

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
GRUPO DE ORGANOMETÁLICOS - FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)



**SÍNTESIS DE SULFUROS METÁLICOS MODIFICADOS Y SU ACTIVIDAD
CATALÍTICA EN REACCIONES DE INTERÉS COMERCIAL**

TESIS DOCTORAL

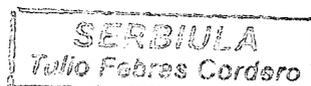
Presentada por:

JUAN-C. DÍAZ A.

Dirigida por:

DRA. CRISTINA MARTINEZ (ITQ-UPV-CSIC, ESPAÑA)
DR. BERNADO FONTAL (ULA, VENEZUELA)

MÉRIDA 2013



www.bdigital.ula.ve

**SÍNTESIS DE SULFUROS METÁLICOS MODIFICADOS Y SU ACTIVIDAD
CATALÍTICA EN REACCIONES DE INTERÉS COMERCIAL**

MEMORIA

Presentada por:

Juan-C. Díaz A.

Dirigida por:

DRA. CRISTINA MARTINEZ (ITQ-UPV-CSIC, ESPAÑA)

DR. BERNADO FONTAL (ULA-VENEZUELA)

Para optar al Título de:

DOCTOR EN QUIMICA

Mención: NUEVOS MATERIALES

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

POSTGRADO INTERDISCIPLINARIO DE QUIMICA APLICADA

LABORATORIO DE ORGANOMETÁLICOS

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA - ESPAÑA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (ITQ-UPV-CSIC)

MÉRIDA - VENEZUELA - 2013

Si consigo ver más lejos es porque he conseguido auparme a hombros de gigantes...

Isaac Newton

www.bdigital.ula.ve

Índice General

Agradecimientos	7
Resumen del Proyecto	10
I. Introducción	13
II. El Problema	16
III. Antecedentes	18
III.1. Hidrodesulfuración (HDS): Estado del Arte	21
III.2. Refinamiento de Petróleo y origen del alimento para HDS	21
III.3. Compuestos de sulfuro en alimentos para HDS	25
III.4. Hidroprocesamiento	28
III.5. Sulfuros de Metales de Transición	58
III.6. Nanomateriales	64
III.7 Sulfuros de Metales de Transición modificados	69
III.8 Conclusiones y oportunidades de síntesis a través del método del poliol	82
III.9. Referencias Bibliograficas	83
IV. Hipótesis y objetivos de la Tesis Doctoral	115
IV.1. Hipótesis	117
IV.2. Objetivos	117
V. Sección Experimental	120
V.1. Síntesis de materiales nanoestructurados a través del método del poliol	123
V.2. Parte experimental	124
V.3. Referencias Bibliográficas	136
VI. Técnicas experimentales de caracterización Físico-Química	137
VI.1. Análisis químico por plasma de acoplamiento inductivo acoplado a espectroscopio de emisión (ICP-OES)	137
VI.2. Análisis Elemental, EA (CHNS)	139
VI.3. Difracción de rayos X, polvo (XRD)	140
VI.4. Adsorción de nitrógeno	141

ÍNDICE GENERAL

VI.5. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-DTA)	142
VI.6. Técnicas de microscopía electrónica	142
VI.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	144
VI.8. Espectroscopía laser-Raman (LRS)	146
VI.9. Espectroscopía infrarroja	146
VI.10. Espectroscopía UV/Vis	147
VI.11. Dispersión de luz (DLS)	147
VI.12. Referencias Bibliográficas	148
VII. Resultados y Discusión preliminar - Síntesis de Catalizadores	150
VII.1. Precursores catalíticos no soportados en presencia del poliol (sistemas monometálicos y bimetálicos)	154
VII.2. Sulfuros de metales de transición no soportados	161
VII.3. Precursores catalíticos de MoS ₂ no soportados en presencia de un surfactante y usando como solvente etilenglicol	206
VII.4. Precursores catalíticos NiMoS _x C _y y CoMoS _x C _y no soportados en presencia del surfactante CTAB, usando como solvente un poliol (co-surfactante)	245
VII.5. Conclusiones Preliminares	276
VII.6. Referencias Bibliográficas	280
VIII. Actividad Catalítica de los materiales sintetizados	284
VIII.1. Ensayos catalíticos de HDS	288
VIII.2. Chequeo de la actividad catalítica	312
VIII.3. Ensayos catalíticos de oxidación de CO	368
VIII.4. Referencias Bibliográficas	376
IX. Conclusiones	381
X. Anexos	390
XI. Publicaciones	408

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento en estas líneas a todas aquellas personas que han hecho posible este trabajo de Tesis Doctoral de algún u otro modo:

Son tantos años en esto del doctorado y han sido tantas las personas que han estado involucradas en la realización de este proyecto que he decidido dividirla tal cual como ocurrió en el desarrollo del doctorado en dos lugares: Venezuela y España

Venezuela.

En primer lugar al Dr. Bernardo Fontal por su paciencia, conocimientos, claridad y ayuda en todo momento.

A los Profesores y amigos Marisela Reyes, Trino Suarez, Fernando Bellandi, Ricardo Contreras, Yuraima Fonseca, Isolda Ramírez, por su ayuda y colaboración en el laboratorio de Organometálicos.

A los mas chamos Lennis, Mafer, Joel, Luis, Cesar por todos los momentos que compartimos durante mi estancia en Mérida.

Al Sr. Pedro Cancines por su ayuda y colaboración en el laboratorio

A los Profesores Luis Rincón y Freddy Imbert que siempre estuvieron dispuestos a colaborar y ayudar durante el desarrollo de la Tesis

A mi Amigo Álvaro Uzcategui por su ayuda invaluable en el laboratorio de Catálisis

A la Sra. Luz Elena, Oneida y Elda que siempre me ayudaron cuando les solicite su ayuda (que fue en muchas ocasiones)

Al Profesor Adán López por su contribución en la revisión de la Tesis Doctoral.

A la Profesora Belkis Ramírez por su ayuda incondicional en el laboratorio de Cristalografía

Al GRINCEF: Manuel, Hebert, Jesús R, Jesús B, Gladys, Dilue, Francisco por su ayuda y colaboración desde Trujillo.

A los Profesores Kenny Chacón, Héctor Caraballo, José Gregorio Baptista, JJ Díaz, Juan Araujo y Anne Marie por su colaboración incondicional desde el NURR en el departamento de Biología y Química

A mi familia Querida y Amada que siempre han estado a mi lado: mi Esposa María Angélica y mis Hijos Kamila y Juanjo (este último nacido durante mi estancia en Mérida). Por su ilimitada paciencia... Los Amo

A mis Viejos Queridos María G y Sergio J. que han estado allí para todo lo que he necesitado... Los Amo

A los Suegros Maru y Germán por su ayuda en todo momento...

A mis Hermanos Fresnel, Tello y Cuñado Pedro A. que siempre me ayudaron...

A mi hermano Néstor (Nestro) y su familia por su ayuda incondicional

España.

En primer lugar, al Dr. Avelino Corma por la aceptación para desarrollar la parte experimental en el Instituto de Tecnología Química, ITQ, que es un centro de tanto prestigio a Nivel Mundial. Por la confianza y apoyo incondicional durante mi estancia

A la Dra. Cristina Martínez y su familia que fue no solamente mi Directora de Tesis en la parte experimental sino que nos ayudo en todos los ámbitos durante nuestra estancia. Saben que siempre les tendremos en nuestros corazones.

A la Dra. Amparo Mifsud por su colaboración desde la dirección del Instituto

Quiero agradecer al Personal Investigador del ITQ por sus puertas abiertas y su contribución a mi formación: Dr. Vicente Fornés, Dr. Fernando Rey, Dra. Patricia Concepción.

A su vez, quiero dar las gracias a todas aquellas personas que han contribuido con su colaboración a la presente Tesis Doctoral: Dr. J.L. Jordá, el servicio de microscopía de la UPV, a los muchachos Raúl, al personal encargado de las técnicas de caracterización Maribel, Amparo, Rosa, Adelina por su disposición y amabilidad infinita. Al Dr. Pablo Botella por su ayuda en el uso del DLS.

A Ruth por su ayuda infinita en la puesta a punto del Reactor de HDS

A Diego C., y Belén, en su palomar por su ayuda con el reactor de oxidación de CO.

A Cristina Franch por ayuda infinita y colaboración en el laboratorio de reacciones.

A Teresa por su compañía y colaboración.

A Imma y Roberto por su ayuda con los reactores de calcinación

A Alejandro (México) por su infinita ayuda con el procesamiento de los XRD y sus software

A los muchachos de "Oxidación" Francisco, Amanda y Selene por su compañía y ayuda

Al Sr. Vicente Sanchis y su Esposa la Sra. Pili Familia por su incalculable ayuda... Saben que siempre los tendremos en nuestros corazones... Son nuestros viejos españoles

Al Dr. Juan Figueruelo y la Sra Angelines.. Que gente tan bella.

A Blanca Luisa Vázquez y familia que aun cuando es Venezolana de nacimiento y ahora española de envejecimiento apreciamos tu ayuda y hospitalidad en todo momento.

Seguramente dejare a alguno olvidado... Pero agradezco a todos por toda su ayuda durante el desarrollo de este trabajo que parece infinito...

Dedicatoria

A Dios por ser mi fortaleza y el guía de cada paso de mi vida

A mis Padres Sergio y Graciela por su apoyo incondicional en todos los momentos de mi vida; su esfuerzo, amor y dedicación en mi formación y por ser unos padres ejemplares

A mi Esposa María Angélica, por su amor, su apoyo incondicional y su esfuerzo para la realización de cada una de nuestras metas

A mis hijos, que han sido la luz de mis ojos desde el día de su nacimiento Kamila y Juanjo

Juan-C. Díaz

www.bdigital.ula.ve

Resumen del Proyecto

El contenido de azufre de los combustibles tales como diesel y gasolinas se ha venido reduciendo a niveles ultra bajos por las regulaciones medio ambientales que hay en muchos países, con el objetivo de reducir las emisiones contaminantes y la mejora de la calidad del aire. La investigación sobre la producción de combustibles de contenido de azufre ultra-bajo, ha ganado un enorme interés en la comunidad científica mundial. A pesar de que estas nuevas regulaciones ambientales son beneficiosas, desde el punto de vista del medio ambiente y la salud pública, cumplir con tales requerimientos en estas especificaciones, representa un gran reto operativo y económico para la industria de refinación de petróleo. Algunos compuestos refractarios de azufre tales como 4,6-dialquildibenzotiofeno son difíciles de eliminar en condiciones de desulfuración convencionales, y por lo tanto, su hidrodesulfuración (HDS) representa un difícil desafío. Esta situación pide soluciones innovadoras y eficientes para la desulfuración de las fracciones de petróleo.

Numerosas alternativas a HDS se proponen, sin embargo, en la medida que son necesarias costosas modificaciones de los equipos existentes, las soluciones que mejoran el proceso de hidrotreatmento actual, son las preferidas. El objetivo actual es desarrollar una nueva generación de catalizadores para lograr HDS-profundo (<b10 wppm de azufre), modificándolos estructuralmente, bajo la premisa técnica de que es necesario adaptar el catalizador al reactor y no modificar el reactor al catalizador.

En primer lugar conviene destacar la importancia que tienen los procesos de hidrotreatmento de gasolinas dentro de un proceso de refinación en general, de manera que se tenga un estado del arte de los catalizadores utilizados actualmente en hidrodesulfuración. Básicamente existen dos tipos de catalizadores: i) catalizadores soportados que tienen alta área superficial (mayor que 200 m²/g), pero sus sitios activos están diluidos en el soporte además de la fuerte interacción entre estos, que conducen a una reducción de su eficiencia catalítica, ii) los catalizadores en masa (bulk), que tienen muchos más sitios activos que podría convertirse en una ventaja considerable, pero muestran un área superficial específica baja (inferior a 30 m²/g, máximo 80 m²/g), que los hace considerablemente menos activos.

RESUMEN DEL PROYECTO

La modificación de este último tipo de catalizadores "bulk" es un enfoque versátil para sintonizar con éxito la actividad necesaria que se exigen y mejorar sus características, generando nanoestructuras que permitan controlar características relevantes tales como alta área específica S_{BET} , morfología del material y en algunos casos los planos cristalinos que ofrecen mayor actividad y selectividad en la reacción deseada.

