temperatura para cada serie de precursores, se obtuvo la primera derivada (Figuras 8.10 y 8.12). En la Figura 8.10 se muestra el análisis termogravimétrico diferencial para la serie de cobalto, la figura se ha dividido en tres partes, indicando cada una con un color diferente. La primera

parte (color verde) comprende el intervalo de temperatura de 25-130°C en donde todos los precursores presentan una pérdida variable de peso alrededor de los 71°C. El precursor que presentó la mayor pérdida en este intervalo de temperatura fue el $\text{Co}(\text{men})_3[\text{MoS}_4]$ con un valor de alrededor del -0.65% en peso, los demás precursores tuvieron pérdidas de peso que fueron de -0.04 a -0.17% en peso. En el intervalo de temperatura de 150-400°C (color azul) los precursores tuvieron una pérdida de peso de -0.24 a -0.30% en las temperaturas de 212-240°C, excepto el precursor $\text{Co}(\text{en})_3[\text{MoS}_4]$ que tuvo una pérdida máxima de -0.40% en peso a los 183°C. El análisis termogravimétrico diferencial en el intervalo de temperatura de 400-800°C (color amarillo) se muestra de manera detallada en la Figura 8.11.

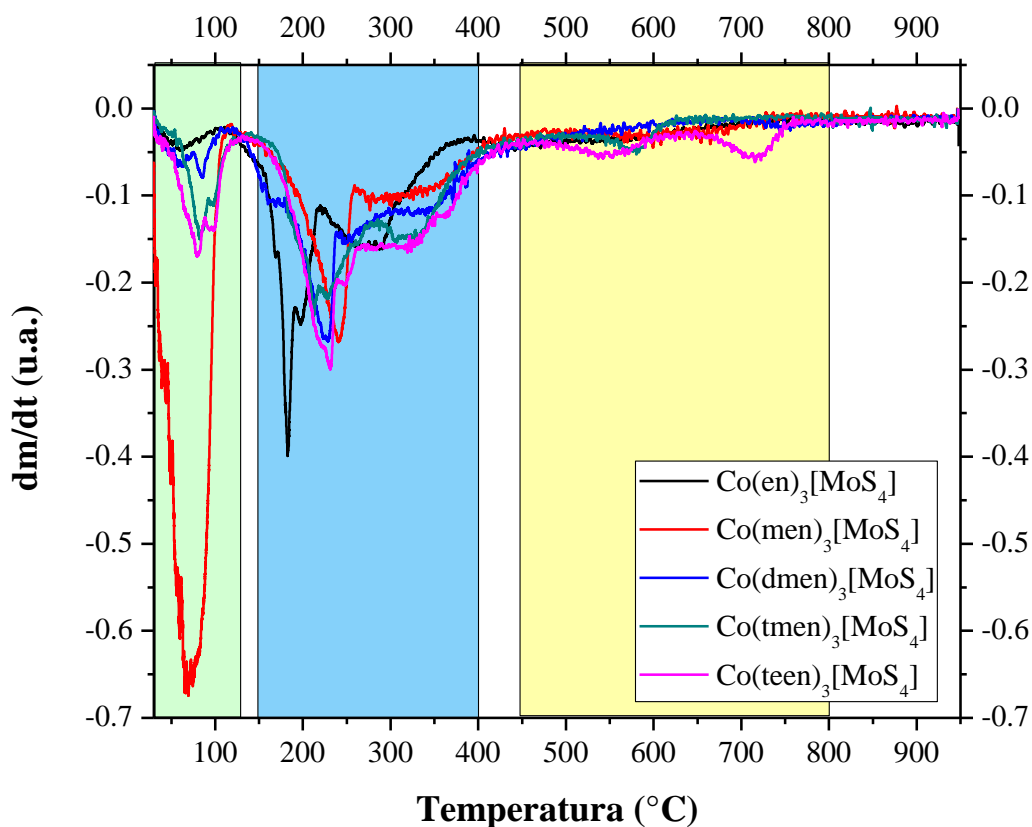


Figura 8.10 Análisis termogravimétrico diferencial para la serie de cobalto.

La Figura 8.11 corresponde a la última parte (color amarillo) que comprende el rango de temperatura de 400-800°C se muestra que solo el precursor $\text{Co}(\text{teen})_3[\text{MoS}_4]$ presenta dos picos a las temperaturas 540 y 715°C lo que muy probablemente indique una transición de fase cristalina, además cabe señalar que fue el precursor que se sintetizó con el ligante de mayor peso molecular.

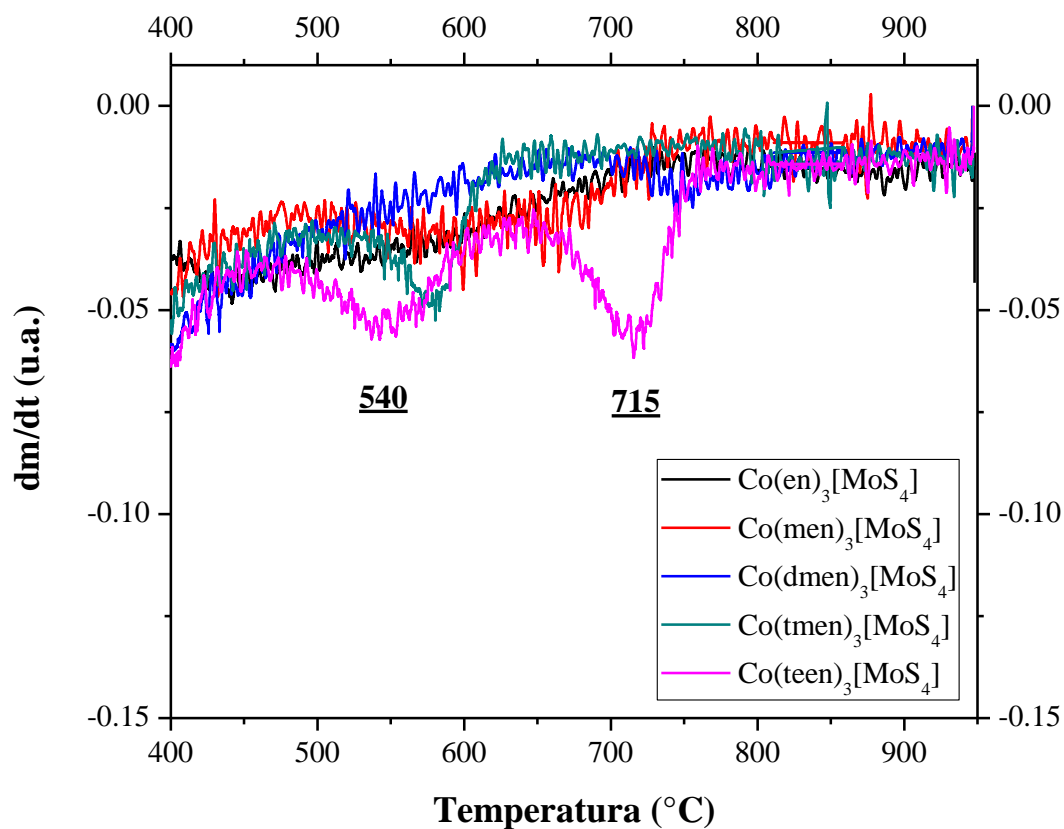


Figura 8.11 Análisis termogravimétrico diferencial en el intervalo de 400-950°C para la serie de cobalto.

En la Figura 8.12 se muestra el análisis termogravimétrico diferencial para la serie de níquel, al igual que para el caso del cobalto la figura se ha dividido en tres partes, indicando cada una con un color diferente. La primera parte (color verde) comprende el intervalo de temperatura de 25-130°C en donde todos los precursores presentan una pérdida

variable de -0.03 a -0.17% en peso alrededor de los 80°C . En el intervalo de temperatura de 150 - 400°C (color azul) los precursores tuvieron pérdidas de -0.13 a -0.30% en peso, siendo el precursor $\text{Ni}(\text{teen})_3[\text{MoS}_4]$ con mayor pérdida de peso de -0.3% a los 230°C , el $\text{Ni}(\text{en})_3[\text{MoS}_4]$ muestra tres bandas en este intervalo de temperatura, la primera banda indica una pérdida de -0.25% en peso a los 185°C , una segunda pérdida de -0.17% en peso a los 205°C y una tercera pérdida de -0.21% en peso ocurrió a los 295°C . El precursor $\text{Ni}(\text{men})_3[\text{MoS}_4]$ sufrió una pérdida de peso de -0.24% en peso a los 213°C . Finalmente los precursores $\text{Ni}(\text{men})_3[\text{MoS}_4]$ y $\text{Ni}(\text{dmen})_3[\text{MoS}_4]$ que fue de -0.1 a -0.15% en peso en el intervalo de temperatura de 150 - 400°C . El análisis termogravimétrico diferencial en el intervalo de temperatura de 400 - 800°C (color amarillo) se muestra de manera detallada en la Figura 8.13. Finalmente los precursores de cobalto y níquel tuvieron un comportamiento similar en el análisis termogravimétrico diferencial, mostrando una pérdida de peso directamente proporcional al tamaño del ligante.

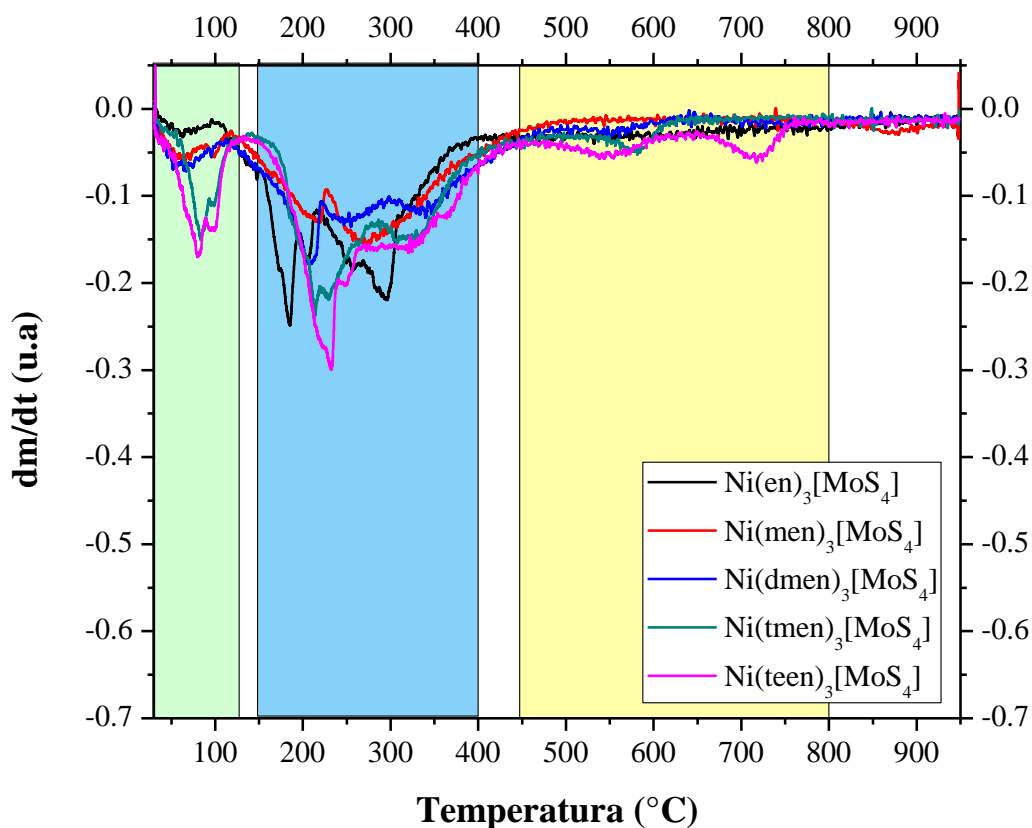


Figura 8.12 Análisis termogravimétrico diferencial para la serie de níquel.