Es por ello que durante el proyecto se dedicó mucho tiempo y esfuerzo en la síntesis y caracterización de estos catalizadores "en bulk" a través de diversas vías. Inicialmente se considerará una amplia gama de sulfuros de metales de Transición (ReS_2 , Au_2S , RuS_2 , MoS_2 , NiS_2 , WS_2 , CoS , Rh_2S_3) y los sistemas clásicos bimetálicos conocidos de níquel y cobalto promovidos por su propensión conocida para catalizar la reacción de HDS-profunda ($NiMo_2S_4$, $CoMo_2S_4$), y sus sistemas homólogos sintetizados en presencia de los surfactantes como agentes dispersantes a través del método modificado de polioliol. De manera que se pueda hacer un estudio comparativo de los sulfuros clásicos en bulk y los homólogos modificados. Esta comparación pretende demostrar que a partir de precursores de metales y sulfuros en una matriz de un surfactante que funciona no solo como agente dispersante sino que es una fase estabilizante en fase orgánica y/o acuosa, que permite obtener, catalizadores libres de contaminantes, sulfuros metálicos y bimetálicos con alta área superficial específica, que pueden modificar sustancialmente su actividad y selectividad catalítica. El agente surfactante además provee, una vez descompuesto, de la fase carbónica donde ocurre la dispersión de la fase inorgánica.

En vista de que los sulfuros de oro sintetizados durante la primera etapa de Síntesis no mostraron actividad catalítica para la reacción de hidrosulfuración, y gracias al hecho de que se observó la formación de nanopartículas de $Au_2S@Au$, se extendió la síntesis para sistemas soportados bajos diversos óxidos y se determinó su actividad en la reacción de oxidación de CO a CO_2 , con actividades bajas para el catalizador Au/TiO_2 .

El segundo objetivo propuesto en este proyecto es, fue probar la eficiencia de nuestros catalizadores en la reacción de HDS-profundo en un reactor de lecho fijo de alta presión. Usando para ello, un alimento modelo de diesel (cerca de 500 ppm de azufre), específicamente para estos experimentos: bastante adecuado para observar el

RESUMEN DEL PROYECTO

"efecto matriz" clásicamente visto en materias primas reales en cuanto a su concentración de azufre (dibenzotiofeno y 4,6-Me₂-dibenzotiofeno) nuestros compuestos de referencia).

Para las reacciones catalíticas fue usado un reactor de lecho fijo de alta presión, con caudales controlados, presión y temperatura ajustadas a las condiciones de la reacción catalítica a nivel de una planta piloto.

La caracterización de los materiales se realizó a través de diversas técnicas de avanzada; características de este tipo de sistemas nanoestructurados, que esta descrito más adelante con mucho más detalle. Esta caracterización se realizó con la *colaboración* del *Instituto de Tecnología de Química, UPV-CSIC, ubicado en Valencia - España*, bajo la dirección de la **Dra. Cristina Martínez** y el **Dr. Avelino Corma** del Departamento de Catalizadores, Procesos Catalíticos y Reactores Químicos, del mencionado Instituto.

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

CAP. I INTRODUCCIÓN

ULA-ITQ-UPV-CSIC

Juan-C. Díaz, PhD



I. Introducción

El petróleo y los combustibles fósiles constituyen más del 70% de las fuentes de energía primaria, hecho que involucra apreciables problemas de contaminación. Uno de ellos es la producción de emisiones sulfurosas a la atmósfera, ya que el petróleo tiene una fracción relativamente pesada que contiene una gran cantidad de compuestos azufrados y nitrogenados. Estos, al ser quemados, liberan dióxido de azufre y diversos óxidos de nitrógeno. Para disminuir la descarga de contaminantes por esta combustión existen dos tendencias: las medidas preventivas y las medidas correctivas. Las medidas correctivas involucran el tratamiento de los efluentes que salen de chimeneas y de escapes de los automotores por medio de convertidores catalíticos. Los tratamientos preventivos involucran la remoción de los precursores de los contaminantes durante el proceso de elaboración de los combustibles en las refinerías de petróleo.

Existen muchas razones para remover del petróleo compuestos de azufre: la reducción de corrosión durante el procesamiento posterior de las fracciones tratadas; control y disminución de emisiones a la atmósfera; en el caso de la gasolina, se aumenta la estabilidad de color y la resistencia a la formación de gomas, y se incrementa el número de octano; para querosinas, se disminuyen los depósitos indeseables y humos; para gasóleos, se mejora su estabilidad.

Debido a los problemas de contaminación, la ciudadanía demanda a los gobiernos medidas cada vez más estrictas para abatir los niveles de las emisiones contaminantes. Estas demandas populares han provocado que los cuerpos legislativos emitan normas y leyes que fijan las cantidades de compuestos precursores de los contaminantes en niveles cada vez más bajos en los combustibles. Por ejemplo, recientemente a nivel mundial se han emitido legislaciones que regulan los niveles de contenido de azufre en el diesel: para el año 2013 el contenido de azufre debe ser reducido un orden de magnitud respecto al actualmente vigente (de 500 a 10 wppm, aproximadamente).

Esta situación obliga a los productores de combustible a modificar las actuales tecnologías de remoción de estos compuestos en los combustibles. Venezuela, más temprano que tarde, tendrá que adecuarse a los nuevos estándares internacionales de calidad de los combustibles.

Es en este contexto se sitúa el presente proyecto de Tesis Doctoral.

Para remover varios de los compuestos precursores de los contaminantes atmosféricos, existen procesos denominados de hidrotratamiento. En estos procesos se utiliza hidrógeno para remover el azufre (hidrodesulfuración, HDS), para remover el nitrógeno (hidrodenitrogenación, HDN), para la remoción de compuestos aromáticos (hidrodesaromatización, HDA) y para la remoción de metales pesados (hidrodemetalización, HDM). Todos estos procesos, además de necesitar hidrógeno, requieren de un reactor que tenga un catalizador capaz de acelerar las reacciones de eliminación correspondientes. En la actualidad se buscan catalizadores que puedan desempeñar las funciones de hidrotratamiento de una manera más eficiente, sin disminuir la calidad del combustible.

Muchas de las empresas más importantes del mundo, incluyendo PDVSA, e institutos de investigación especializados realizan estudios en la búsqueda de nuevos catalizadores que permita llevar a cabo hidrotratamiento para producir un combustible diesel o gasolinas con muy bajo contenido de azufre (ULSD: Ultra Low Sulfur Diesel), menores de 10 wppm de azufre, cumpliendo así con los requerimientos de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y las regulaciones de la Comunidad Económica Europea (Comisión Europea, Directiva 2009/30/EC) (Leyes Marco exigida por el instituto donde se desarrollara la parte experimental de la Tesis).

Este proyecto, propone alternativas en el diseño de nuevos catalizadores nanoestructurados para obtener combustible diesel con un contenido de azufre acorde a los nuevos estándares internacionales.

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

CAP. II EL PROBLEMA

ULA-ITQ-UPV-CSIC

Juan-C. Díaz, PhD



II. Problema

La industria petrolera a nivel mundial se encuentra bajo una creciente presión de las diversas legislaciones para mejorar la calidad de los combustibles tales como diesel y gasolinas con el fin de reducir las emisiones de gases móviles de escape. Europa y EEUA han introducido nuevas especificaciones para motores diesel de bajas emisiones, y se espera que el Norte y otros países de América incluyendo Venezuela y muchos otros sigan su ejemplo. Es por ello necesario generar tecnologías que permitan lograr desulfuración profunda (< 10 wppm) a través de modificaciones en los catalizadores y no en las unidades de refinación que resultan mucho más costosas a nivel de re-ingeniería. La actividad de los catalizadores debe aumentarse, al menos, en un orden de 30% a la de los catalizadores actualmente usados en el mercado internacional. Si no se toman las acciones correspondientes luego será necesario hacer re-ingeniería de unidades de hidrotreatmento además de los ya conocidos efectos ambientales.

www.bdigital.ula.ve

CAP. III ANTECEDENTES

ULA-ITQ-UPV-CSIC

Juan-C. Díaz, PhD



Índice

III. Antecedentes	21
III.1. Hidrodesulfuración (HDS): Estado del Arte	21
III.2. Refinamiento de Petróleo y origen del alimento para HDS	23
III.3. Compuestos de sulfuro en alimentos para HDS	25
III.4. Hidroprocesamiento	28
III.4.1. Hidrotratamiento	29
III.4.2. Hidrodesulfuración (HDS)	32
III.4.2.1. Mecanismo general de la reacción de HDS	33
III.4.2.2. Hidrodesulfuración profunda	35
III.4.3. Catalizadores de HDS	39
III.4.3.1. Catalizador convencional para HDS	40
III.4.3.2. Papel del soporte	40
III.4.3.3. Fase activa y estructura de los catalizadores soportados para HDS	42
III.4.3.4. Sitios activos y desactivación	45
III.4.4. Usos de HDS-profunda	48
III.4.4.1. Avances en catalizadores de HDS	49
III.4.4.1.1. Catalizadores de sulfuros metálicos soportados	50
III.4.4.1.2. Catalizadores másicos (bulk)	51
III.4.4.2. Alternativas para HDS	54
III.4.5. Conclusiones sobre la visión general de HDS	56
III.5. Sulfuros de metales de transición	58
III.5.1. Preliminares	58
III.5.2. Tendencias Periódicas en reacciones de hidrotratamiento	60
III.5.2.1. Interpretación de las propiedades periódicas	60
III.6. Nanomateriales	64
III.6.1. Catalizadores nanoestructurados	65
III.6.2. Métodos de síntesis de catalizadores nanoestructurados	66

ANTECEDENTES

III.6.2.1. Métodos químicos	66
III.6.2.2. Métodos híbridos	68
III.6.2.3. Síntesis de nanocristales en solución	68
III.7. Sulfuros de metales de transición modificados	69
III.7.1. Estrategias de Síntesis	71
III.7.1.1. Fabricación sintética de TMS con co III.7.1.1.1. puestos orgánicos	73
III.7.1.1.1. Síntesis de sulfuros usando surfactantes	74
III.7.1.1.2. Directores de estructura	75
III.7.1.2. Estabilizadores de estructura	76
III.7.1.2.1. Método del glicol	76
III.7.1.2.2. Síntesis de catalizadores ultra dispersos basados en el método del poliol modificado	78
III.7.2. Esquema de síntesis planteado para la preparación de los sistemas nanoestructurados basado en el método del poliol, en presencia de surfactantes	79
III.7.2.1. Procesos y parámetros de operación	80
III.8. Conclusiones y oportunidades de la síntesis a través del método del poliol modificado	82
III.9. Referencias Bibliográficas	83

III. Antecedentes

III.1. Hidrodesulfuración (HDS): Estado del Arte

La industria de refinación de crudos ha sufrido un crecimiento considerable durante el siglo XX que ha favorecido una parte importante de la actual actividad moderna. Uno de los objetivos principales del procesamiento de crudo es reducir su alta relación carbono/hidrógeno. Hoy en día, hay muchos campos petroleros en el mundo y cada uno de ellos produce crudo de diferentes calidad basado en las diversas características e impurezas que presenta (Tabla 1).

Tabla 1. Crudos y sus propiedades y características de los crudos venezolanos [1]

Crudos	Comercialmente hidrotratados					
	Nigeria Forcados	Brent	Ligeros de Siria	Urales	Pesados de Arabia	
Clasificación de crudos	Nafténicos	Parafinicos	Parafinado	Intermedios	Aromáticos	
<i>Propiedades</i>						
Rango de ebullición, °C, (5-95%)	296-380	301-405	296-382	298-400	293-399	220-380
Contenido de S (% peso)	0.25	0.43	0.61	1.18	2.10	0.076
Contenido de N (ppm por peso)	359	343	271	509	421	60
Aromáticos (%)	17	11	11	12	16	-
Densidad (g/ml)	0.882	0.857	0.849	0.877	0.879	0.840

Petróleos Venezolanos

Características	Carabobo (Cerro Negro)	Morichal	Ayacucho	Boscán	Tía Juana
°API	8.9	9.0	9.0	10.1	11.1
G.E. (60/60°F)	1.0078	1.0071	1.0080	0.9993	0.9920
Conradson(%p)	15.2	11.8	19.7	15.0	12.3
Vanadio (ppm)	430	390	450	1220	397
Azufre(%peso)	3.99	3.92	3.75	5.66	2.53
Nitrógeno (%peso)	0.76	0.52	0.75	0.44	0.30
Asfáltenos (%peso)	10.1	8.6	14.3	15.2	7.5

El petróleo es una mezcla de literalmente cientos de compuestos de hidrocarburos en un rango de tamaño muy pequeños, tal como el metano, con sólo un átomo de carbono, hasta compuestos muy grandes que contienen 200 y mas átomos

de carbono (Figura 1.A). No todos los compuestos contenidos en el petróleo son hidrocarburos. El crudo también contiene ciertas impurezas tales como el azufre (Figura 1.B), nitrógeno, oxígeno y metales. Por mucho, las impurezas más frecuentes son los compuestos orgánicos sulfurados denominados mercaptanos. Los compuestos de azufre con una estructura más complicada también están presentes, tales como disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus análogos sustituidos [2], sobre todo los compuestos que particularmente mantienen nuestra atención para este proyecto.