La Figura 8.13 corresponde a la última parte (color amarillo) que comprende el rango de temperatura de 400-800°C muestra que solo el precursor $\text{Ni(teen)}_3[\text{MoS}_4]$ presenta dos picos en las temperaturas 540 y 717°C lo que muy probablemente también indique una transición de fase cristalina. Ya que ambos precursores $\text{Co(teen)}_3[\text{MoS}_4]$ y $\text{Ni(teen)}_3[\text{MoS}_4]$ han sido formados con el mismo ligante y las temperaturas a las que se muestran estas señales son las mismas, se puede concluir que estas dos bandas son características del ligante y no del metal de transición o del ion tetratiomolibdato.

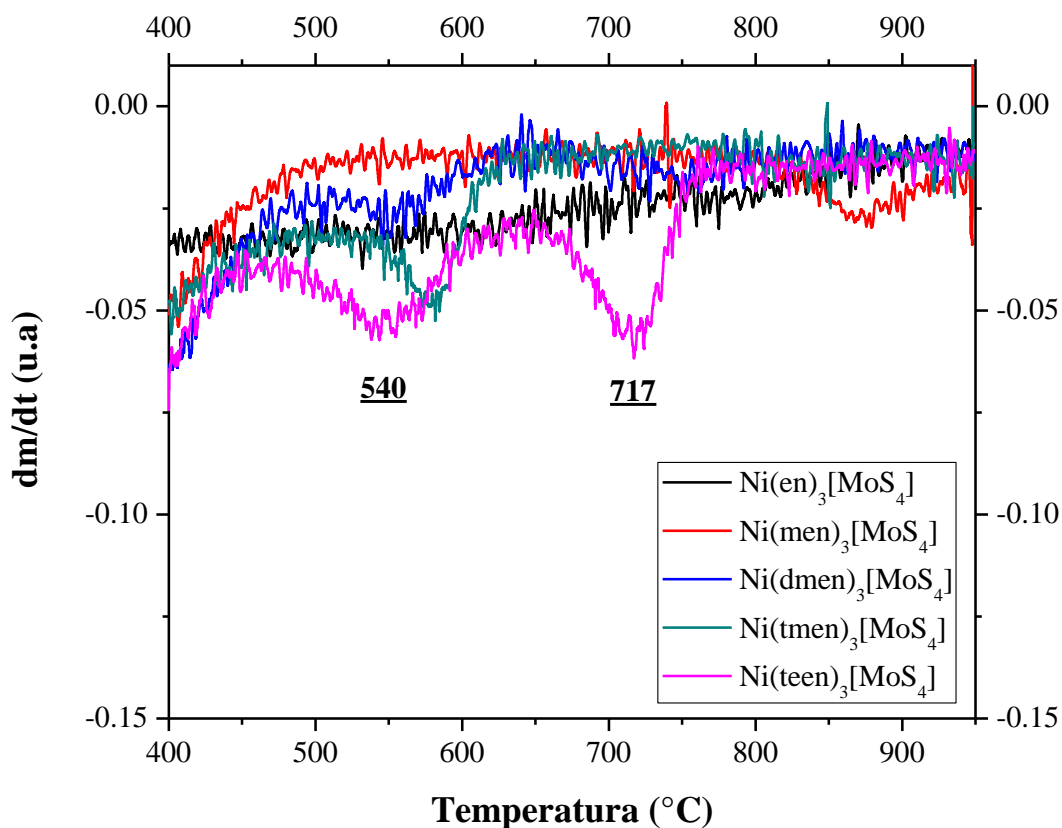


Figura 8.13 Análisis termogravimétrico diferencial en el intervalo de 400-950°C para la serie de níquel.

En la Figura 8.14 se muestra el análisis térmico diferencial para la serie de cobalto, donde el flujo de calor permaneció más o menos constante en el intervalo de temperatura de 25-400°C. Además, solo el precursor $\text{Co}(\text{men})_3[\text{MoS}_4]$ tiene un valor de 25 mW a los 71°C lo que corresponde con la pérdida de humedad del -0.67% en peso (Figura 8.10). Después de 400°C el flujo de calor aumentó hasta los 950°C para toda la familia de precursores.

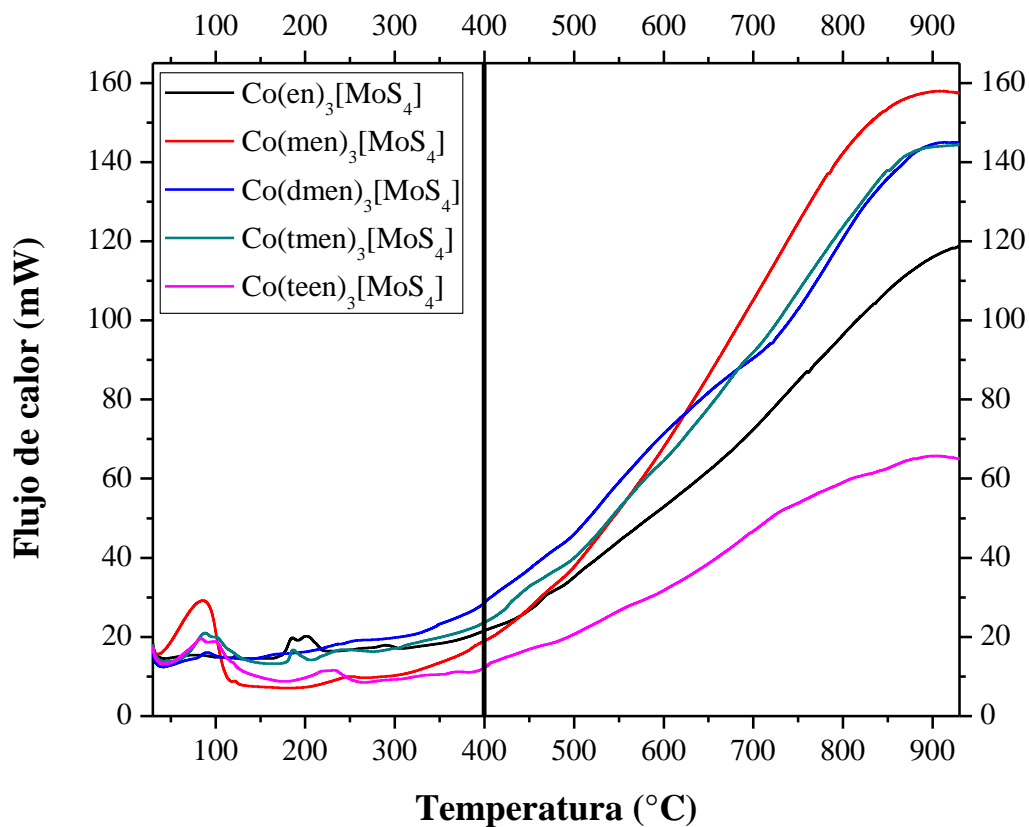


Figura 8.14 Análisis térmico diferencial de los precursores de la serie de cobalto.

En la Figura 8.15 se muestra el análisis térmico diferencial para la serie de níquel donde el flujo de calor permaneció constante en el intervalo de temperatura de 25-400°C. Después de los 400°C el flujo de calor aumentó hasta los 950°C. Para hacer un mayor análisis de los precursores de Co y Ni, hace falta conocer la estructura de cada precursor. Sin embargo no hay información al respecto en las bases cristalográficas ICDD e ICSD.

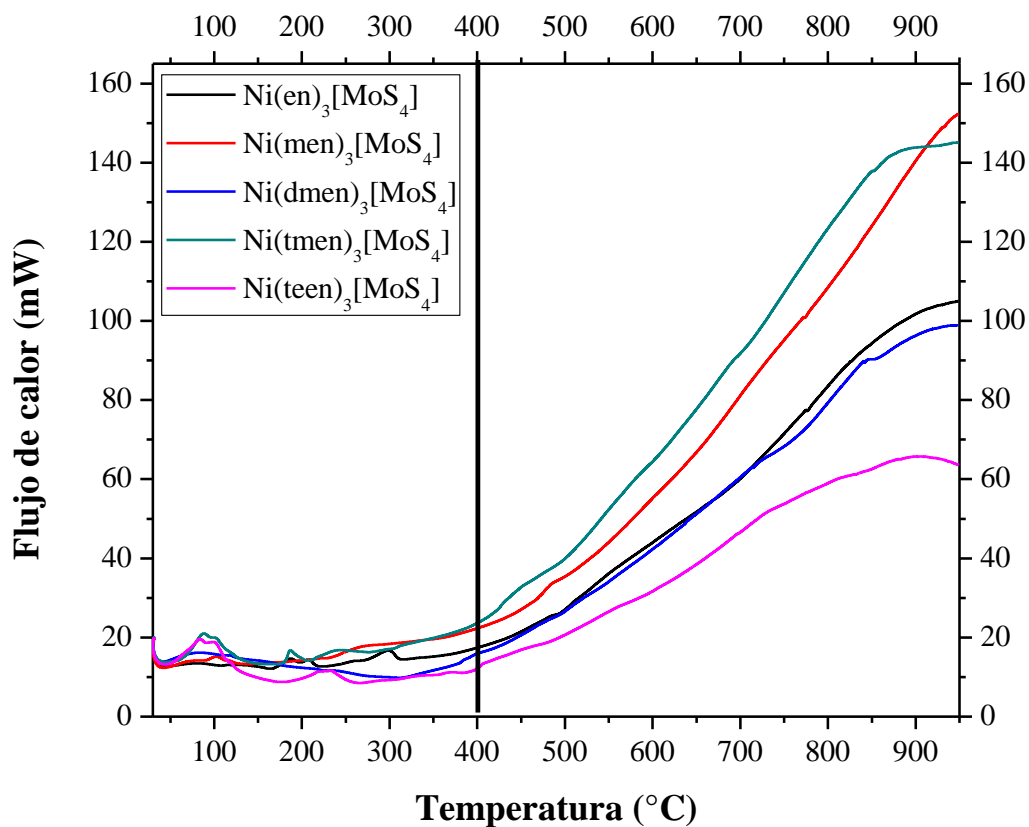


Figura 8.15 Análisis térmico diferencial de los precursores de la serie de níquel.

8.1.4 Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo para cada familia de precursores se muestran en las Figuras 8.16 y 8.17.