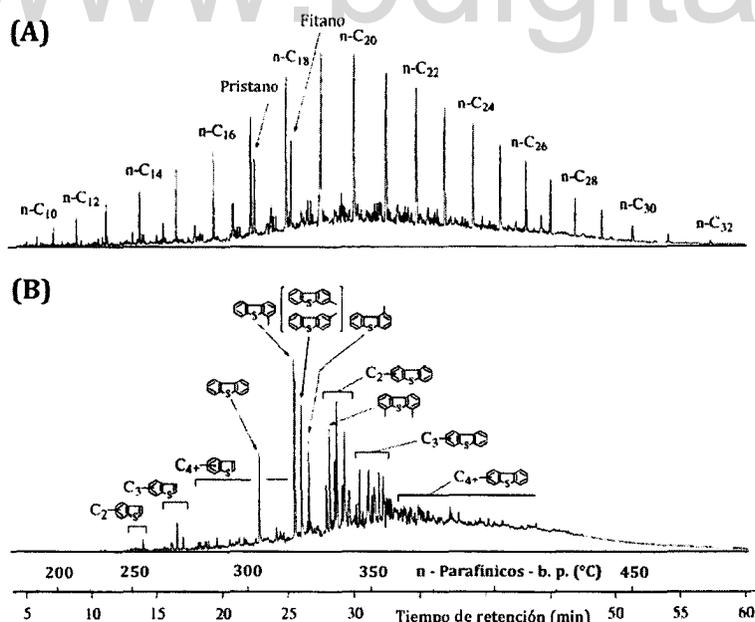


Figura 1. Perfil de gasoil del Brent. a) Cromatograma específico de carbono y b) Cromatograma específico de azufre [1]

Otra impureza orgánica son los hidrocarburos insaturados. Las olefinas, que usualmente no están presentes en el crudo, gracias a las condiciones reductoras de los yacimientos, a menudo son formadas durante el proceso de refinamiento, son inestables, y rápidamente se combinan entre ellas u otras similares para formar polímeros, resultando en gomas insolubles que causan grandes problemas en los

depósitos de las estaciones de combustible. Otro grupo de hidrocarburos insaturados son los aromáticos, suelen ser muy estables y son una fuente de preocupación debida principalmente a sus efectos ambientales y de salud. Aunque los compuestos de cloruros orgánicos usualmente no se retiran del crudo como producto, los efectos corrosivos de estos compuestos sobre las partes de las refineries es siempre causa de preocupación. Los últimos compuestos que suelen ser un problema para la industria de refinación como se ha mencionado antes son el contenido de metales en el crudo, típicamente níquel, hierro y vanadio. Debido a su baja volatilidad, estos se encuentran en los productos más pesados en el petróleo. Estos solo son una preocupación cuando puede afectar el posterior tratamiento del crudo. Muy complejos procedimientos son requeridos para refinar el crudo y hay muchos procesos individuales para obtener productos negociables de alta calidad. El proceso de hidrodeshulfuración interviene en diferentes etapas de la refinaria y en diferentes subproductos del crudo.

III.2. Refinamiento de Petróleo y Origen del alimento para HDS

La industria de refinamiento de petróleo convierte el crudo en más de 2500 productos refinados que se pueden dividir en siete (7) grupos:

- ✓ Productos volátiles (propano y butano, GLP, nafta ligera).
- ✓ Destilados ligeros (gasolina, nafta pesada, querosene y combustible de avión).
- ✓ Destilados medianos (diesel para autos, aceite de calefacción, gasoil).
- ✓ Aceites lubricantes (motor, aceite de maquina).
- ✓ Ceras (recubrimiento de papel y alimentos, de grado farmacéutico).
- ✓ Bitumen (asfaltos y coque).

Los productos de estos grupos son procesados y debe cumplir con ciertas especificaciones, resultado de un compromiso entre las características de rendimiento deseadas para el crudo disponible y las facilidades de procesamiento que se poseen.

La refinación de petróleo es un procedimiento muy complejo y hay muchos procesos individuales para obtener los productos deseados previamente mencionados. Existen cientos de configuraciones diferentes en los diversos procesos que integran una refinaria. El cambio de una configuración es principalmente

ANTECEDENTES

determinado por la composición del crudo (materia prima) y los productos deseados como negociables. La disposición de estos procesos puede variar entre refinerías, y pocas, o ninguna, emplean todos estos procesos. En la Figura 2, se muestra un ejemplo de un diagrama de flujo de una refinería incluyendo todos sus procesos. En color naranja están los procesos de hidrotratamiento que son de particular interés para nuestro proyecto.

Tabla 2. Propiedades de las fracciones de crudos de refinerías

	Nafta ^a	Kerosen ^b	Gas oil ^c	Atm. Resid. ^d	Gas oil Vacío ^e	Residuos Vacío ^f
Rango de ebullición (°C)	40-180	180-230	230-360	343+	343-500/500+	500+
% en la fracción	~20	~10	~20	~50	~30	~20
Composición	~50% alcanos ~40% naftenos ~10% aromáticos	~20% alcanos ~60% naftenos ~20% aromáticos	~10% alcanos ~60% naftenos ~30% aromáticos	~30% alcanos y naftenos ~65% aromáticos ~5% asfaltenos	~40% alcanos y naftenos ~60% aromáticos	~15% asfaltenos
%S	0.01-0.05	0.1-0.3	0.5-1.5	2.5-5.0	1.5-3.0	3.0-6.0
%N	0.001	0.01	0.01-0.05	0.2-0.5	0.05-0.30	0.3-0.6
V(ppm)	---	---	---	20-1000	---	50-1500
Ni(ppm)	---	---	---	5-200	---	10-400
H/C	2.0-2.2	1.9-2.0	1.8-1.9	~1.6	~1.7	~1.4
Principales propósitos del hidrotratamiento	Mejora del olor (HDS) Pre-tratamiento en reformación catalítica (HDS, HDN). Pre-tratamiento en reformación con vapor (HDS)	Mejora del punto de humo (reducción de aromáticos). Reducción de S en el jet fuel	Mejora de numero de cetanos (reducción de aromáticos). Reducción de S en el DIESEL	Reducción de S en el fuel oil pesado Reducción de asfaltenos Reducción de metales	Pre-tratamiento para FCC (HDS y HDN) Conversión (HCR, MHCR)	Pre-tratamiento (HDS, HDN y HDM) para el proceso de conversión

Nombre usados con frecuencia: a: gasolina cruda, nafta virgen; b: kerosene, jet stock; c: LGO, HGO, GO atm, diesel (270-360), destilado medio (220-360); d: long residual, fuel atm, crudo reducid, topped crude; e: VGO, LVGO, HVGO, vaccum distillate; f: residuo corto, vac. botms, asfaltenos, bitumen

Las tres mayores familias de procesos que transforman el petróleo crudo en productos derivados son los procesos de separación (S), los procesos de conversión (C) y los procesos de tratamiento (T). Como claramente se ilustra en la Figura 2. El hidroprocesamiento toma un lugar importante en este último. Muchos de los procesos de separación y conversión alimentan a los sistemas de hidrotratamiento. Estos alimentos son principalmente combustible para aviones, gasoil (diesel), kerosene y nafta procedentes del proceso de destilación atmosférica (1), así como el gasóleo de vacío procedente del proceso de destilación al vacío (2). La nafta y el diesel son recuperados de los fluidos del craqueo catalítico (FCC) (3) y los reactores de coque (4) también pueden someterse a HDS.

La mayoría de las corrientes en una refinería deben someterse a un

tratamiento con hidrógeno en algún momento de su procesamiento lo que hace que el proceso de hidrotratamiento sea de suma importancia en cualquier refinería. Dependiendo de su origen y las propiedades físicas, las materias primas (feedstock) no contienen los mismos compuestos de azufre, como se explica en adelante.

En la Tabla 2, se muestra algunas de las propiedades de diversas fracciones de crudo en las refinerías.

III.3. Compuestos de Sulfuro en alimentos para HDS

Una de las principales dificultades a la que se enfrenta el proceso de hidrotratamiento catalítico, es la variable complejidad de las corrientes de alimentación a tratar y la falta de conocimiento sobre la naturaleza de los compuestos que están presentes. Los crudos se encuentran conformados, principalmente, por hidrocarburos, pero dependiendo de su origen pueden contener cantidades importantes de heteroátomos. Las estructuras que contienen los heteroátomos están distribuidas en todo el intervalo de ebullición de las fracciones destiladas del crudo, pero generalmente se incrementa la concentración y complejidad de estas estructuras, en las fracciones con mayores puntos de ebullición y en el residuo no volátil.

Como una consideración general, un alimento (feedstock) para HDS es una fracción de combustible o corriente que contiene compuestos de azufre a ser removidos o apartados antes de un procesamiento adicional en la refinería o para cumplir con las normas comerciales de productos finales. Las fracciones de bajo punto de ebullición (naftas ligeras) principalmente contienen compuestos organosulfuros alifáticos denominados tioles, tioeteres y disulfuros.

ANTECEDENTES

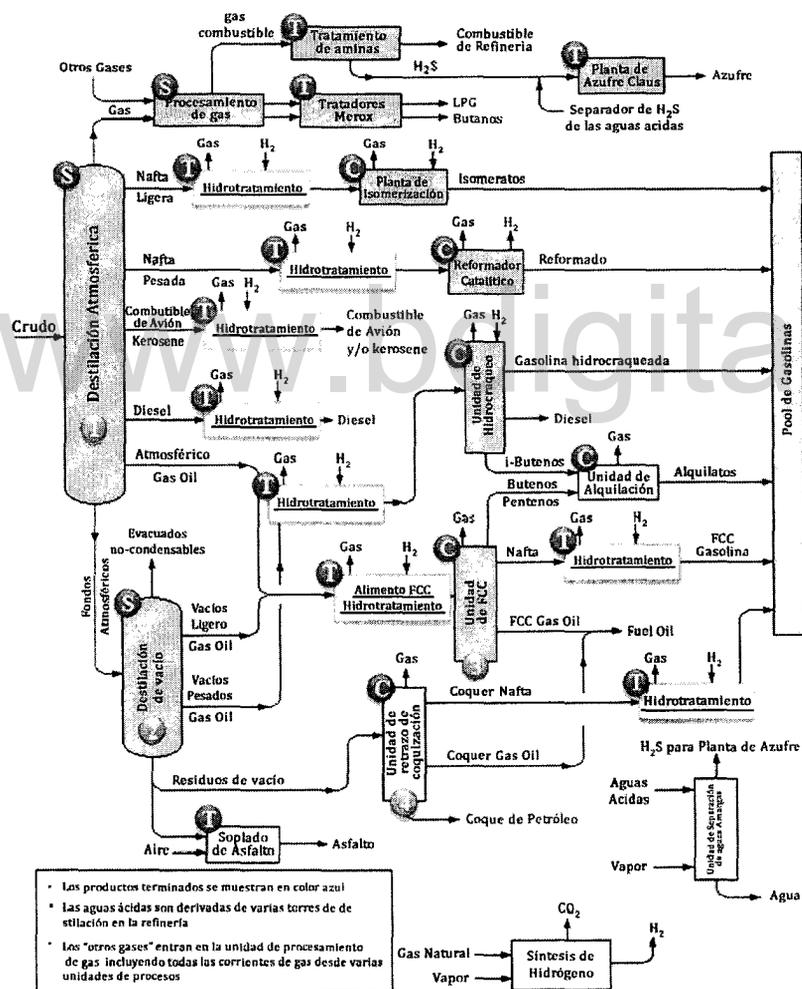


Figura 2. Ejemplo de un diagrama de flujo de una refinería

Estos son muy reactivos y pueden ser removidos fácilmente. Fracciones con alto punto de ebullición, como nafta pesada, diesel de primera destilación (gasoil) y nafta ligera (FCC), contienen tiofeno, benzotiofenos y sus derivados alquilados. Estos compuestos son más difíciles de convertir por vía de hidrotratamiento. Las fracciones

más pesadas tipo blend del pool de gasolinas y diesel (abajo nafta de FCC y el diesel de coquización) contienen principalmente alquilbenzotiofenos, dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos. La fracción con mayores puntos de ebullición contienen relativamente más compuestos de sulfuro y con más altos pesos moleculares, tal como se muestra en la Figura 3.