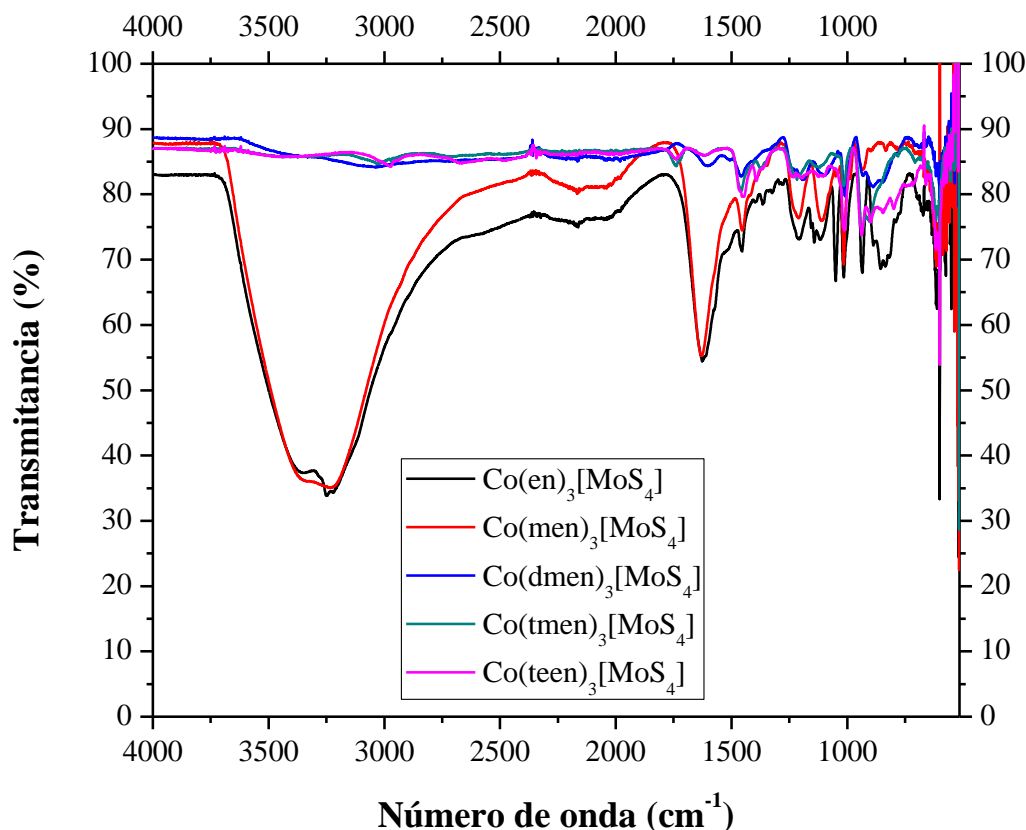


Figura 8.16 Espectro de infrarrojo de precursores de la serie de cobalto.

En la Figura 8.16 se muestra los números de onda de los diferentes modos de vibración de los grupos funcionales que conforman cada precursor, en especial los que corresponden a cada ligante ya que sus modos de vibración se encuentran en el infrarrojo medio, no así, los modos de vibración de los metales de transición (cobalto y níquel) que necesitan longitudes de onda más cortas y sus modos de vibración se encuentran en el infrarrojo lejano. Por lo tanto, a 3300 cm^{-1} se observa una señal para el modo vibración del radical OH, este radical proviene de la humedad adquirida durante la formación de cada precursor. Sin embargo, esta señal solo la presenta el precursor $\text{Co(men)}_3[\text{MoS}_4]$, lo que se confirma con el análisis térmico donde se muestra una gran pérdida de peso (-73% en peso)

antes de los 100°C. Para el precursor $\text{Co(en)}_3[\text{MoS}_4]$ aunque su señal es intensa también a 3300 cm^{-1} , el análisis térmico muestra que la pérdida de peso solo representa el -49.00% en peso, lo que puede estar relacionado más con el modo de vibración para el grupo $-\text{NH}_2$ que con la humedad, esto debido a que el ligante para este precursor es la etilendiamina, que presenta dos grupos amino no sustituidos, la presencia de una señal a 1615 cm^{-1} confirma la existencia de estos grupos $-\text{NH}_2$ y que presentan únicamente los precursores $\text{Co(en)}_3[\text{MoS}_4]$ y $\text{Co(men)}_3[\text{MoS}_4]$ que tienen los ligantes etilendiamina y N-metiletilendiamina y que tienen grupos amina no sustituidos en su estructura. Para el $\text{Co(dmen)}_3[\text{MoS}_4]$ hay una señal a 1615 cm^{-1} solo que es una señal débil y está relacionada con el modo de vibración del grupo $-\text{NH}$ perteneciente a una amina disustituida. Todos los precursores presentan señales a 1465 cm^{-1} que pertenecen al grupo CH_2 de las cadenas alifáticas y a 835 cm^{-1} que pertenece al modo de vibración de los grupos CH_3 [8].

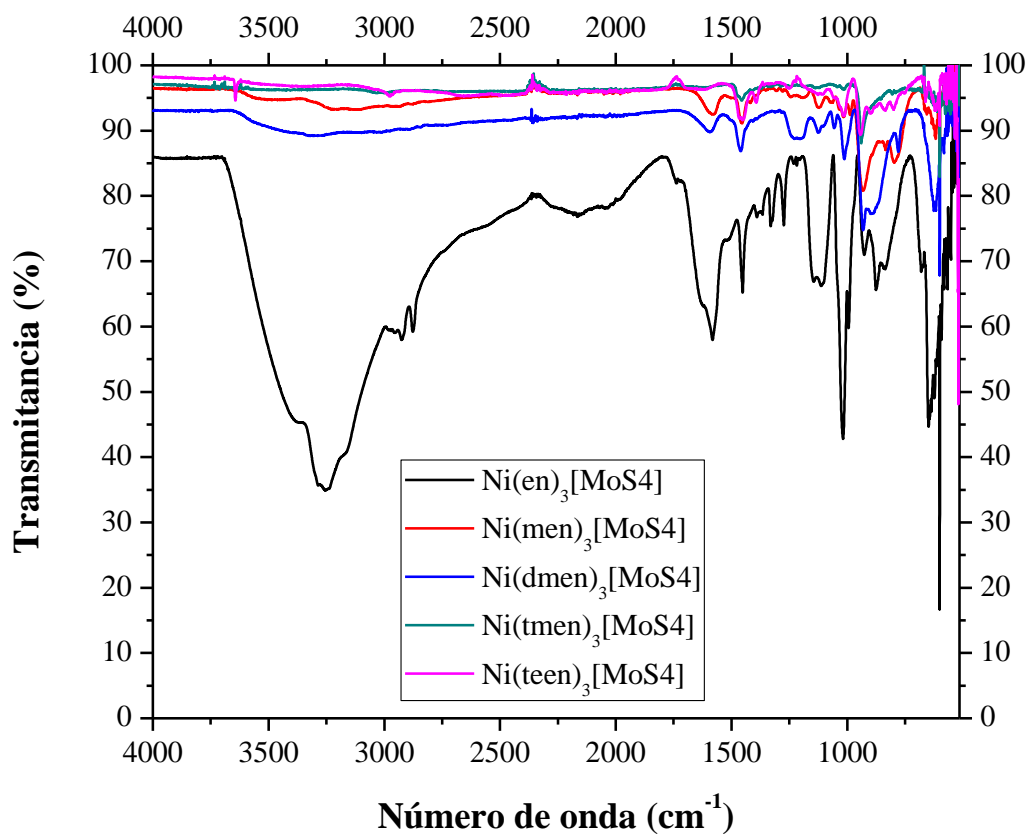


Figura 8.17 Espectro de infrarrojo de los precursores de la serie de níquel.

El espectro de infrarrojo para la familia de precursores de níquel se muestra en la Figura 8.17, y como en el caso de los precursores de la familia de cobalto, solo se observan los grupos funcionales de los ligantes, ya que los modos de vibración para el níquel se encuentran también en la región del infrarrojo lejano. Solo el precursor $\text{Ni(en)}_3[\text{MoS}_4]$ muestra una señal amplia a 3250 cm^{-1} que corresponde al grupo NH_2 del ligante etilendiamina. El precursor $\text{Ni(en)}_3[\text{MoS}_4]$ también presenta una pérdida del -49.00% en peso. Tanto los precursores de cobalto como los precursores de níquel tienen similitudes en sus espectros de infrarrojo, debido a la presencia de los mismos ligantes en cada serie.

8.2 Caracterización de catalizadores

Después de haber hecho la caracterización de los precursores, se procedió a descomponerlos térmicamente a 400°C por 3 hrs., con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en un flujo de $20\text{ mL}/\text{min}$ de N_2 para tener una atmosfera inerte. Una vez que se descompusieron todos los precursores se estabilizaron a 600°C por 1 hr., aplicando una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y manteniendo un flujo de $20\text{ mL}/\text{min}$ de N_2 . Después de la estabilización térmica se colectaron los patrones de difracción de cada serie de catalizadores. Los catalizadores se nombraron tomando en cuenta el símbolo del metal de transición más el ligante con el cual fueron sintetizados y la temperatura de estabilización de los mismos. Resultando en la siguiente representación de la nomenclatura: MTX-600 (MT = Co ó Ni; X = ligante; 600 = temperatura de estabilización).

8.2.1 Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X de la serie de cobalto se muestra en la Figura 8.18, donde la fase de interés (fase activa) pertenece a la fase primitiva hexagonal del MoS_2 . Sin embargo, como se puede observar en cada difractograma también hay presencia de Co_8S_9 que pertenece a una fase cubica no activa. El patrón para cada catalizador es distinto y no guarda relación con el resto de catalizadores de la misma familia, inclusive existen picos que no se lograron indexar. Esto indica que aunque se sintetizan los catalizadores con el mismo método de síntesis, cada ligante tiene una interacción diferente con el cobalto y el ATTM, por lo que al momento de descomponerse térmicamente se

obtienen productos diferentes, presentando escasa presencia de la fase primitiva hexagonal catalíticamente activa del MoS₂.

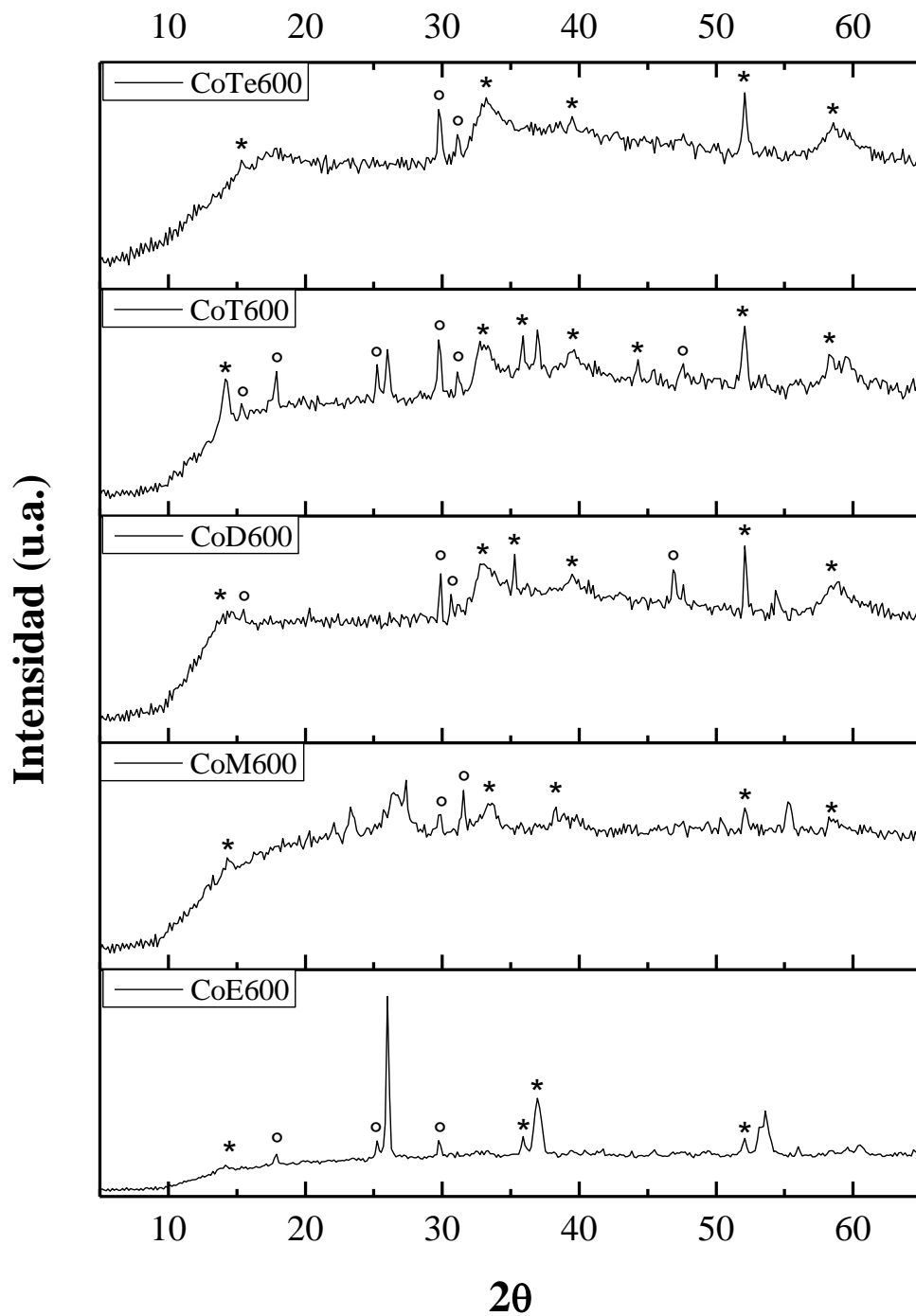


Figura 8.18 Patrón de difracción de rayos X de la serie de cobalto (*MoS₂ y °Co₈S₉).

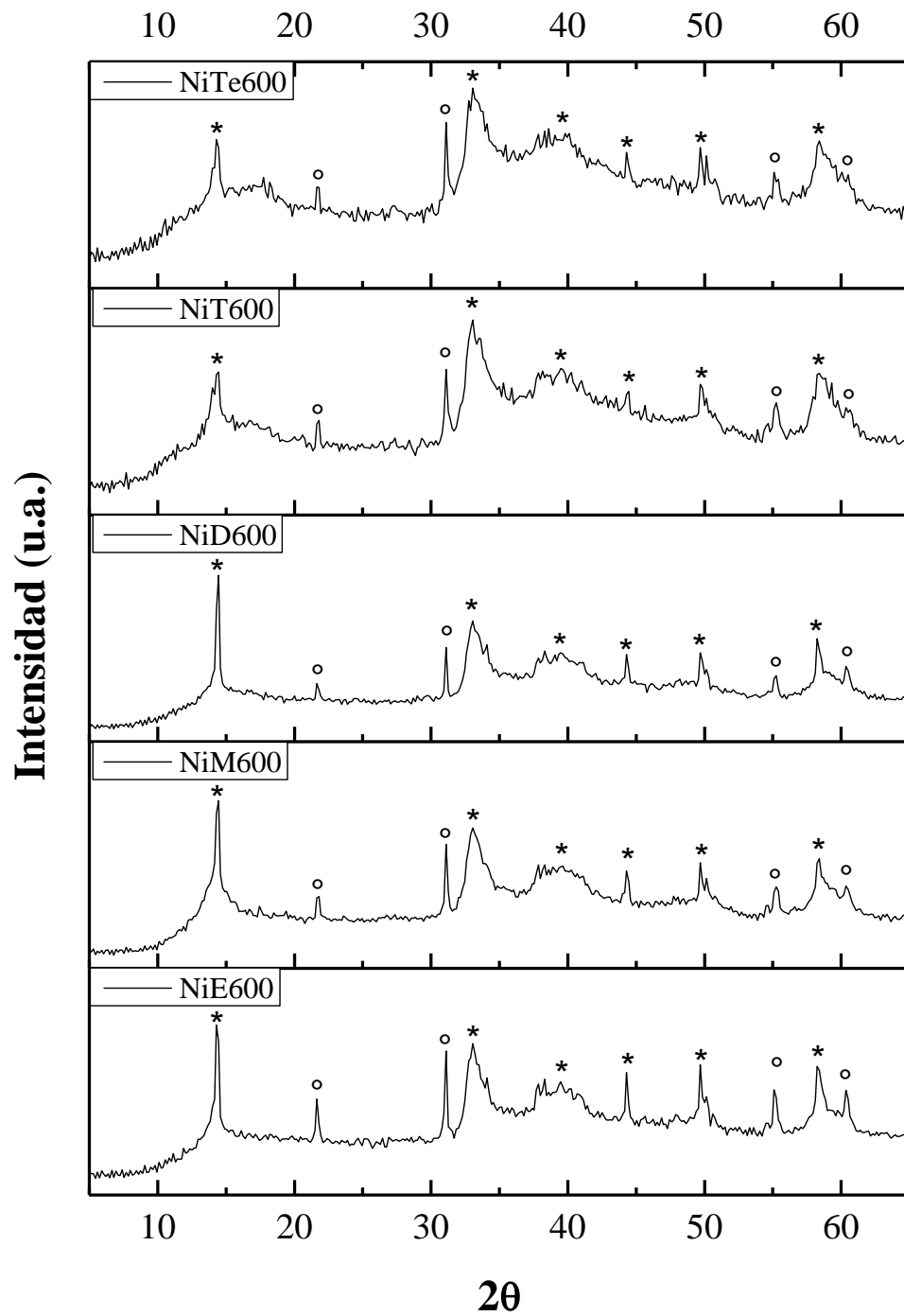


Figura 8.19 Patrón de difracción de rayos X de la serie de níquel (*MoS₂ y ^oNi₃S₂).

En la Figura 8.19 se muestran los patrones de difracción de rayos X de la serie de níquel, y que, a diferencia de la serie de cobalto, la serie de níquel tiene patrones de difracción que guardan mayor relación entre sí. Sin embargo, la serie de catalizadores de níquel presenta una mayor presencia de la fase primitiva hexagonal catalíticamente activa del MoS_2 , Adicionalmente, también hay presencia de la fase Ni_3S_2 que es una fase no activa. Es probable que esto se deba a que durante la síntesis de los catalizadores exista una mayor concentración de níquel, y que durante la aplicación de calor en la descomposición de cada precursor, termodinámicamente se favorezca la formación del Ni_3S_2 .

Cabe mencionar que una diferencia apreciable entre las dos series de catalizadores es que la serie de níquel tiene mayor presencia de la fase catalíticamente activa con respecto a la fase no activa, siendo el catalizador NiD-600 el que presenta mayor cantidad de la fase activa. Lo anterior se puede observar al comparar la intensidad de los picos que pertenecen al MoS_2 con respecto al Ni_3S_2 que son menos intensos, esta diferencia de intensidades está directamente relacionada con la concentración de cada una de las fases cristalinas. También, es probable que debido a las diferencias que existen en las energías de ionización del Co con respecto al Ni para cada uno de sus estados de oxidación, influya sobre la obtención de la fase primitiva hexagonal del MoS_2 .

El cobalto tiene la capacidad de formar más de un compuesto durante la descomposición térmica debido a las diferencias en sus radios iónicos para cada uno de sus estados de oxidación (0.74\AA para Co^{+2} y 0.63\AA para Co^{+3}) pero que presentan diferentes arreglos estructurales (fases cristalinas), obteniéndose arreglos estructurales completamente diferentes aun cuando esté utilizando el mismo estado de oxidación, y aunque el cobalto molecularmente sea más pesado (58.993 g mol^{-1}) con respecto al níquel (58.710 g mol^{-1}). El níquel tiene un número atómico mayor ($\text{Ni} = 28$) con respecto al cobalto ($\text{Co} = 27$) y radios iónicos para cada uno de sus estados de oxidación menores que el cobalto (0.72\AA para Ni^{+2} y 0.62\AA para Ni^{+3}) esto a pesar de que en la configuración electrónica del níquel exista un electrón más que en la de cobalto. Sin embargo estas mínimas diferencias hacen que el níquel energéticamente sea más estable.

Por lo anterior es importante optimizar el método de síntesis, siendo deseable la obtención de una sola fase cristalina (primitiva hexagonal del MoS_2) o disminuyendo en la medida de lo posible la presencia de las otras fases cristalinas que no son de interés catalítico. Por tanto, se seleccionó el sistema NiD-600 que fue el que mayor presencia de la fase primitiva hexagonal de MoS_2 presentó y proponer así dos nuevas rutas de síntesis.

Para poder realizar la optimización del método de síntesis para cada una de estas dos nuevas rutas sintéticas, primero se indexó cada una de las señales del catalizador NiD-600. El patrón de difracción de rayos X se muestra en la Figura 8.20.

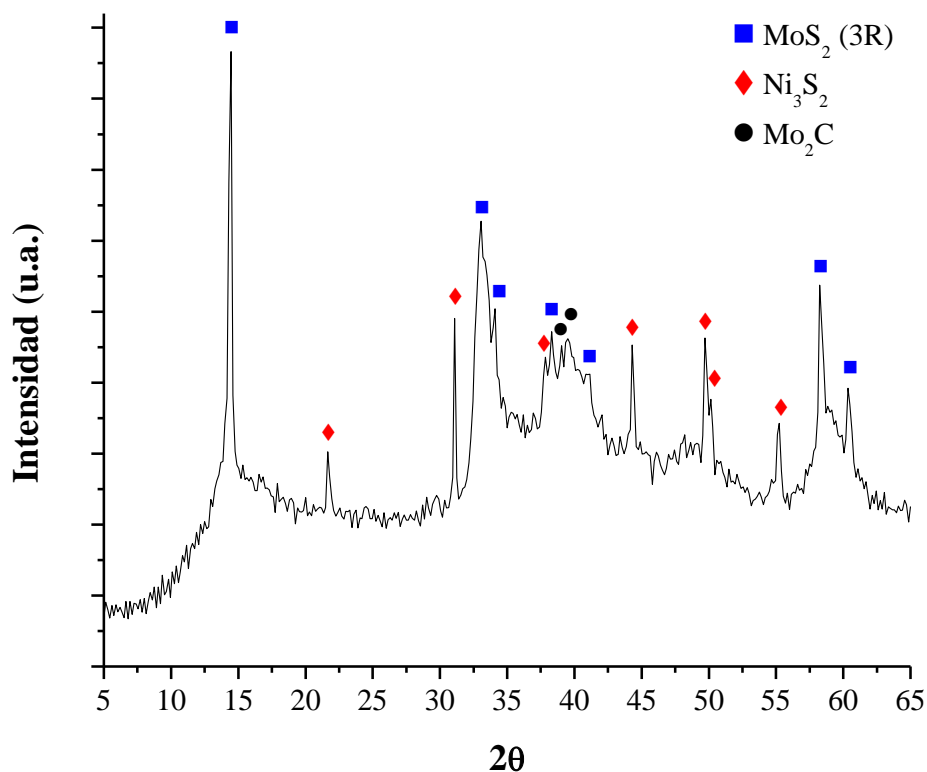


Figura 8.20 Patrón de difracción de rayos X del catalizador NiD-600

Después de indexar las reflexiones se observó que el MoS_2 (3R) tiene parámetros de celda $a = 3.163$, $b = 3.163$ y $c = 18.37$ y ángulos $\alpha = 90.00$, $\beta = 120.00$ y $\gamma = 90.00$ para un sistema cristalino primitivo romboédrico hexagonal con grupo espacial $R3m$ (160) esta información se encuentra en la base de datos de la ICDD 89-5112. La fase del Ni_3S_2 tiene

parámetros de celda $a = 4.072$, $b = 4.072$ y $c = 4.072$ y ángulos $\alpha = 89.46$, $\beta = 89.46$ y $\gamma = 89.46$ de sistema cristalino primitivo romboédrico romboedral y un grupo espacial R32 (155) y un número de ficha ICDD 73-0698. La fase del Mo_2C tiene parámetros de celda $a = 6.022$, $b = 4.725$ y $c = 5.195$ con ángulos $\alpha = 90.00$, $\beta = 90.00$ y $\gamma = 90.00$ que pertenecen a un sistema cristalino primitivo ortorrómbico y tienen grupo espacial Pca21 (29) y un número de ficha ICDD 77-0720.