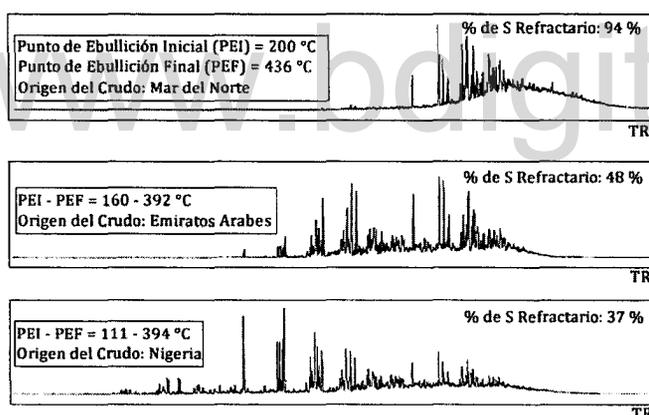


Figura 3. Porcentaje de compuestos de sulfuros refractarios en feedstock como una función del punto de ebullición.

La reactividad relativa de los compuestos sulfurados en HDS muestra el siguiente orden tiofeno > alquiltiofeno > benzotiofeno > alquilbenzotiofeno > dibenzotiofeno > alquildibenzotiofeno sin sustituyentes en la posición 4 ó 6 > alquildibenzotiofeno con una sustitución en cualquiera de las posiciones 4 ó 6 > 4,6-dialquildibenzotiofeno [4]. En la Figura 4, se muestra una escala relativa de reactividad de los diversos sulfuros presentes en las fracciones, en función del tamaño y posición de los grupos alquil sobre los anillos.

Los numerosos tipos de fracciones que requieren tratamiento con hidrógeno y sus diferentes orígenes dentro de la planta explican el creciente interés en una mejora del rendimiento y la eficiencia del proceso de hidrotratamiento.

Cada una de las materias primas anteriormente mencionadas requiere HDS para ser tratados en condiciones específicas a partir de sus compuestos de azufre. Sin

embargo, el proceso de hidrotratamiento generalmente utilizado sigue siendo el mismo y se describe en la siguiente sección.

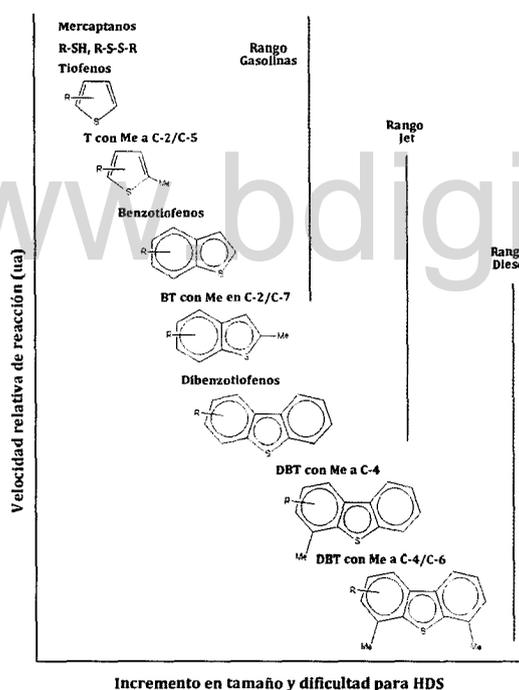


Figura 4. Reactividad de diversos compuestos organo- sulfurados en reacción de HDS en función del tamaño y posición de los grupos alquil sobre los anillos

III.4. Hidroprocesamiento

El hidrotratamiento catalítico, se refiere a una variedad de procesos catalíticos de hidrogenación de hidrocarburos y remoción de azufre [hidrodesulfuración (HDS)], nitrógeno [hidrodenitrogenación (HDN)], oxígeno [hidrodeoxigenación (HDO)] y metales [hidrodemetalización (HDM)], de las diferentes corrientes de petróleo en la refinería.

Hay varias claves en la ingeniería del proceso asociada con el hidroprocesamiento, incluyendo hidrocraqueo e hidrotratamiento [2].

El hidrocrqueo es un método establecido y fiable para la transformación de fracciones de bajo valor de petróleo pesado en productos con mayor valor agregado. En el proceso de hidrocrqueo, fracciones pesadas de petróleo de bajo coste se hacen reaccionar con hidrógeno a alta temperatura (350 – 400 °C) y presión (9 – 20 MPa) en presencia de un sistema catalizador optimizado para obtener productos de alto valor agregado: gasolina, combustible de aviación y naftas para la producción de gasolina o como materia prima aguas abajo [5].

Mientras que un cambio significativo en el peso molecular se produce durante el hidrocrqueo, el hidrotratamiento generalmente implica solo pequeños cambios en la estructura molecular global.

III.4.1. Hidrotratamiento

El propósito de estos procesos es el de saturar las moléculas que se encuentran en la fracción y remover los heteroátomos no deseados, sin cambiar significativamente el intervalo de puntos de ebullición ni la distribución del tamaño molecular. Las reacciones de hidrocrqueo, que si producen estos cambios, frecuentemente ocurren de manera simultánea y en muchos casos, estas son deseadas. Actualmente, el hidrotratamiento es usado ampliamente, tanto para la conversión de corrientes pesadas como para mejorar la calidad de los productos finales. Adicionalmente, juega un papel fundamental en el pretratamiento de alimentaciones para otros procesos de refinación, como es el caso de la reformación catalítica, el craqueo catalítico de efluentes (FCC) e hidrocrqueo. Este proceso resulta de gran importancia para ajustar el producto a las regulaciones que ya han sido mencionadas, las cuales establecen que los combustibles deben ser purificados para disminuir las emisiones contaminantes de óxidos de azufre y de nitrógeno que contribuyen a la formación de lluvia ácida. Además, desde el punto de vista de procesamiento, hay otra importante razón para remover los sulfuros desde las corrientes dentro de una refinería de petróleo puesto que el azufre, aun en concentraciones muy bajas, envenena a los catalizadores de metales nobles (platino y renio) en las unidades de reformación catalítica que son usadas subsecuentemente

para aumentar el nivel de octanos de la corriente de naftas, por ejemplo. Consecuentemente, este proceso es una de las más grandes aplicaciones de catálisis industrial sobre la base de cantidad de material (fracción de crudo) procesado por año. Basado en la cantidad de catalizador vendido por año, el catalizador de hidrotratamiento constituye el tercer catalizador más vendido después de catalizadores para sistemas gaseosos y catalizadores de craqueo de fluidos [6].

Aunque hay variaciones significativas de una región a otra, está claro que las regulaciones ambientales permitieron hacer ajustes en las refinerías, dada las importantes consecuencias negativas de las emisiones de estos gases nocivos, para introducir mayor capacidad de hidrotratamiento en las mismas. Por ejemplo, la hidrodesulfuración profunda (Deep-hydrodesulfurization, deep-HDS) y la reducción de aromáticos fueron consecuencia de importantes investigaciones en este ámbito. Pensar en procesos de hidrotratamiento más eficientes, es un nuevo reto y tendrá un importante impacto en el rendimiento de las refinerías que podrá ser visto en el futuro cercano.

La necesidad de reducir los niveles de contaminantes de los combustibles, lubricantes y otros derivados, así como la explotación de crudos cada vez más pesados, hacen prever que el hidrotratamiento cobrará aun más importancia. Las modificaciones al "*Acta del Aire Limpio*", enmendada por última vez en 1990 por el Congreso Norteamericano y los límites máximos permisibles de contaminantes en combustible propuestos por la Directiva 98/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 13 de Octubre de 1998, relativa a las medidas que deben adoptarse contra la contaminación atmosférica causada por las emisiones de los vehículos de motor, se muestran en la Tabla 3. Con estas medidas se persigue alcanzar una drástica reducción de los contaminantes presentes en combustibles como gasolina y diesel, debido al crecimiento anual de la demanda mundial de estos derivados para el transporte, sin embargo hasta la fecha no se han alcanzado los límites propuestos.

Como se mencionó antes, las impurezas removidas durante el hidroprocesamiento son principalmente metales, compuestos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno.

Tabla 3. Límites máximos de compuestos regulados para los tres mayores derivados del petróleo, propuestos por el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea

Especificaciones	Europa				EEUU
	1999	2000	2005	2010	
<i>Gasolina</i>					
S (ppm)	500	150	50	≤10	18-20
Benceno (%vol)	5	1	≤1	≤1	0.4-0.6
Aromáticos (%vol)		42	35	≤35	23
Olefinas (%vol)		18	14-18	≤10	3.5-4.0
Oxígeno(%vol)	2.7	2.7	< 2.7	< 2.7	2.0-2.2
<i>Diesel</i>					
Densidad máxima	0.860	0.845	0.840-0.845	0.82-0.84	0.842
S (ppm)	500	350	50	≤10	140
Numero de cetanos	49	51	51-53	>55	53.8
Destilado 95% vol	370	360	340-360	≤340	
Poliaromáticos (%peso)		11	3-11	≤2	
<i>Combustible para calefacción domestica</i>					
S (% peso)	0.2	0.2	0.2	0.1	

El azufre es el más común, pero al mismo tiempo, es la impureza menos tolerable. Sin embargo, puesto que el incremento de los pasos para obtener productos refinados desde el crudo es considerable, son requeridos, para mejorar la calidad de los productos, muchos otros procesos tales como: hidrodesulfuración (HDS), la remoción de metales (hidrodesmetalización, HDM), nitrógeno (hidrodenitrogenización, HDN) y en algunos casos también oxígeno (hidrodeoxigenación, HDO). Otra posible vía para obtener productos hidrotratados de calidad adecuada (deseada) podría ser hidrotratamiento de mezclas (blends) de varias fracciones destiladas. Un estudio de los efectos de hidrotratamiento catalítico sobre calidad de diesel usando alimentos preparados por diferentes mezclas fue hecho por Ancheyta-Juaréz *et al.* [7, 8]. Sus resultados mostraron que las especificaciones de diesel, en contenido de sulfuros y número de cetanos, podría ser alcanzado a través de un único paso de hidrotratamiento de estas mezclas en condiciones moderadas de operación. El entendimiento profundo del hidrotratamiento y la necesidad de productos de mejor calidad conduce al desarrollo del procesamiento del crudo usando dos etapas de reacción: el mismo equipo demostró [9], que una primera estación que busca remover los metales, mientras que

la hidrodesulfuración es la reacción principal en la segunda etapa. Una idea similar, pero con solo hidrodesulfuración, fue presentada por Reindhoudt *et al.* [10], donde la aplicación de un reactor de HDS separado, seguido de un proceso convencional de HDS en el cual un catalizador hecho a la medida es más efectivo para remover el remanente (mas refractario) de los compuestos sulfurados. *Esto es lo que se denomina HDS profunda (Deep-HDS) y es el objetivo de este proyecto, donde se busca sintetizar catalizadores más eficientes para esta reacción en específico.*

III.4.2. Hidrodesulfuración (HDS)

El azufre constituye la impureza más abundante en el crudo, variando su contenido según el origen del petróleo (Tabla 1). La cantidad de S puede ser tan baja como 0,1% en peso, como es el caso del norte de África e Indonesia, o puede incrementarse entre 2-5% en peso como en Arabia Saudita y Venezuela. En la fracción de naftas de bajo punto de ebullición, el azufre se encuentra principalmente en la forma de tioles (mercaptanos), sulfuros, disulfuros o tiofenos. Para las fracciones de kerosene y gasoil, de destilado intermedio, los compuestos tiofénicos están principalmente constituidos por estructuras benzo- y dibenzo-tiofeno.

Utilizando técnicas de análisis, como la cromatografía de alta resolución y espectrometría de masas, se han identificado diferentes especies sulfuradas en las fracciones de destilado. Los componentes que se mantienen presentes después de la HDS también se encuentran en la alimentación y corresponden a un pequeño grupo de compuestos de alto punto de ebullición, dibenzotiofenos sustituidos con alto grado de impedimento estérico.

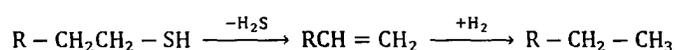
La reactividad de los compuestos organosulfurados depende fuertemente de su estructura. Los grupos sustituyentes adyacentes al átomo de S generalmente retardan el proceso de HDS. Los sustituyentes metilos en la posición *orto* y *para* promueven el rompimiento de enlace C-S comparado con estos en posición *meta*. Usando cálculos de orbitales moleculares, considerando en términos del efecto de las propiedades electro-donadoras de los sustituyentes (efecto inductivo) y su posición en el anillo sobre la labilidad del enlace C-S. Estos átomos adyacentes al átomo de S decrecen la

reactividad principalmente a través de los efectos estéricos. Este último efecto es especialmente marcado para dibenzotiofeno, el compuesto 4,6-Me₂-DBT siendo aproximadamente diez veces menos activo que los compuestos sin los grupos metilos [11]. Esto es importante para el alimento en el proceso real, pues se ha observado que los compuestos dialquildibenzotiofenos sustituidos en las posiciones 4,6 permanecen intactos para las etapas finales de HDS.