8.3 Nuevas rutas sintéticas

Se propusieron dos rutas sintéticas tomando como referencia el catalizador NiD-600 a partir del cual se hicieron las optimizaciones de la síntesis, los nombres propuestos para cada ruta se presentan en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3 Nomenclatura de las nuevas rutas de síntesis propuestas

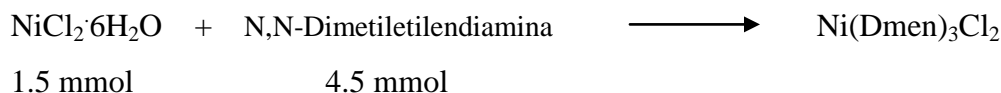
Ruta de síntesis	Catalizador
Ruta original	NiD-600
Ruta 1	NiD-900-1 ^a
Ruta 2	NiD-900-2 ^b

^a mayor contenido de ATTM en la síntesis; ^b menor contenido de Ni en la síntesis.

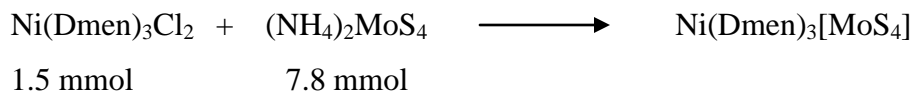
Las rutas de síntesis se establecieron de la siguiente manera:

Ruta 1

Formación del complejo diamina



Formación del precursor



Se realizaron los siguientes cálculos para la formación de los complejos diamina y precursores de la ruta 1.

Cloruro de níquel hexahidratado

$$\text{Peso} = 1.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{237.69 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.356 \text{ g}$$

N,N-Dimetiletilendiamina (dmen)

$$\text{Volumen} = 4.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{88.15 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{0.807 \text{ g}} \right) = 0.492 \text{ mL}$$

Ni(dmen)₃Cl₂

$$\text{Peso} = 1.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{394.05 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.591 \text{ g}$$

Tetratiomolibdato de amonio

$$\text{Peso} = 7.8 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{260.27 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 2.030 \text{ g}$$

Relación atómica

$$\text{Relación atómica} = \frac{1.5 \text{ mmol Ni}}{1.5 \text{ mmol Ni} + 7.8 \text{ mmol Mo}} = 0.16$$

Ruta 2

Formación del complejo diamina



Formación del precursor



Se realizaron los siguientes cálculos para la formación de los complejos diamina y precursores de la ruta 2.

Cloruro de níquel hexahidratado

$$\text{Peso} = 0.75 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{237.69 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.178 \text{ g}$$

N,N-Dimetelelendiamina (Dmen)

$$\text{Volumen} = 4.5 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{88.15 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{0.807 \text{ g}} \right) = 0.492 \text{ mL}$$

Ni(dmen)₃Cl₂

$$\text{Peso} = 0.75 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{394.05 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.295 \text{ g}$$

Tetramolibdato de amonio

$$\text{Peso} = 6.0 \text{ mmol} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left(\frac{260.27 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 1.562 \text{ g}$$

Relación atómica

$$\text{Relación atómica} = \frac{0.75 \text{ mmol Ni}}{0.75 \text{ mmol Ni} + 6.0 \text{ mmol Mo}} = 0.11$$

Los resultados de las cantidades utilizadas para la síntesis de las dos nuevas rutas se resumen en la Tabla 8.4

Tabla 8.4 Cantidades utilizadas en las nuevas rutas sintéticas

Ruta	NiCl ₂ ·6H ₂ O (g)	Dmen (mL)	ATTM (g)	R.A*
Ruta original	0.356	0.492	1.562	0.20
Ruta 1	0.356	0.492	2.030	0.16
Ruta 2	0.178	0.492	1.562	0.11

* Relación atómica

8.3.1 Caracterización de precursores

8.3.1.1 Análisis térmico

Después de haber formado los precursores, se trataron térmicamente de la misma manera que se trataron los precursores de la síntesis inicial. Para el tratamiento térmico se utilizó una velocidad de calentamiento de 5°C/min manteniendo un flujo de 20 mL/min de N₂ para mantener una atmósfera inerte. El análisis termogravimétrico muestra que el precursor de la ruta 1 se comportó de manera muy similar al precursor de Co(men)₃[MoS₄] ganando humedad durante la síntesis y teniendo una pérdida de peso del -63.00 % en peso,

este precursor se sintetizó con un exceso de ATTМ (2.030 g), este comportamiento quizá se deba a que el ATTМ sea la especie responsable de la higroscopicidad del precursor, esto a pesar de que los precursores se mantuvieron en un desecador por cuatro días antes del análisis. Los resultados del análisis termogravimétrico se muestran en la Figura 8.21.

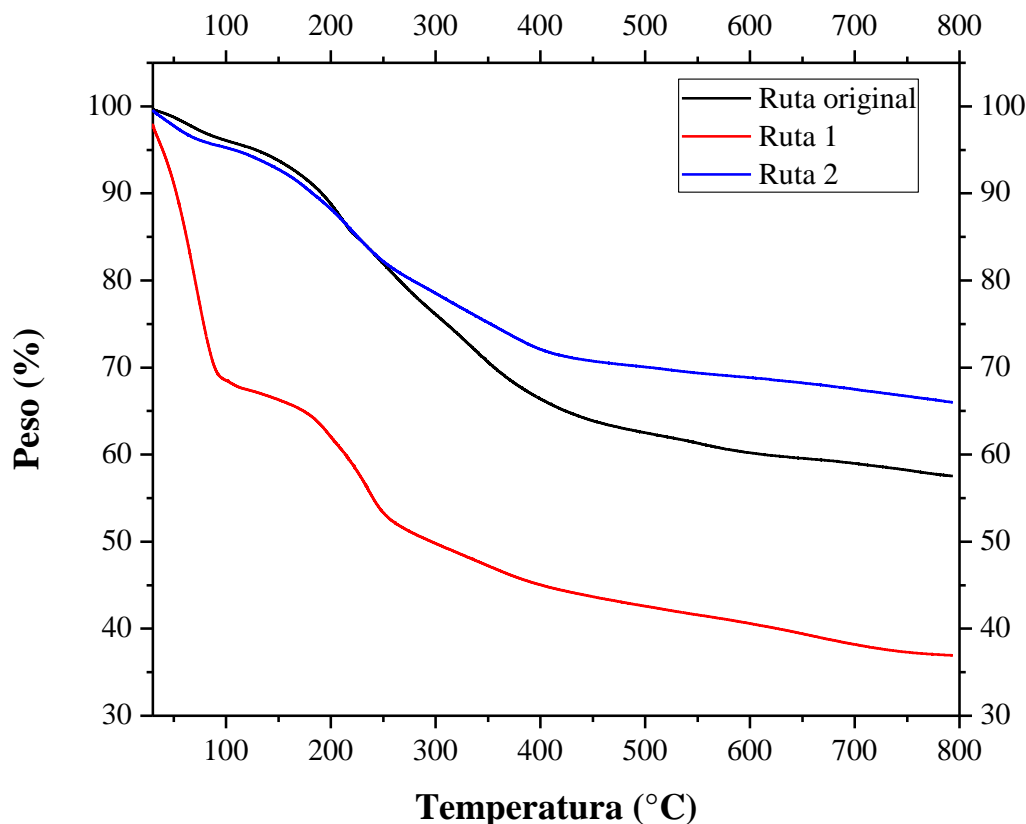


Figura 8.21 Análisis termogravimétrico de los precursores de las rutas 1 y 2.

Por otro lado, el precursor de la ruta 2 se comportó exactamente igual que el precursor obtenido en la síntesis inicial. El análisis termogravimétrico muestra que el precursor de la ruta 2 perdió un -34.00 % en peso, para la síntesis de este precursor solo se utilizó la misma cantidad de ATTМ que para los otros precursores (1.562 g) variando la únicamente la cantidad del níquel, agregando solo la mitad (1.78 g) de la cantidad de cloruro de níquel utilizado en la síntesis inicial. Por lo que se puede observar, el

comportamiento de los precursores en el análisis térmico es sensible a cambios estequiométricos durante la síntesis. Los resultados de las pérdidas de peso para ambos precursores se muestran en la Tabla 8.5.

Tabla 8.5 Pérdidas de peso de precursores de las rutas 1 y 2.

Precursor	Pérdida (% en peso)
Ruta original	-45.00
Ruta 1	-63.00
Ruta 2	-34.00

El análisis termogravimétrico diferencial se muestra en la Figura 8.22. Donde se observa la pérdida de peso de cada precursor en función de la diferencia de temperatura. Así como en la síntesis inicial de precursores, se pueden observar las tres diferentes zonas de actividad que han sido marcadas con un color diferente. En la primera zona (color verde) que comprende un rango de temperatura de 25-125°C se muestra la pérdida de peso relacionada con la humedad remanente producto de la síntesis. Para el precursor de la ruta 1 la pérdida máxima de peso para este intervalo de temperatura se alcanzó a los 65°C produciendo en el precursor una pérdida de -0.7 % en peso. Para la ruta 2 la pérdida máxima fue a los 50°C produciendo en el precursor una pérdida de -0.1% en peso. En el intervalo de temperatura de 150-430°C (color azul) el precursor de la ruta 1 muestra un pérdida de -0.22 % en peso a los 235°C, el pico desciende formando una meseta hasta los 400°C. Para el caso del precursor de la ruta 2, se muestra una pérdida de -0.14 % en peso a los 219°C formando una ligera meseta hasta los 400°C. En el intervalo de temperatura de 500-750°C no se observan los picos característicos a 540°C y 717°C como lo mostraron los precursores formados con el N,N,N',N'-Tetraetilendiamina como ligante diamina.

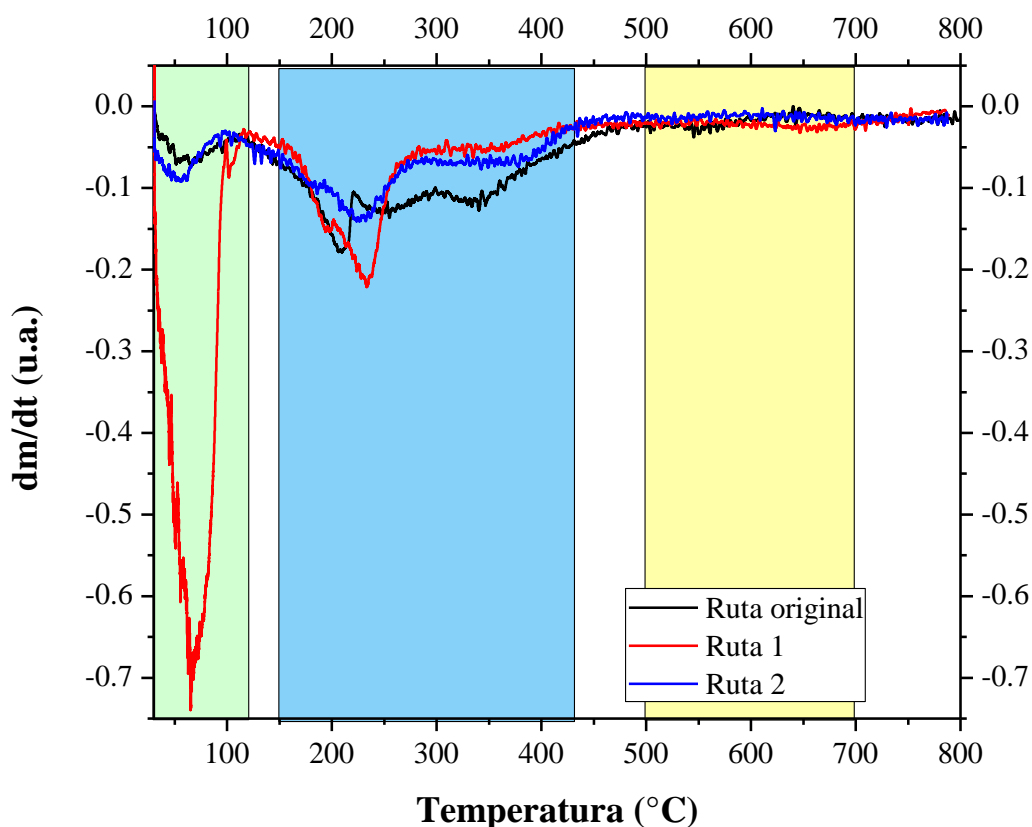


Figura 8.22 Análisis termogravimétrico diferencial de los precursores de las rutas 1 y 2.

El análisis térmico diferencial de los precursores de las rutas 1 y 2 se muestran en la Figura 8.23. Y muestra que para el precursor de la ruta 1 hubo un aumento del flujo de calor de 25 mW antes de los 100°C y esto tiene relación con la pérdida de humedad de -0.7% en peso que presentó el precursor, después la pendiente desciende y mantiene el mismo comportamiento hasta alcanzar un flujo de calor de -15 mW a los 300°C, después de ésta temperatura el comportamiento tiende a ascender hasta alcanzar los 27.5 mW a 800°C. Para la ruta 2 el precursor muestra una pendiente desde los 25°C hasta los 300°C, una vez alcanzada esta temperatura el precursor muestra un flujo de calor de -19 mW. Después de los 300°C el flujo de calor tiende a aumentar hasta los 15 mW hasta los 785°C y mostrando un ligero descenso hasta los 7mW a los 800°C.

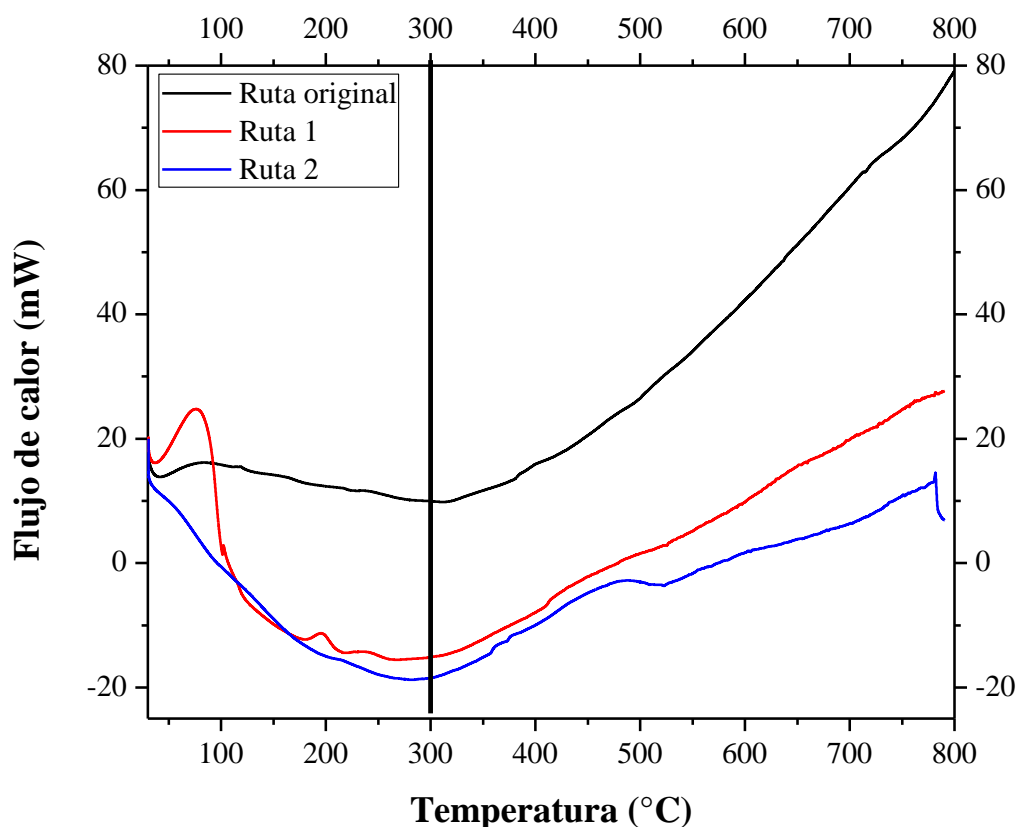


Figura 8.23 Análisis térmico diferencial de precursores de las rutas 1 y 2.

8.3.1.2 Descomposición térmica

La descomposición térmica de cada uno de los precursores de las dos rutas sintéticas propuestas se llevó a cabo en un Horno Tubular MTI modelo GSL 1100, bajo un flujo de nitrógeno de 20 mL/min. La rampa de temperatura utilizada se muestra en la Figura 8.24.

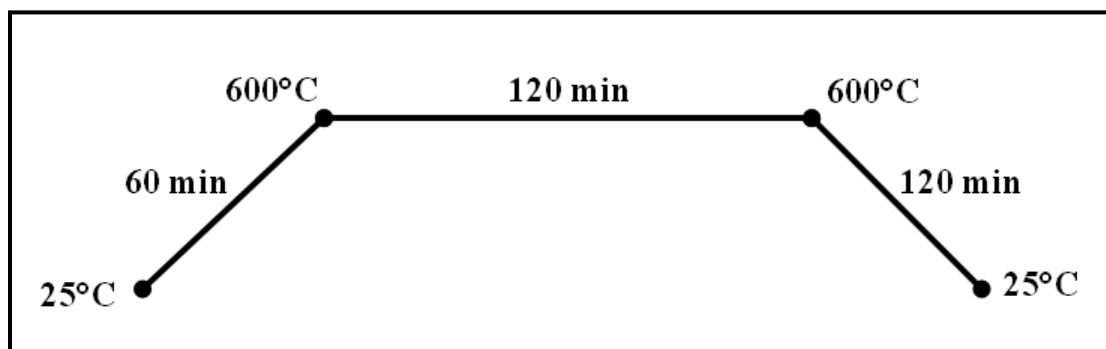


Figura 8.24 Rampa utilizada en la descomposición de los precursores de las rutas 1 y 2.

Debido a que los catalizadores de las rutas 1 y 2 no mostraron tanta cristalinidad como en el caso del catalizador de la ruta original (Figura 8.24), se decidió darles un tratamiento térmico adicional a 900°C durante 4 hrs con el fin de aumentar el tamaño de cristalito y obtener una fase cristalina. La rampa utilizada se muestra en la Figura 8.25.

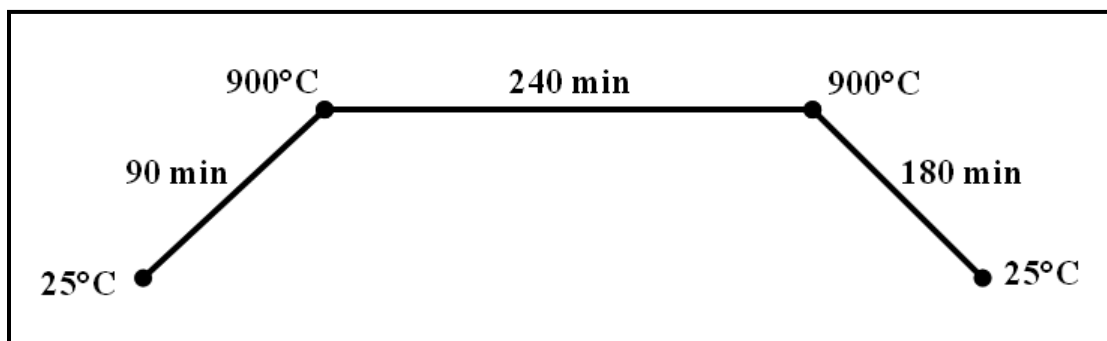


Figura 8.25 Rampa de calentamiento utilizada para los catalizadores de las rutas 1 y 2.

8.3.1.3 Difracción de rayos X

La Figura 8.26 muestra el patrón de difracción de rayos X para los catalizadores de la ruta inicial, la ruta 1 y la ruta 2. La ruta original muestra que el catalizador es ligeramente más cristalino que el catalizador de las rutas 1 y 2, esto se debe a la variación en la relación estequiométrica del ATTM para el caso del precursor de la ruta 1 y para el caso de la ruta 2 de la variación en la concentración del metal de transición (níquel).

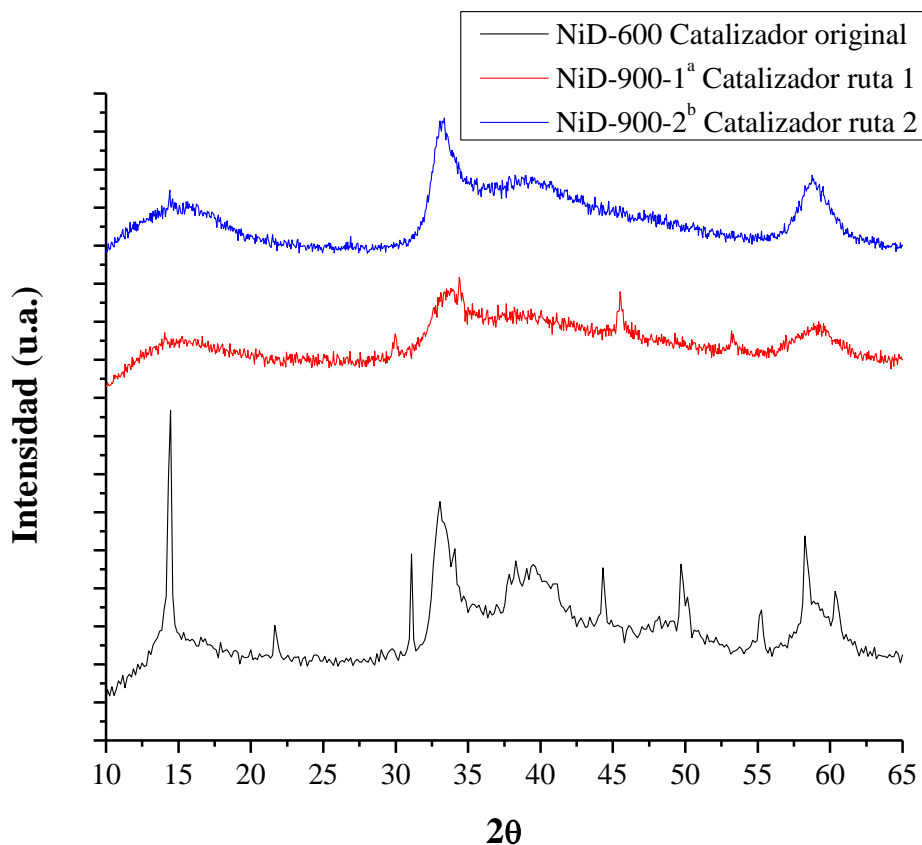


Figura 8.26 Patrón de difracción de los precursores de las rutas: inicial, ruta 1 y 2.