Nuestro compuesto de referencia para evaluar los materiales sintetizados en sus propiedades catalíticas, en este proyecto es uno de los compuestos más refractarios: 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-Me₂-DBT).

III.4.2.1. Mecanismo general de la reacción de HDS

Tioles alifáticos aromáticos son intermediarios en las reacciones de apertura de anillo de los compuestos cíclicos que contienen azufre. Estos tienen una alta reactividad, y el átomo de azufre puede ser fácilmente removido, que explica porque ellos no aparecen en el combustible. Los tioles alifáticos pueden reaccionar a través de eliminación e hidrogenación:



y a través de hidrogenólisis:



Como se describirá más adelante, la hidrodeshulfuración es una reacción catalizada en fase heterogénea. Sulfuros de metales de transición soportados se ha encontrado que son muy buenos catalizadores para la reacción de HDS.

La eliminación tiene lugar por la reacción catalizada a través de los sitios ácido-base generados por el sulfuro del metal en la superficie. La reacción es un ejemplo de la eliminación del hidrogeno β tipo Hoffmann [12, 13, 14]. La hidrogenación y la hidrogenólisis toma lugar en la superficie del sulfuro metálico a través de la escisión

de los enlaces C-S y H-H y la formación del enlace C-H y S-H [15]. Los tioles alifáticos que contienen un átomo de hidrógeno β -H sufren eliminación más rápido que la hidrogenólisis [16]. Tioles alifáticos sin átomos de hidrógeno β -H, tal como el metanetiol [17], sufre hidrodesulfuración a través de hidrogenólisis. La hidrodesulfuración de tiofenol principalmente se obtiene benceno [18] y puede también ocurrir por hidrogenólisis.

El mecanismo de reacción con compuestos sulfurados que contienen anillos aromáticos no es tan simple, y puede ocurrir por varios caminos de reacción. Se han sugerido diferentes vías para explicar la formación de butano a partir de la HDS de tiofeno. Basados en estudios realizados a presión atmosférica, en donde se determinó la presencia de butadieno y la ausencia de tetrahidrotiofeno en los productos de reacción. Mientras el mecanismo de HDS del tiofeno a baja presión se mantiene en debate, a elevadas presiones de H_2 se considera, más probable la vía de hidrogenación de tiofeno a tetrahidrotiofeno. Se ha propuesto una ruta que comienza con la ruptura del enlace C-S y la salida directa del azufre, generando butadieno que sucesivamente es hidrogenado, hasta llegar a la formación del butano (Figura 5, ruta a-b). Sin embargo, un tratamiento simplificado sobre el orbital molecular de tiofeno adsorbido en una sección hipotética de Mo_xS_y , ha sugerido que el mecanismo pasa por una hidrogenación parcial previa a la ruptura del enlace C-S.

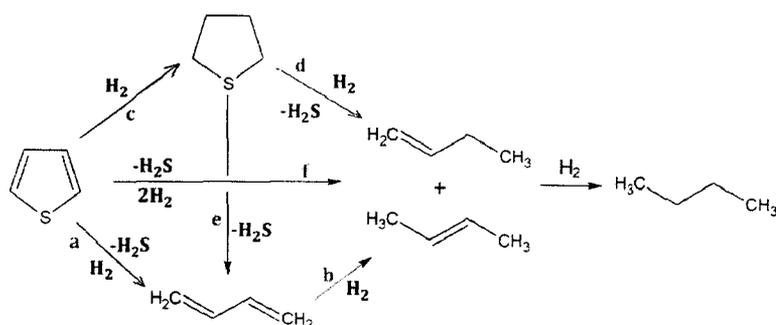


Figura 5. Mecanismos propuestos para la HDS del tiofeno [19]

ANTECEDENTES

Por otro lado se ha propuesto la HDS directa del tiofeno a buteno (ruta f), basado en la ausencia del tetrahidrotiofeno en la fase gaseosa. Estas consideraciones suponen que los intermediarios se encuentran retenidos en los sitios de reacción sobre la superficie del catalizador a medida que transcurre la reacción, en otras palabras, un mecanismo concertado.

En un estudio de reactividad de tetrahidrotiofeno sobre MoS₂ a baja presión Blake *et al.* [19] se detectó una cantidad importante de tiofeno y butadieno, lo que llevó a proponer dos rutas diferentes para la HDS del compuesto, siendo estas e, b y c, a, b (ver Figura 5). Al realizar los estudios a presiones elevadas y empleando en algunos casos los análogos más pesados del tiofeno, se encontraron presentes intermediarios hidrogenados que contienen azufre, lo que sugiere probables rutas paralelas o que la pre-hidrogenación podría ocurrir antes de la ruptura del enlace C-S [20, 21].

Cuando el nivel de hidrodesulfuración corresponde a la eliminación del 99,99% de azufre a partir de un crudo típico que contiene 1,5% en peso de azufre que corresponden a los intentos de la Unión Europea para el año 2011, la remoción de los compuestos de azufre más refractivos (dibenzotiofeno y derivados alquilados) son esenciales y el proceso de eliminación toma el nombre de HDS profundas o ultra-profundas.

III.4.2.2. Hidrodesulfuración profunda

La hidrodesulfuración profunda de los combustibles implica que más y más de los compuestos sulfurados, menos reactivos, puedan ser convertidos. Así, principalmente, la HDS-profunda implica la conversión de los compuestos más refractivos tales como benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y sus alquilderivados. El carácter altamente refractario de estos compuestos automáticamente implica la presencia de un catalizador para que ocurra la reacción de HDS.

Al estudiar las moléculas más complejas como el dibenzotiofeno, DBT, se ha postulado que el proceso efectivamente ocurre a través de dos rutas paralelas. El

mecanismo de HDS de DBT ha sido bien estudiado [4]. El bifenilo (BP) es formado a través de una doble hidrogenólisis, y obtener la así denominada desulfuración directa (DDS), que es la vía de reacción que mas ocurre (80-90%). Esto puede también reaccionar por hidrogenación parcial de uno de los anillos fenilos, formando tetrahidrodibenzotiofeno (4H-DBT) y hexahidrodibenzotiofeno (6H-DBT), seguido por el rompimiento del enlace C-S por hidrogenólisis o por eliminación e hidrogenación del doble enlace. El resultante aritiol es desulfurizado a ciclohexilbenceno (CHB), análogo a la desulfurización de tiofenol antes descrita. Esta ruta es denominada la ruta de hidrogenación (HYD), (Figura 6).

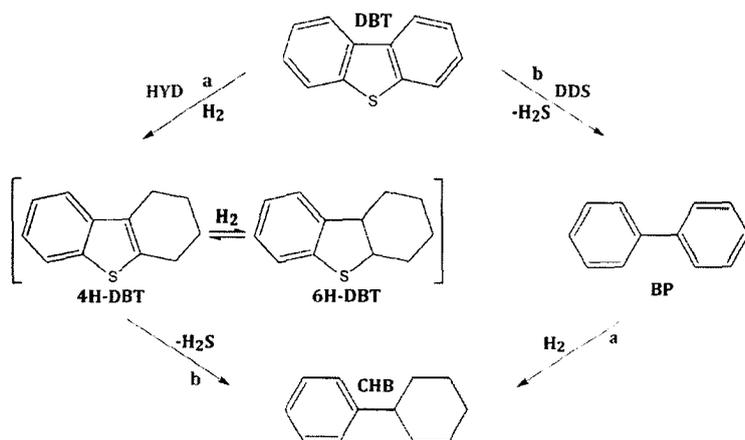


Figura 6. Esquema de reacción para HDS del DBT [22]

Singhal et al. [4] han reportado que ambas rutas (a,b) pueden ocurrir dependiendo de la naturaleza del compuesto sulfurado. Cuando la densidad electrónica se encuentra predominantemente localizada en el átomo de azufre, se genera su remoción directa de la molécula, mientras que si la densidad de carga se encuentra deslocalizada, como es el caso de grandes sistemas aromáticos, está más favorecida la reacción de hidrogenación previa y posteriormente la ruptura del enlace C-S.

ANTECEDENTES

En resumen, podría decirse que todas las rutas propuestas pueden coexistir, la contribución de cada una de ellas vendrá determinada por las condiciones de reacción y especialmente, por la presión de hidrógeno utilizada.

Los grupos alquilo próximos al átomo de sulfuro, como en el compuesto 4,6-dialquildibenzotiofeno, dificulta estéricamente la adsorción de la molécula perpendicular a la superficie del catalizador (ver Figura 6). En consecuencia, no puede ser establecida una unión lo suficientemente fuerte entre el átomo de S del 4,6-dialquildibenzotiofeno y el sitio activo en la superficie del catalizador, por lo tanto, la eliminación del átomo de azufre a través de la ruta DDS está fuertemente suprimida.

La vía de hidrogenación (HYD) es casi igual de rápida para el 4,6-dialquildibenzotiofeno como para el dibenzotiofeno, que puede ser explicado por adsorción y reacción del 4,6-dialquildibenzotiofeno que ocurre en paralelo a la superficie (Figura 7). Debido a que la velocidad de DDS es más rápido para dibenzotiofeno, pero lento para el 4,6-dialquildibenzotiofeno, la ruta de HYD es minimizada (10-20%) para dibenzotiofeno y mayor (pero igualmente lenta) para el 4,6-dialquildibenzotiofeno. Estas son las razones, normalmente propuestas por las que las moléculas de 4,6-dialquildibenzotiofeno se encuentran entre las más difíciles de desulfurar.

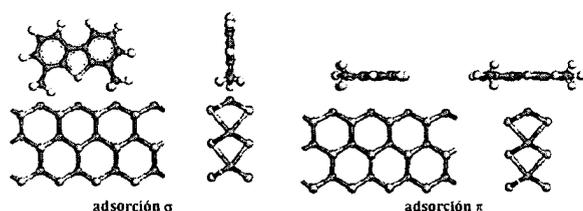


Figura 7. Adsorción del 4,6-Me₂-DBT en el modo σ y π , respectivamente.

Un trabajo llevado a cabo por Song *et al.*, permite entender los pasos de reacción involucrados en HDS de los más comunes de los dialquildibenzotiofenos: 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-Me₂-DBT). Un esquema muy similar al descrito para el HDS de dibenzotiofeno se ha sugerido, tal como se muestra en la Figura 8 [23, 24]. Nuevamente, se presentan dos vías principales: DDS y HYD. Una ruta de isomerización

también se ha descrito, en donde los grupos metilo migran, pero esto es probable que opere en presencia de catalizadores ácidos [25, 26]. La ruta de HYD ocurre a través de hexahidrodimetildibenzotiofeno (6H-DMDBT) y forma metilciclohexiltolueno (MCHT). La ruta DDS produce 3,3'-dimetilbifenil (3,3'-DMBP). La interconversión entre estos productos se cree que es lenta. Además, la hidrogenación de MCHT conduce a la dimetilbicyclohexano (DMBCH) como producto final, mientras que el producto totalmente hidrogenado 12-hidro-dimetildibenzotiofeno (12H-DMDBT) generalmente no se observa.

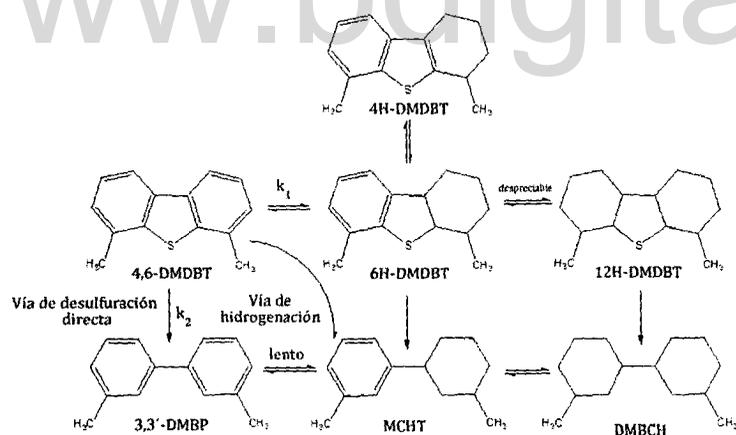


Figura 8. Esquema de reacción para la hidrodesulfuración de 4,6-Me₂-DBT [27]

En lo que concierne al HDS de benzotiofeno, se ha reportado que el mecanismo de reacción es similar a la ruta HYD de dibenzotiofeno [4]: en primer lugar ocurre la hidrogenación a dihidrodibenzotiofeno anterior a la hidrogenólisis de apertura de anillo y finalmente hidrogenólisis para remover el azufre en forma de H₂S.

La desulfuración del 4,6-Me₂-DBT principalmente ocurre vía hidrogenación, lo que sugiere la importancia del carácter "hidrogenante" del catalizador usado para esta reacción.