Después de descomponer y estabilizar térmicamente los catalizadores de las rutas 1 y 2, se obtuvo el patrón de difracción de cada uno y se muestran en las Figuras 8.27 y 8.28 respectivamente. El catalizador de la ruta 1 (Figura 8.27) presenta una mezcla de tres diferentes fases cristalinas MoS_2 , Ni_3S_2 y MoO_2 , siendo la fase MoS_2 la de mayor presencia. Después de indexar las señales se observó que el MoS_2 tiene parámetros de celda $a = 3.150$, $b = 3.150$ y $c = 12.300$ y ángulos $\alpha = 90.00$, $\beta = 90.00$ y $\gamma = 120.00$ de sistema cristalino primitivo hexagonal con grupo espacial $P63/mmc$ (194) y un número de ficha ICDD 73-1508. La fase del Ni_3S_2 tiene parámetros de celda $a = 4.072$, $b = 4.072$ y $c = 4.072$ y ángulos $\alpha = 89.46$, $\beta = 89.46$ y $\gamma = 89.46$ de sistema cristalino primitivo romboédrico romboedral y un grupo espacial $R32$ (155) y un número de ficha ICDD 73-0698. La fase del MoO_2 tiene parámetros de celda $a = 5.609$, $b = 4.857$ y $c = 5.626$ con ángulos $\alpha = 90.00$, $\beta = 120.912$ y $\gamma = 90.00$ que pertenecen a un sistema cristalino primitivo monoclinico y tienen grupo espacial $P21/c$ (14) y un número de ficha ICDD 86-0135.

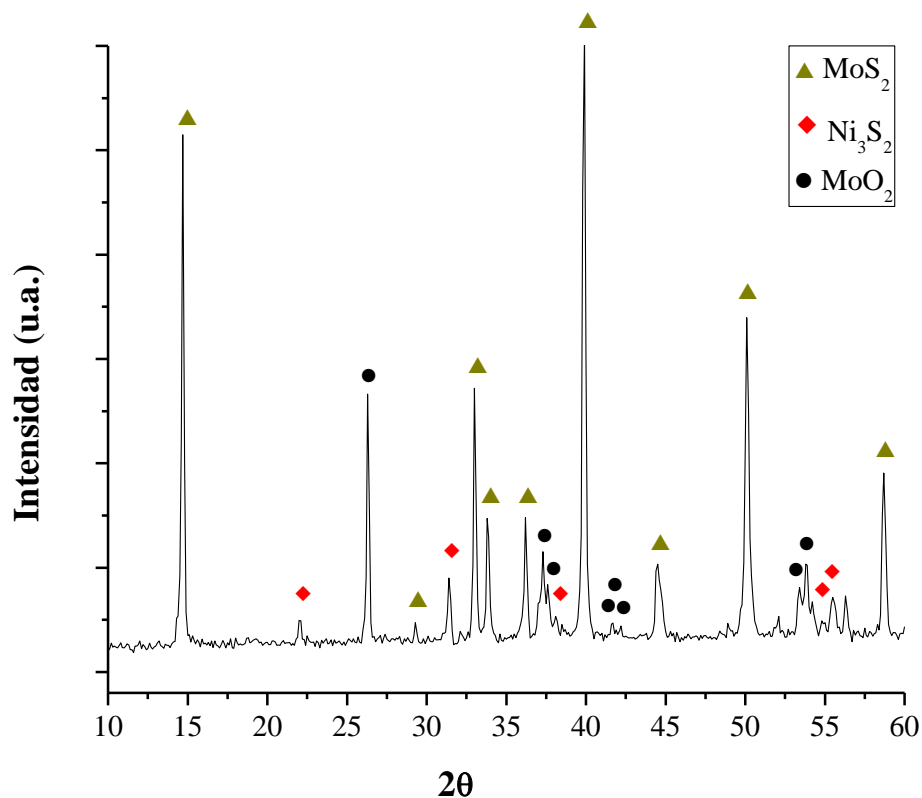


Figura 8.27 Patrón de difracción del catalizador de la ruta 1 después del tratamiento térmico a 900°C/4 h.

El patrón de difracción del catalizador de la ruta 2 que se muestra en la Figura 8.28, presenta cuatro diferentes fases cristalinas: MoO_2 , Ni_3S_2 , MoS_2 y MoS_2 (3R) siendo el sulfuro de molibdeno la fase con mayor presencia en este catalizador. Después de indexar las señales se observó que el MoS_2 tiene parámetros de celda $a = 3.150$, $b = 3.150$ y $c = 12.300$ y ángulos $\alpha = 90.00$, $\beta = 90.00$ y $\gamma = 120.00$ de sistema cristalino primitivo hexagonal con grupo espacial $P63/mmc$ (194) y un número de ficha ICDD 73-1508. La fase del MoS_2 (3R) tiene parámetros de celda $a = 3.160$, $b = 3.160$ y $c = 18.300$ y ángulos $\alpha = 90.00$, $\beta = 90.00$ y $\gamma = 120.00$ de sistema cristalino primitivo romboédrico hexagonal con grupo espacial $R3m$ (160) y un número de ficha ICDD 86-2308. La fase del Ni_3S_2 tiene parámetros de celda $a = 4.072$, $b = 4.072$ y $c = 4.072$ y ángulos $\alpha = 89.46$, $\beta = 89.46$ y $\gamma = 89.46$ de sistema cristalino primitivo romboédrico romboedral y un grupo espacial $R32$

(155) y un número de ficha ICDD 73-0698. La fase del MoO_2 tiene parámetros de celda $a = 5.609$, $b = 4.857$ y $c = 5.626$ con ángulos $\alpha = 90.00$, $\beta = 120.912$ y $\gamma = 90.00$ que pertenecen a un sistema cristalino primitivo monoclinico y tienen grupo espacial $P21/c$ (14) y un número de ficha ICDD 86-0135.

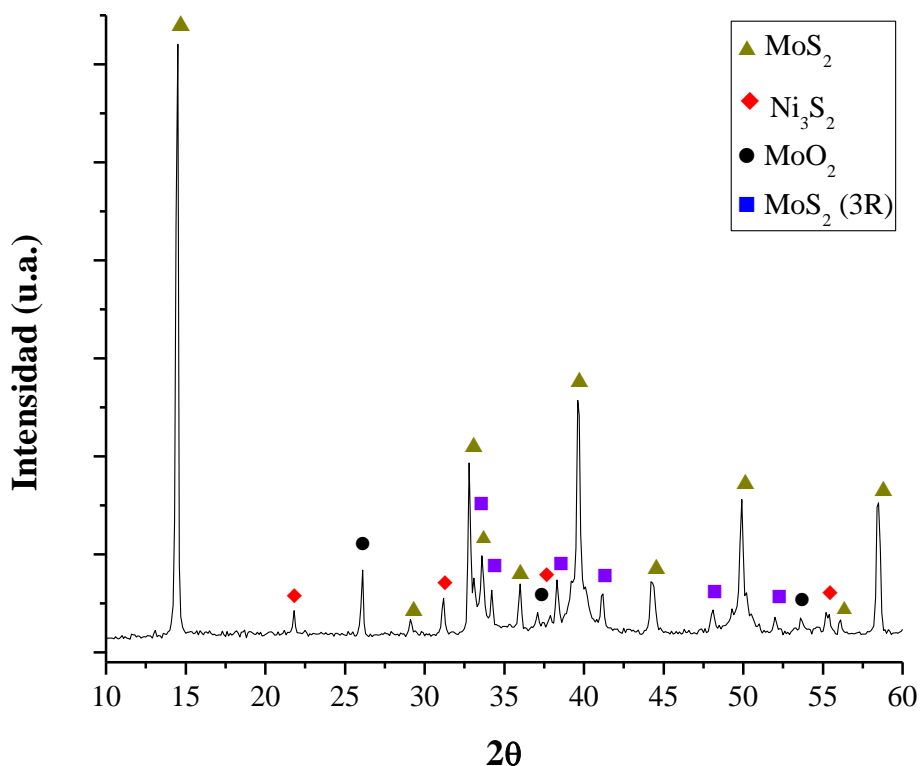


Figura 8.28 Patrón de difracción del catalizador de la ruta 2 después del tratamiento térmico a $900^\circ\text{C}/4$ h.

Después de indexar el patrón de difracción de ambos catalizadores se observa que a pesar de variar las concentraciones de níquel y de ATTM en la síntesis, se llega a la fase primitiva hexagonal catalíticamente activa del sulfuro de molibdeno, sin embargo aún hay presencia de mezcla de otras fases que no son activas aunque la proporción con respecto a la fase activa es mucho menor. Aun así, es un avance considerable en la síntesis de la fase activa del sulfuro de molibdeno, que muestra una mayor presencia comparado con otros métodos sintéticos que se han propuesto.

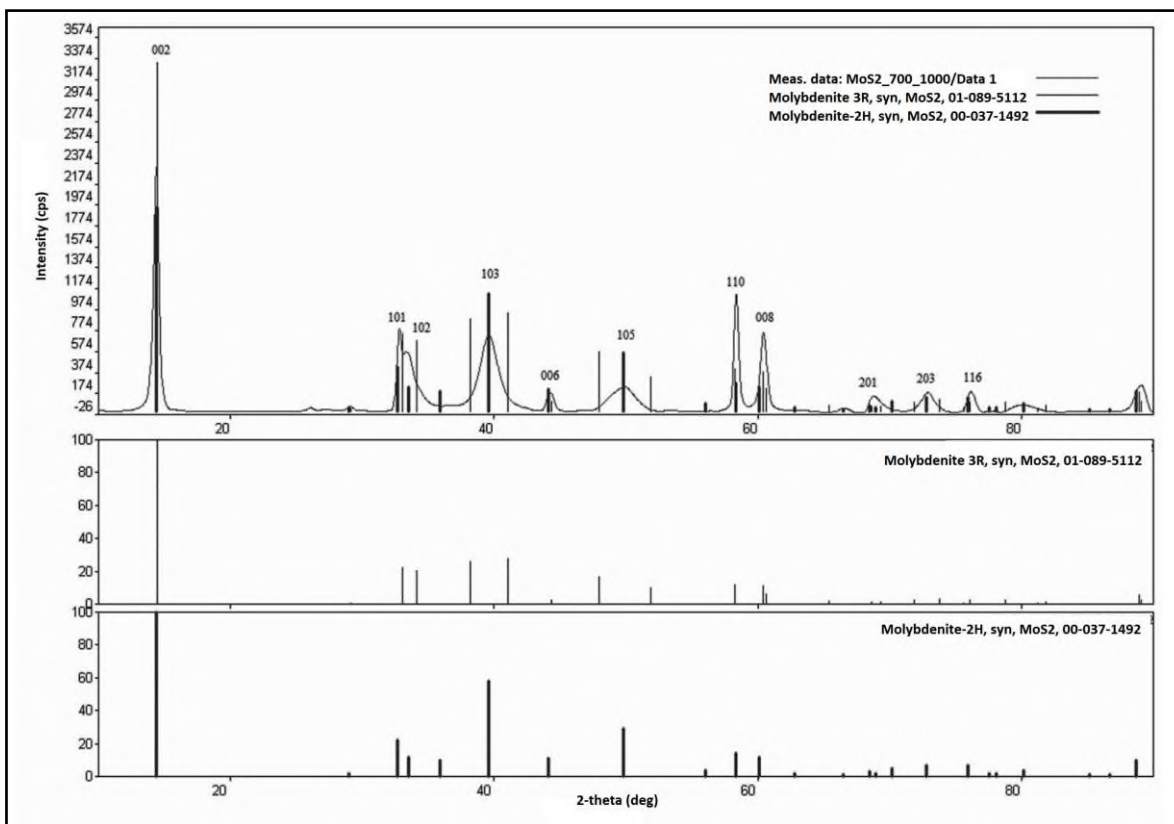


Figura 8.29 Patrón de difracción de rayos X de MoS₂ [9].