Las regulaciones actuales sobre el contenido de azufre para los combustibles de automoción, en las industrias petrolera se ha integrado sistemáticamente con HDS-profundo en su proceso global. Como esta reacción concierne principalmente a

los compuestos sulfurados más refractarios antes mencionados, es relevante su aspecto catalítico. Es por ellos, que hay un gran desafío en la investigación de la reacción de HDS, por lo que en la comunidad científica se hace una extensa búsqueda para la mejora de la actividad y selectividad que evitaría cambios importantes en los procesos actuales.

III.4.3. Catalizadores de HDS

La selección de un catalizador para un cierto proceso está basada en estudios de actividad, selectividad y tiempo de vida. Esto es generalmente una tarea muy larga y difícil. Una vez que se encuentra el catalizador adecuado, para obtener el producto con la calidad deseada, la búsqueda de un catalizador mejor comienza inmediatamente.

Como se ha mencionado anteriormente, la hidrodesulfuración es una reacción catalizada en fase heterogénea. La selección de un catalizador depende principalmente de la conversión requerida y las características del feed requeridos. El catalizador ideal de hidrotratamiento debe ser capaz de eliminar azufre, nitrógeno y, en algunos casos específicos, los átomos de metales de las corrientes de la refinería. Al mismo tiempo, debe mejorar otras especificaciones del combustible, tales como octanos, número de cetanos y contenido de aromáticos, esenciales para un combustible de alta calidad, ajustándose a la legislación ambiental de la región. Como ya sabemos las características del feed de las refinерías varía considerablemente, además de la concentración de impurezas y las propiedades físicas, por lo que comúnmente es necesario hacer ajustes y cambios considerables en la cantidad y calidad del catalizador. Es por ello, que pensar, que un catalizador universal o sistema catalítico ideal para procesos de hidrotratamiento *no existe*. Con respecto a las propiedades químicas y físicas, una amplia gama de catalizadores de hidroprocesamiento se han desarrollado para diversas aplicaciones comerciales.

III.4.3.1. Catalizador convencional para HDS

Cualquier catalizador que presenta actividad en hidrogenación podría ser un catalizador potencial para HDS, en cierta medida. Sin embargo, los sulfuros de metales del grupo VIB (cromo, molibdeno y tungsteno) que son particularmente activos para desulfuración, especialmente cuando es promovido con metales del grupo VIII (cobalto y níquel) [11]. El primer uso industrial de los catalizadores de hidrotratamiento basados en Mo apareció después de la primera guerra mundial [28]. Durante décadas, los metales básicos que participan en la fase activa se han mantenido sin cambios, a pesar de los numerosos esfuerzos para reemplazarlos por los elementos más activos ó menos costosos. No obstante, su rendimiento se ha mejorado en gran medida por la optimización de la síntesis de los soportes, mediante la adición de elementos adyuvantes, tales como F, B, y Si, y por el desarrollo de nuevos métodos de preparación [29].

Un catalizador clásico de HDS está constituido por MoS_2 y una fase denominada soporte (usualmente sobre Alúmina, Al_2O_3) y un segundo metal tal como Ni ó Co. Se escribe como Co (Ni) Mo/ Al_2O_3 y, a menudo referido como “CoMo” ó “NiMo”, dependiendo del catión promotor.

La siguiente sección arroja luz sobre la forma en cómo se obtienen los catalizadores de HDS y la importancia y la influencia de los diferentes constituyentes sobre su eficacia

III.4.3.2. Papel del soporte

Aunque la naturaleza química del sitio activo es un sulfuro y virtualmente ha permanecido la misma desde hace varias décadas, la calidad del soporte ha sido significativamente optimizada y su estructura de poro, en particular, ha sido adaptado al peso molecular de las materias primas procesadas, especialmente cuando se trata de alimentos muy pesados.

Luck [30] revisó los efectos del soporte en diferentes reacciones, y muchos otros investigadores [31-36] de renombre mundial han estudiado su papel en la reacción de HDS o de hidrogenación. Se encontró que la alúmina era eficaz como un

soporte para catalizadores de hidrotratamiento catalítico desde el comienzo de la aplicación industrial del proceso y Ledoux et al., mostró que el mejor soporte era Al_2O_3 en términos de actividad de HDS. Reportó que la fase γ era la mejor comparado con alúminas amorfas tales como η , θ y χ , debido principalmente a la influencia de su cristalinidad y orientación superficial que favorece el anclaje de la fase activa [37, 38], y también a la mejora que proporciona las propiedades ácidas de la fase sulfurada promoviendo sus propiedades catalíticas [39]. Casi toda el área superficial se encuentra en los poros de la alúmina ($200\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$) y los metales están dispersos en una delgada capa sobre la superficie de la alúmina y dentro de los poros. Este tipo de catalizador despliega una gran superficie catalítica para un pequeño peso del catalizador. Por esta razón la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el soporte más común de las catalizadores convencionales de HDS.

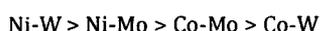
Muchos investigadores han explorado vías para modificar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (por ejemplo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{F-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$) o desarrollando soportes no-tradicionales para HDS, tales como SiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, MgO , CeO_2 , carbón, zeolitas y materiales mesoporosos (MCM-41). La incorporación de un sólido ácido dentro del soporte ayuda a la adsorción y también promueve la hidrogenación a través de la protonación seguida por la transferencia de hidruros. Un sólido ácido puede también isomerizar DBTs sustituidos en DBTs no-sustituidos, lo que permite acelerar la eliminación de azufre en los catalizadores convencionales. Sin embargo, tales catalizadores acido-asistidos son propensos a la coquización y envenenamiento por la formación de compuestos organonitrogenados.

Además de la naturaleza química del catalizador, su estructura física (por lo tanto del soporte) es también importante para determinar la actividad de hidrogenación, particularmente para alimentos más pesados. Cuando se utiliza gasoil y residuos, el material de alimentación está en fase líquida bajo condiciones estándar de reacción. El alimento e hidrógeno deben difundirse a través de este líquido antes de que la reacción tenga lugar en la superficie interna de la partícula del catalizador. A altas temperaturas, las velocidades de reacción pueden ser mucho mayores que las velocidades de difusión, y puede desarrollarse gradientes de concentración dentro de

la partícula del catalizador. Por lo tanto, la elección de la porosidad del catalizador es un parámetro importante. Se utilizan catalizadores de alta área superficial (aproximadamente 300 m²/g) y de baja a moderada porosidad (desde 12 Å de diámetro de poro en el caso de componentes ácidos cristalinos a 50 Å o más cuando se basan en materiales amorfos). Con las reacciones que involucran alimentos con altos pesos moleculares, la difusión en los poros puede ejercer una gran influencia, y los catalizadores con diámetros de poro mayor que 80 Å son necesarios para una conversión más eficiente.

III.4.3.3. Fase activa y estructura de los catalizadores soportados para HDS

Dentro de la serie de promotores de cobalto o promotores de níquel de los metales del grupo VIB (Mo ó W) basados en catalizadores soportados en γ -Al₂O₃, la clasificación para la hidrogenación es:



Aun cuando la combinación Ni-W es la mejor para hidrogenación, es preferida la de Ni-Mo pues es sustancialmente más económica, abundante y manejable. El catalizador clásico de hidrotratamiento en forma de óxido es preparado a nivel industrial por impregnación del volumen de poro de γ -Al₂O₃ con solución acuosa usualmente de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ y Co(NO₃)₂ ó Ni(NO₃)₂, seguido por secado o por co-impregnación de ambas sales y posterior secado. Antes de ser usado este catalizador suele calcinarse a 500 °C en aire. El fosfato se agrega a menudo como ácido fosfórico o fosfato de amonio para aumentar la solubilidad del molibdato por la formación de complejos de fosfomolibdatos. La forma de sulfuro, que es realmente el catalizador de hidrotratamiento, puede obtenerse a través de sulfuración con una mezcla de H₂ y H₂S, tiofeno, CS₂, dimetil-disulfuro ó una corriente de crudo, dependiendo de los procesos considerados. Las propiedades del catalizador sulfurado final dependen en gran medida de la calcinación y los pasos de sulfuración. Las temperaturas óptimas de calcinación y sulfuración para Al₂O₃ como soporte están en el intervalo de 400 a 500 °C.

Desde los años 70, varios equipos trabajaron en la elucidación de la estructura de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y diferentes modelos (en referencia a las interacciones entre los metales y el soporte, así como entre los metales) han sido propuestos: el modelo de mono-capa [40-44], el modelo de intercalación [45, 46], el modelo de pseudo-intercalación [11, 47] y el modelo de contacto sinergia [11, 48-50]. Sin embargo, el desarrollo de nuevos métodos de caracterización, como espectroscopia Mössbauer, la espectroscopia extendida de adsorción de rayos X de estructura fina (EXAFS), y espectroscopia infrarroja, permitió que Tøpsoe y colaboradores [51-59] proporcionar la descripción estructural detallada del catalizador "CoMo" y una nueva explicación del efecto de promoción, hoy ampliamente aceptado. El cobalto puede estar presente en tres formas después de la sulfuración (Figura 9), como cristalitas de Co_9S_8 sobre el soporte, como iones de cobalto (Co^{2+}) en los sitios tetraédricos en la red $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la fase denominada Co-Mo-S, que fue demostrado ser estructuras similares de MoS_2 con los átomos de cobalto situados en los bordes en cinco sitios de coordinación (Figura 10).

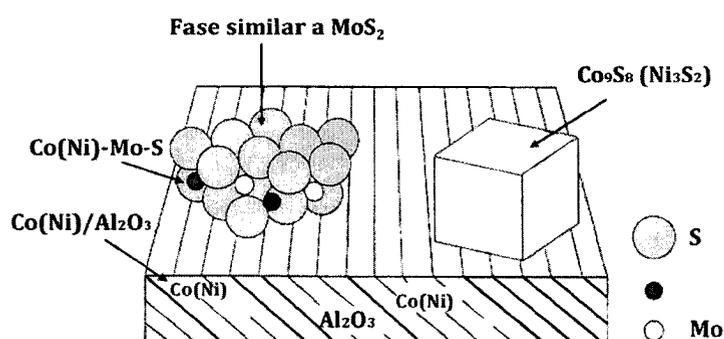


Figura 9. Representación esquemática de las diferentes fases presentes en un catalizador soportado [59]

Dado que las partículas de Co_9S_8 (o Ni_3S_2) tienen una actividad catalítica baja y cubren las partículas de MoS_2 , la actividad disminuye a altas relaciones Co/Mo . El máximo de actividad se observa normalmente con una relación Co/Mo de 0.3-0.5. Esto implica que las partículas de MoS_2 presentes en el soporte Al_2O_3 debe ser lo

suficientemente pequeñas como para tener una proporción similar del número de átomos de borde de Mo (Mo_e) con el número total de átomos de Mo (Mo_e/Mo similar a Co/Mo). Los catalizadores comerciales contienen proporciones Co/Mo o Ni/Mo molares ligeramente por encima de 0.5, a las cargas de Mo en el orden de 10-15 % en peso.

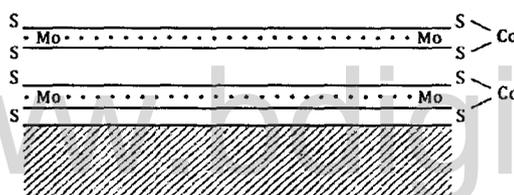


Figura 10. Modelo de decoración de los puentes de la estructura de los átomos de Co en el sulfuro de Co-Mo/ Al_2O_3 [6]

El catalizador “CoMo” fue el catalizador usado en la mayoría de los procesos de hidrodesulfuración que explica la gran cantidad de datos obtenidos para esta estructura de Co-Mo-S. Sin embargo, catalizadores usando níquel como promotor han sido redescubiertos como una opción interesante con respecto a la hidrodesulfuración profunda. Similitudes entre los catalizadores “CoMo” y “NiMo” se han observado, sobre todo la promoción de efecto similar de átomos de níquel y la estructura del Ni-Mo-S muy similar a la Co-Mo-S [57]. Sin embargo, pequeñas diferencias en la estructura todavía existen. Cálculos DFT han aportado una gran cantidad de información sobre las estructuras de Co-Mo-S y Ni-Mo-S (Figura 11) [60-66]. Los átomos de Mo en el borde están totalmente coordinados por seis átomos de azufre en un arreglo prismático trigonal. Los átomos de Mo están rodeados por 4 átomos de azufre, en el exterior en dos posiciones en puente entre los átomos de Mo en una configuración en zigzag, de modo que los átomos de Mo están en coordinación tetraédrica distorsionada. La posición más estable para el átomo promotor sea Co ó Ni es en los bordes de las partículas de MoS_2 . Los átomos de Ni se localizan preferentemente en el metal en puente y no están cubiertos por átomos de azufre. En consecuencia, los átomos de Ni tienen una coordinación plano cuadrada con respecto al azufre coordinado con posiciones de coordinación abiertas. Los átomos de Co están

situados preferiblemente en los puentes de S. Los átomos de Co están también coordinados por cuatro átomos de azufre, los dos exteriores en la posición en puente, pero al contrario del caso de los átomos de Mo, las posiciones del puente son regulares, lo que lleva a la coordinación de azufre sea tetraédrica.

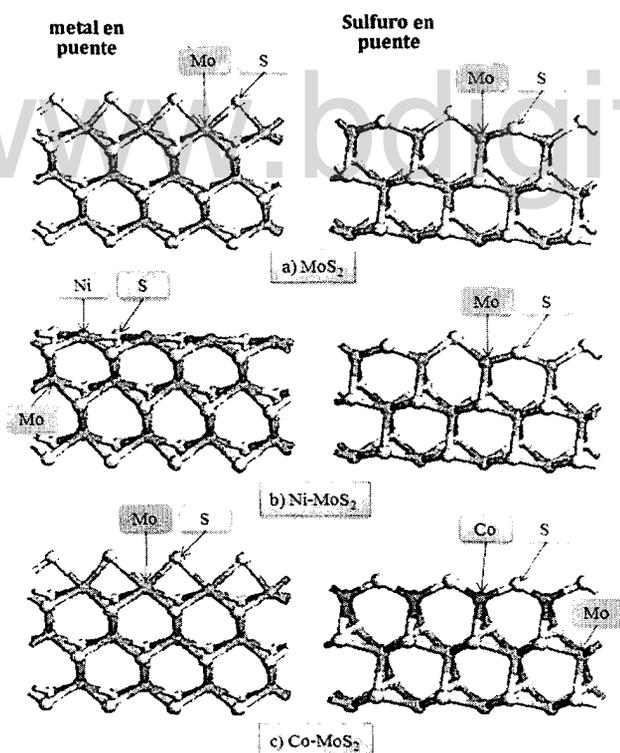


Figura 11. Estructura de los puentes de S y metálicos de MoS₂, Ni-MoS₂ y Co-MoS₂ bajo condiciones clásicas de sulfidación, predichas por cálculos de DFT [6]

III.4.3.4. Sitios activos y desactivación

A menudo se ha asumido que los sitios catalíticamente activos en un catalizador de hidrotratamiento son cationes de Mo en la superficie de los cristallitos de MoS₂, con al menos una vacante de azufre, de modo que la molécula puede

químicamente enlazarse con el catión de Mo [67, 68]. Como los aniones de azufre ubicados en los planos basales de MoS₂ son más difíciles de eliminar que los aniones en los bordes y las esquinas, iones expuestos de Mo estarán predominantemente presentes en los bordes y las esquinas y la catálisis se producirá en estas posiciones [69]. La actividad de un catalizador de HDS MoS₂/Al₂O₃ aumenta sustancialmente cuando se añade Co o Ni. Este efecto se atribuye a la fase presente del promotor Co(Ni)-Mo-S. Los cálculos citados de DFT indican que una acción combinada de ambos metales es responsable de la catálisis [60, 61, 62]. Se demostró que un átomo de azufre unido a un átomo de níquel o cobalto o entre un átomo de cobalto y un átomo de molibdeno está menos fuertemente unido a un átomo de azufre entre dos átomos de molibdeno y pueden ser más fácilmente eliminados, lo que promueve la creación de una vacante. Los sulfuros de metales de transición más activos son los que tienen la fuerza más baja enlace metal-azufre [70]. Esto sugiere que la eliminación del azufre de los catalizadores es la etapa determinante de velocidad en HDS. Estudios realizados con elementos radiactivos conducen a la conclusión de que la adsorción de una molécula que contiene azufre en un anión vacante en la superficie del catalizador, un grupo cercano SH añade un átomo de hidrógeno y desorbe en forma de H₂S y, al mismo tiempo crea, una nueva vacante.

La vida del catalizador depende de propiedades como el feedstock y el grado de desulfuración deseado. Algunas de las moléculas presentes en el feedstock pueden actuar como inhibidores. Dependiendo de su calidad, el petróleo crudo contiene cantidades variables de compuestos aromáticos y componentes que contienen nitrógeno y oxígeno. Los compuestos de azufre pueden actuar también como inhibidores. Además, el H₂S (así como NH₃ y H₂O) formado como un producto de las reacciones de hidrotratamiento, también actúa como inhibidor. Todos estos compuestos de alguna manera pueden influir en la reactividad de los distintos compuestos de azufre y por lo tanto en la eficiencia de HDS. Esto se denomina el "efecto de la matriz" [1, 71].

El HDS, HDN y la desmetalización se producen simultáneamente en los sitios activos dentro de la estructura de los poros del catalizador, lo que implica una

ANTECEDENTES

competencia entre esas reacciones. El azufre y nitrógeno en los residuos son convertidos en sulfuro de hidrógeno y amoníaco en el reactor catalítico.

La desactivación del catalizador por coquización se incrementa en presencia de compuestos nitrogenados básicos y se vuelve aún más importante cuando la concentración de compuestos nitrogenados en el alimento más pesado es mucho mayor que en los destilados de destilación directa; los catalizadores ácidos utilizados en la conversión catalítica se envenenan por dichos compuestos básicos. Por esta importante consideración, los compuestos de nitrógeno se están convirtiendo en una de las principales preocupaciones cuando se trata de hidrot ratamiento y más específicamente en HDS y HDS-profunda [72, 73]. El efecto de envenenamiento de nitrógeno puede ser compensado en cierto grado operando a una temperatura más alta. Sin embargo, a temperaturas más altas, tiende a aumentar la producción de compuestos en el rango metano a la hasta butano y disminuye la estabilidad de funcionamiento del catalizador de manera que requiere una regeneración más frecuente.

La eliminación de azufre en el feedstock resulta en un gradual incremento de la actividad del catalizador, regresando casi al nivel de actividad inicial. Como con el amoníaco, la concentración del sulfuro de hidrógeno puede utilizarse para controlar con precisión la actividad del catalizador.

Los metales en el feedstock son depositados sobre el catalizador en la forma de sulfuros de metales, y el craqueo del feedstock produce material carbonaceo sobre el catalizador. Es por ello que se observa envenenamiento y cambios de actividad y selectividad del catalizador. La deposición de material carbonaceo es una reacción rápida que pronto es equilibrada a un nivel de carbón y es posible controlar por ajuste de la presión de hidrógeno dentro de los reactores. Por otro lado, la deposición de metales es una reacción lenta que es directamente proporcional a la cantidad de feedstock que pasa a través del catalizador. Esto último causa desactivación permanente del catalizador.

III.4.4. Usos de HDS-profunda

Hoy, muchos destilados medios desulfurados tienen bajo contenido total de azufre pero una concentración desproporcionadamente alta de especies sulfuradas muy refractarias. Desulfurar estos destilados pre-hidrotratados requiere diferentes catalizadores y condiciones de operación que las usadas para HDS de destilados crudos. Existen muchos procesos de HDS de destilados que han sido optimizados para tratar destilados crudos que cumpla con especificaciones en el rango de 350-500 wppm. La tecnología en HDS para estrechar este rango a régimen de ultrabaja concentración de azufre (< 50 wppm) radica en la desulfurización de dibenzotiofenos tetra-sustituídos y 4,6-disustituídos. Muchos catalizadores comerciales fueron optimizados para HDS de DBT no sustituidos, incrementando la velocidad de reacción al favorecer la hidrogenólisis. Cuando llevas a cabo el HDS, este catalizador no consume mucho hidrógeno.

Una situación muy diferente ocurre cuando la reacción de HDS se hace en presencia de DBTs sustituidos, los cuales principalmente dependen de la ruta de hidrogenación. Con el poco poder de hidrogenación que poseen, los catalizadores convencionales generalmente requieren altas presiones de hidrógeno o largos tiempos de contacto para lograr una velocidad aceptable de HDS. Sin embargo, muchas refinerías están limitadas por la presión de hidrógeno. Llevar a cabo HDS a muy altas temperaturas pone en peligro la calidad de los combustibles, en especial para el DIESEL. Para minimizar la inversión de capital y preservar la flexibilidad de las características de los productos, hay un incentivo enorme para alcanzar HDS-profundo a presiones parciales de hidrógeno bajas.

El desarrollo de una nueva generación de catalizadores para lograr este objetivo de bajos niveles de azufre y nitrógeno en el procesamiento de diversos tipos de alimentos presenta un interesante reto en el desarrollo de los catalizadores.

Catalizadores convencionales "CoMo" son relativamente mejores para la desulfuración siguiendo la vía de DDS que la vía HYD puesto que el catalizador "CoMo" su actividad de hidrogenación es relativamente bajo y, como consecuencia, se consume relativamente poco hidrógeno. Esto hace al catalizador "CoMo" atractivo

para la reacción de HDS de nafta de FCC, que contiene alquenos. El catalizador "CoMo" se utiliza también en la reacción de HDS de combustible diesel cuando no puede utilizarse altas presiones. En ese caso, se predetermina un tiempo de residencia más largo y temperaturas más altas. Si la unidad permite altas presiones, pueden ser utilizados, el catalizador "NiMo". Poseen una alta capacidad para saturar uno de los anillos aromáticos de 4,6-dialquildibenzotiofeno y por tanto se prefiere para HDS de corrientes de refinería que requieren extensa hidrogenación.

Zhang et al. [74] estudió ambos catalizadores "NiMo" y "CoMo", y reportó una mejor actividad del catalizador "NiMo" hacia los DBTs sustituidos. Esta más alta actividad, cuando se compara al catalizador "CoMo", fue atribuida a la diferencia en la actividad de ambos catalizadores para la hidrogenación de los anillos aromáticos de DBTs. Ya se ha mencionado que el carácter refractario de los sustratos alquildibenzotiofenos proviene del impedimento estérico que estos ofrecen y los efectos electrónicos de los sustituyentes en cierta posición, y la hidrogenación de los anillos aromáticos antes de la separación del azufre, y, por lo tanto, facilita la reacción de HDS [75]. La vía de hidrogenación se favorece cuando se tienen DBTs impedidos y esta preferencia aumenta con el tamaño del sustituyente en posiciones 4 - ó 4,6 [76]. "NiMo" tiene evidentemente una actividad de hidrogenación superior y por tanto es más adecuado para la HDS de DBTs impedidas [77].

III.4.4.1. Avances en catalizadores de HDS

Las mejoras de los catalizadores convencionales de sulfuros metálicos y el descubrimiento de nuevos materiales y soportes son necesarios para satisfacer la creciente demanda de energía. El aumento de la actividad de los catalizadores y la estabilidad es necesaria para aumentar el rendimiento de las refinerías y para actualizar crudos de bajo valor y obtener combustibles de alto valor agregado. Además, se desea una amplia gama de aplicabilidades de los catalizadores de hidrotratamiento en una gran diversidad de calidades de crudos. Estas mejoras deben resultar en un producto final que reúna y que cumpla con las exigencias de la legislación ambiental y el cambio en la industria automotriz de alta eficiencia. Para

lograr estas demandas se requirieren catalizadores con mayor actividad volumétrica de HDS, HDN y la saturación de aromáticos, con un mínimo consumo de hidrógeno.