Castro-Guerrero *y col* (2011) propusieron un método de síntesis para obtener nanoplacas de sulfuro de molibdeno de fase hexagonal. Utilizaron como material para la síntesis óxido de molibdeno VI (MoO₃) y azufre, que después descompusieron térmicamente para obtener las nanoplacas de sulfuro de molibdeno [9]. Los patrones de difracción de rayos X de los compuestos obtenidos se muestran en la Figura 8.29. Se puede observar, que además de tener la fase hexagonal catalíticamente activa también hay presencia de otras fases (3R y 2H). Sin embargo, la proporción de la fase hexagonal catalíticamente activa con respecto a las otras fases es menor, además que la cristalinidad de su compuesto es baja debido a la presencia de señales amplias. Estos resultados comparados con las optimizaciones realizadas a nuestro método de síntesis original, sugieren que las modificaciones hechas favorecen la presencia de sulfuro de molibdeno como compuesto obtenido de mayor presencia mejorando significativamente la cristalinidad de nuestros compuestos. No obstante, nuestros catalizadores también muestran la presencia de dos fases de sulfuro de molibdeno presentes. La primera es una fase

primitiva hexagonal (MoS_2) que se observó en el catalizador de la ruta original y en el catalizador de la ruta 1 (Figura 8.27). La segunda fase es primitiva romboédrica hexagonal (MoS_2 3R) que junto con la fase primitiva hexagonal se observó en el catalizador obtenido por medio de la ruta 2 (Figura 8.28). Los resultados son alentadores pero falta trabajar en la optimización del sistema para obtener preferentemente solo la fase cristalina primitiva hexagonal catalíticamente activa del sulfuro de molibdeno [9].

8.4 Bibliografía

- [1] K. Waizumi, H. Masuda, H. Ohtaki, K. Tsukamoto, I. Sunagawa. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 63; 3426-3433 (1990).
- [2] B. Morosin. *The Journal of Chemical Physics*. 44; 252-257 (1966).
- [3] B. Morosin. *Acta Crystallographica*. 23; 630 (1967).
- [4] H. Ptasiwicz-Bak, I. Olovsson, G.J. McIntyre. *Acta Crystallographica Section B*. B55; 830-840 (1999).
- [5] R. Kleinberg. *The Journal of Chemical Physics*. 50; 4690-4696 (1969).
- [6] P. Belougne, N. Chezeau, J. Lapasset. *Acta Crystallographica Section B*. B32; 3087 (1976).
- [7] H. Tian, H.A. Iliff, L.J. Moore, C. M. Oertel. *Crystal Growth & Design*. 10; 669-675 (2010).
- [8] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher. *Structure Determination of Organic Compounds; Tables of Spectral Data*. 4th Ed., Springer. (2009).
- [9] C. F. Castro-Guerrero, F. L. Deepak, A. Ponce, J. Cruz-Reyes, M. Del Valle-Granados, S. Fuentes-Moyado, D. H. Galván, M. Yacamán. *Catalysis Science & Technology*. 1; 1024-1031 (2011).

CAPÍTULO 9

CONCLUSIONES

Conclusiones

Después de realizar el análisis y la discusión de resultados del presente trabajo de investigación se puede concluir lo siguiente:

- Se desarrolló un método de síntesis de catalizadores de sulfuro de molibdeno promovidos por cobalto o níquel y con incorporación de carbono. Para la primera parte de la formación de los precursores se utilizó una solución de cloruro de cobalto o níquel y se adicionó el ligante diamina. En la segunda parte de la formación de los precursores; la solución de cloruro de cobalto o níquel con el ligante diamina se adicionó a una solución de ATTM para finalmente formar el precursor. Hasta este punto de la síntesis no se han utilizado gases tóxicos como el sulfuro de amonio ((NH₄)₂S) o ácido sulfhídrico (H₂S) como se utilizan en otros métodos de síntesis propuestos para la formación de los precursores de catalizadores de MoS₂. Esto hace de este método propio de la química verde.
- Cabe mencionar que los cloruros de cobalto y níquel son altamente higroscópicos, sin embargo para la formación del ligante diamina, esta propiedad no afecta ya que independientemente de la estructura cristalina que presenten, estos se van a disolver para obtener iones metálicos, que formarán un enlace convalente coordinado con los pares de electrones libres de los nitrógenos de los ligantes diamina.
- A pesar de que los precursores de cobalto y níquel se almacenaron en un desecador para eliminar los residuos de humedad de la síntesis. El análisis térmico muestra una posible pérdida de peso que se asocia con humedad, en el intervalo de temperatura de 30 a 150°C esta ganancia de humedad es propia de cada sistema y que posiblemente se debe a la cantidad de carbono presente en cada precursor.

- El análisis termogravimétrico diferencial en el intervalo de 400 a 950°C para la serie de cobalto y de níquel muestra que los precursores formados con el ligante N,N-dimetiletilendiamina (dmen) tienen una señal a 540 y 715°C para el caso del cobalto y de 540 y 717°C para el caso del níquel que se puede asociar con una transición de fase cristalina.
- Los patrones de difracción de rayos X para los precursores de cobalto mostraron que la serie presenta una mezcla de fases cristalinas. Los patrones de difracción de rayos X para los catalizadores de cobalto mostraron que aunque hay presencia de MoS₂ también está presente el Co₈S₉, y señales sin indexar que se asocian a otras fases cristalinas.
- Los patrones de difracción de rayos X para los precursores de níquel mostraron que la serie presenta baja cristalinidad y mezcla de fases cristalinas, pero una vez que son sometidos a descomposición térmica resulta en catalizadores con mayor cristalinidad.
- Los catalizadores de la serie de níquel presentan Ni₃S₂ y MoS₂ de fase hexagonal de sistema cristalino primitivo. El presentar MoS₂ es muy importante ya que sin importar el ligante diamina con el cual se formen los precursores siempre se obtendrá MoS₂ que es la fase de interés.
- El ligante N,N-dimetiletilendiamina formó el precursor que después de la descomposición térmica rindió el catalizador con la mayor presencia de la fase de interés, por tal razón se seleccionó para proponer otras dos nuevas rutas sintéticas.
- En las rutas de síntesis 1 y 2 se empleó una relación atómica del molibdeno con respecto al níquel de 0.16 y 0.11, respectivamente. Los catalizadores después de someterse a tratamiento térmico a 900°C por 4 h mostraron mayor cristalinidad y en ambos hubo una mayor presencia de MoS₂.

- La síntesis es sensible a cambios estequiométricos tanto para las rutas originales como para las dos nuevas rutas propuestas ya que la mayor presencia de la fase de interés dependerá de las cantidades utilizadas de ATTM y metal de transición.

CAPÍTULO 10

PERSPECTIVAS

Perspectivas

Las perspectivas para el presente trabajo de investigación son las siguientes:

Precursores

- Se buscaron compuestos isoestructurales para los precursores de cobalto (Co(men)₃[MoS₄], Co(dmen)₃[MoS₄], Co(tmen)₃[MoS₄] y Co(teen)₃[MoS₄]) y níquel (Ni(men)₃[MoS₄], Ni(dmen)₃[MoS₄], Ni(tmen)₃[MoS₄] y Ni(teen)₃[MoS₄]) en las bases cristalográficas ICSD, ICDD y CCDC sin éxito, por lo que falta determinar la estructura cristalina de cada precursor.
- Se debe realizar el análisis químico elemental con el propósito de conocer la cantidad de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre que componen cada precursor. El análisis elemental nos permitirá asociar las pérdidas de peso en el análisis termogravimétrico, con la cantidad de C, H, N y S y determinar las moléculas que se forman y se liberan durante el tratamiento térmico.
- Los precursores de cobalto y níquel que se formaron con el ligante N,N,N',N'-Tetraetiletilendiamina (teen) mostraron en el análisis termogravimétrico diferencial dos señales a las temperaturas de 540 y 717 °C que posiblemente se asocian a una transición de fase, para poder comprobar esto se necesita realizar un análisis calorimétrico de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés). No obstante, primero se debe determinar la estructura cristalina de ambos precursores.
- Se necesita determinar los modos de vibración de elementos pesados como el molibdeno, cobalto y níquel en la región del espectro de infrarrojo lejano.

Catalizadores

- Es importante determinar la estructura de cada catalizador de la serie de cobalto debido a que no existen compuestos isoestructurales en las bases cristalográficas mencionadas.
- Para los catalizadores de la serie de cobalto; se necesita determinar la relación estequiométrica adecuada de los reactivos (cloruro de cobalto, ligantes diamina y ATTM) para obtener catalizadores que muestren patrones de difracción de rayos X mas uniformes. Aunque no se cuentan con compuestos isoestructurales para su correspondiente indexación, la serie muestra patrones de difracción variables de un catalizador a otro, lo que nos indica una mezcla de diferentes fases cristalinas.
- Para los catalizadores de la serie de níquel; se pudo indexar el catalizador que se formó por la descomposición térmica del precursor $\text{Ni}(\text{dmen})_3[\text{MoS}_4]$. Sin embargo, aunque hay presencia de MoS_2 (3R) que es catalíticamente activo, también hay presencia de las fases cristalinas Ni_3S_2 y Mo_2C que no son catalíticamente activas para el hidrot ratamiento HDS. Por esta razón, se necesita mejorar la relación estequiométrica de los reactivos para que durante el tratamiento térmico se obtenga preferentemente la fase cristalina de interés.
- Al igual que para la serie de cobalto, en los catalizadores de la serie de níquel también se necesita determinar la relación estequiométrica adecuada de los reactivos (cloruro de níquel, ligantes diamina y ATTM) para obtener preferentemente la fase de interés.

Nueva Síntesis

- Aunque se mejoró la cristalinidad de nuestros catalizadores y se obtuvo con mayor presencia MoS_2 , los patrones de difracción de rayos X para las rutas 1 y 2 muestran la presencia de Ni_3S_2 y MoO_2 que no son fases catalíticamente activas. Por tanto, se necesita encontrar la relación estequiométrica y/o condiciones térmicas adecuadas para obtener preferentemente MoS_2 .

- Los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de las nuevas rutas de síntesis mostraron presencia de la fase de interés (MoS_2) junto con las fases Ni_3S_2 y MoO_2 . Sin embargo, se necesita realizar un refinamiento estructural por el método de Rietveld para poder determinar la concentración de las fases cristalinas, el tamaño de cristalito y los parámetros de celda para cada una de las fases.

Actividad HDS

- Para los catalizadores de la serie de cobalto, de níquel y de las nuevas rutas sintéticas hace falta medir la actividad HDS para moléculas modelo como el DBT, moléculas refractarias como el 4,6-DMDBT y comparar los resultados de la actividad HDS con los catalizadores comerciales.