III.4.4.1.1. Catalizadores de sulfuros metálicos soportados

En los últimos años, muchas de las investigaciones realizadas se han concentrado en la búsqueda de composiciones de sulfuro más activos, utilizando nuevos soportes, la exploración de nuevos compuestos, además de la mejora de los procesos. Dado que nuestro interés en este proyecto de trabajo doctoral se centra en los catalizadores no soportados, sólo un resumen de algunos trabajos y mejoras se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Resumen de los avances recientes en HDS con sulfuros [27]

Mejora de los sulfuros existentes	
<i>Mejora de la dispersión y la morfología</i>	Chianelli [78]
<i>Sonoquímica y métodos CVD para alta dispersión</i>	Moon [79, 80], Okamoto [81, 82], Ramos [83]
<i>Spray ultrasonico y pirolisis para alta dispersión</i>	Suslick [84]
<i>Método de microondas para alta dispersión</i>	Liu, B. [85, 86], Liu, X. [87]
<i>Agentes dispersantes</i>	Yoshimura [88], Okamoto [89], Escobar [90], Costa [91], Lélías [92], Rana [93, 94]
<i>Agentes de activación</i>	Perot [95], Frizi [96]
<i>Uso de elementos no tradicionales</i>	Fierro [97], Hubaut [98], Vít [99], Escalona [100, 101], De los Reyes [102], Giraldo [103], Centeno [104]
<i>Nuevos precursores con enlaces Mo-S</i>	Ishihara [105], Ho [106], Bensch [107, 108], Cruz-Reyes [109]
<i>Método de combustión matriz-Urea</i>	Green [110, 111, 112, 113]
<i>Uso de sistemas trimetálicos no-soportados</i>	Fuentes [114], Alonso [115], Huirache-Acuña [116, 117], Nava [118]
Soportes alternativos o la mejora de sulfuros	
<i>Mejora de Al₂O₃ con Ti, y Ga</i>	Segawa [119, 120], Ramírez [121, 122], Vrinat [123, 124], Zhao [125]
<i>Mejora de Al₂O₃ con B</i>	Okamoto [126, 127, 128], Shimada [129], Centeno [130]
<i>Mejora de Al₂O₃ con B y P</i>	Ferdous [131]
<i>F⁻ or PO₄³⁻ unido a iones Al³⁺ y reducción de interacciones</i>	Prins [132], Maity [133], Ding [134], Moon [135]
<i>Aditivos básicos (K, Li)</i>	Diehl [136], Fan [137], Mizutani [138]
<i>Soportes compuestos (SiO₂-Al₂O₃), Soportes</i>	Van der Meer [139], Mochida [140],

ANTECEDENTES

<i>compuestos (TiO₂-SiO₂, ZrO₂-Al₂O₃)</i>	Kunisada, [141], Ancheyta [142] Zhou [143, Zhang [144]]
<i>Catalizador FeMo soportado en TiO₂</i>	Kraleva [145]
<i>Hidroxiapatita modificada por Zr y/o Al</i>	Travert [146]
<i>Nanotubos de carbón</i>	Chen [147], Dalai [148], Shang [149], Song [150, 151],
<i>Soportes mesoporosos (MCM-41, SBA-15, Ti-HMS)</i>	Klimova [152, 153, 154], Dhar [155, 156], Li [157], Zepeda [158, 159, 160, 161], Fierro [162], Rodríguez-Castellón [163], Silva-Rodrigo [164], Zeng [165]

III.4.4.1.2. Catalizadores máscicos (bulk)

¿Cuál es el papel en el catalizador de la alúmina o del soporte, hablando en términos generales? Tradicionalmente se ha dicho que el papel del soporte es principalmente dispersar y estabilizar al catalizador de hidrotratamiento basado en MoS₂. El efecto del soporte es generado por la fuerte interacción entre el MoS₂ y el soporte mismo. Otra, característica no menos importante, es hacer al catalizador menos caro por dilución del metal. La actividad y selectividad depende fundamentalmente de la fase del sulfuro. Debido a la fuerte interacción sulfuro/soporte, la actividad total del catalizador se reduce a la presencia de los átomos metálicos. Así, parece que históricamente, el catalizador de alúmina soportado, surgió por la reducción de costos y debido a una mejor estabilidad del precursor del catalizador no-sulfurado que permite que el material sea más fácil de transportar, almacenar y cargar en el reactor. Sin embargo, los catalizadores no compatibles con su actividad volumétrica y selectividad inusual son la “onda del futuro” en muchas aplicaciones químicas y procesos de hidrotratamiento [166, 167].

En un catalizador, el soporte a menudo interfiere con la fase activa y puede reducir su potencialidad. Sin embargo, esta dilución de los sitios activos y gran cantidad del catalizador son necesarios para alcanzar la calidad del combustible deseado.

Hay numerosas publicaciones en la literatura relacionada con las propiedades físicas y químicas de los sulfuros de metales de transición no soportados (TMS). Además de los estudios de caracterización, el rendimiento de reacción de una gran variedad de mono-, bi-materiales y multi-metálicos en las reacciones de diferentes

ensayos, ha sido realizada. Los estudios de reactividad identificaron varios materiales no soportados con una mayor actividad y/o selectividad que los tradicionales Ni/Co-Mo/W/ γ -Al₂O₃ soportados [168-172]. Esto ha dado lugar a numerosas patentes que describen la preparación de sulfuros de metales de transición no soportados y su uso como catalizadores de hidroprocesamiento. Estudios con compuestos modelo han indicado que sulfuros de metales de transición (TMS) másicos (bulk) tienden a ser más selectivos en la hidrogenación que los catalizadores soportados.

Las altas actividades reportadas de varios tipos de catalizadores no-soportados pueden tener diversos orígenes. Los sitios activos en mezcla de sulfuros del tipo Co(Ni)-Mo(W) no son necesariamente diferentes que su análogo soportado. Sin embargo, la población de sitios activos es mucho más grande en los catalizadores no soportados y la ausencia total de las interacciones metal/soporte hacen que los sulfuros no soportados del tipo Co(Ni)-Mo(W) tengan una alta actividad intrínseca. Varios metales nobles (en particular Ru, Rh, Os e Ir) también tienen muy altas actividades intrínsecas en reacciones de hidrotreatmento [173-176]. Sin embargo, los altos precios de los metales nobles restringen su aplicación en el tratamiento con hidrógeno comercial. El Ru es el metal más barato de los metales nobles, pero, su precio sigue siendo más de 40 veces el de molibdeno y casi 80 veces mayor que el de tungsteno.

A pesar del gran número relativo de patentes de diferentes catalizadores no soportados y sus aplicaciones en hidroprocesamiento, hay solo unos pocos catalizadores másicos para este proceso. Para incorporar un catalizador, con actividad extremadamente alta, en los procesos de refinación existentes, es todo un reto. En muchos casos el proceso y el equipamiento no fue diseñado para el manejo del calor liberado asociado a esta reacción y el consumo de H₂ que acompaña una alta actividad del catalizador. Además que, el precio juega un papel muy importante aun si el catalizador no soportado contiene metales del grupo VIII y grupo VIB. Altas concentraciones de metales y altas densidades del catalizador no soportado, comparado a los sistemas soportados, incrementaría el precio significativamente del reactor lleno. Hay una familia de catalizadores másicos de hidroprocesamiento

ANTECEDENTES

comerciales que esta vendiéndose en cantidades importantes en el presente para el mercado de hidroprocesamiento. Este es la así denominada familia NEBULA®. La familia de catalizadores NEBULA® fue desarrollada en estrecha relación entre Catalizadores Albemarle (formada por Catalizadores Akzo Nobel) y ExxonMobil. La tecnología de NEBULA® esta patentada y la preparación del catalizador y su composición es uno de los secretos mejor guardado de la industria de los catalizadores en particular de la compañía de catalizadores Albemarle [168].

No obstante, aquí son presentadas algunas estrategias para la preparación de TMS másicos. Una vía clásica es por la descomposición termal de amino tiomolibdatos del metal en el cual el promotor metálico es Mo que está molecularmente asociado con cada uno de diferentes maneras (en suspensiones, soluciones, entre otras...) usando surfactantes o no [177-179], y también catalizadores derivados de amino metalatos que son complejos heterometálicos de la formula $(ML)(MoO_4)$, donde M es un promotor metálico divalente tal como Co o Ni, L es uno o más ligando quelatantes polidentados con una total denticidad de seis [180].

Recientemente ha sido reportado que los bulk TMS pueden también ser preparados por métodos hidrotermales [181, 182]. Esto implica dos pasos: El precursor oxido es preparado hidrotermalmente en una autoclave de acero por 48 horas, desde una solución envejecida de heptamolibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$. El "NiMo" fue preparado por impregnación de nitrato de níquel directamente sobre el precursor de MoO_3 por el método de impregnación inicial y fue después sulfurado seguidamente con H_2S/H_2 (15% en volumen H_2S) a 400 °C por 2 horas.

En el método del citrato, cantidades adecuadas de $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (M= Ni y/o Co) y $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ son disueltos por separado en agua. Un exceso de ácido cítrico es entonces adicionado a cada solución. Las soluciones obtenidas son mezcladas y la solución final es concentrada en un rota-evaporador hasta la formación de un líquido viscoso, el cual es entonces calentado a 80°C por 20 h al vacío. Es obtenido un polvo, que posteriormente es pre-calcinado a 300 °C en un flujo de aire seco, para permitir la descomposición del citrato en CO_2 y H_2O . Después del tratamiento de pre-calcinación, el precursor catalítico es calcinado a 650 °C por 20h

en un flujo de aire seco [183].

Un método novedoso consiste en la síntesis mediante secado por congelación: a partir de las soluciones que contienen el Co-, Ni-, o Mo, se preparan por disolución de sus respectivas sales en agua destilada. Ellos son entonces combinados para obtener soluciones de (Co, Ni)-Mo. Una pequeña cantidad de ácido nítrico se añade a la solución, después de la mezcla, para asegurar la estabilidad de las soluciones a largo plazo. Gotitas de estas soluciones son rápidamente congeladas por proyección de nitrógeno líquido y luego se liofiliza a una presión de 1-10 Pa y a una temperatura de -45 ° C en un liofilizador Cryodos Telstar. De esta manera, se obtienen precursores sólidos secos en forma de polvos sueltos amorfos (difracción de rayos X). Muestras de $Co_{1-x}Ni_xMoO_4$ fueron sintetizadas por descomposición térmica de los sólidos precursores amorfos [184].

En general, los catalizadores máscicos poseen una debilidad con respecto a los soportados, pues como ya se ha comentado, es su muy baja área superficial, de 10 a 100 veces más baja que los catalizadores soportados en alúmina. Varios ejemplos se muestran en la Tabla 6.

Una oportunidad para incrementar la actividad de catalizadores de HDS surge en la posibilidad de incrementar su área superficial S_{BET} . Nuestro proyecto propone una vía novedosa para sintetizar TMS para permitir obtener altas áreas S_{BET} , basándose en la síntesis de nanoestructuras por el método de soluciones, particularmente en el método del poliol modificado.

III.4.4.2. Alternativas para HDS

Varios procesos alternativos para la eliminación de azufre de los crudos se han desarrollado o se están desarrollando. Para las moléculas más refractarias, la eliminación oxidativa de sulfuro de diesel por biodesulfuración, la desulfuración oxidativa y asistida por ultrasonido se han cubierto extensamente en la literatura (Tabla 4). En lugar de reducir los compuestos de azufre para formar H_2S , estos métodos oxidan las especies de azufre a sus correspondientes sulfóxidos (1-óxidos) y sulfonas (1,1-dióxidos). Compuestos de azufre refractarios tales como DBT y 4,6-Me₂-

ANTECEDENTES

DBT son sólo ligeramente más polares que los hidrocarburos de estructura similar. Sin embargo, sulfóxidos y sulfonas son sustancialmente más polares, permitiendo así su eliminación selectiva siguiendo la etapa de oxidación selectiva con disolvente de extracción o adsorción de sólidos [27].

Tabla 6. Ejemplos de área superficial S_{BET} encontrados en la literatura

<i>Catalizador</i>	<i>S_{BET} (m^2/g)</i>	<i>Referencias</i>
<i>Ejemplo de catalizadores soportados</i>		
Al ₂ O ₃ soportado	~210	Review: Shyamal et al. [185]
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ soportado	~250	
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ soportado	~230	
B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ soportado	~290	
<i>Catalizadores no soportados</i>		
Método de descomposición termal	10 - 80	Bai et al. Soled et al. [179]
Método de los metal amino metalatos	20 - 80	Ho et al. [166]
Métodos hidrotermales	20 - 50	Paraguay-Delgado et al. [181]
Método del citrato	2 - 13	Maione et al. [183]
Método liofilización-secado	20 - 40	Vie et al. [184]
Método de impregnación	20 - 50	Olivas et al. [186]

Otras ideas para eliminar el azufre incluyen adsorción reactiva, los adsorbentes generalmente son metales de transición soportados sobre óxidos de base, típicamente de Ni en ZnO, donde Ni es el sitio de hidrosulfuración y ZnO se convierte en ZnS por H₂S (por ejemplo [187-189]). Otra alternativa podría ser la adsorción "no destructiva" donde las especies de azufre son absorbidos en forma de moléculas como tales. En este campo, las zeolitas como la 5X y 13A y carbón activo han sido reportados como adsorbentes eficientes [190]. El proceso Irvad probablemente se podría mencionar como uno de los primeros procesos orientados comercialmente [191].

IFP/Axens, en colaboración con BP, ha desarrollado y comercializado el proceso AVENA (siglas en Ingles, Olefin Alkylation Thiophenic Sulfur compounds), basado en la alquilación de compuestos tiofénicos y mercaptanos que permite la obtención de nafta dulce y desulfurada sin consumo de hidrógeno. La alquilación de compuestos de azufre a través de unos catalizadores ácido conduce a un

desplazamiento del punto de ebullición del producto resultante hacia un rango del diesel. Una destilación fraccionada simple, se reduce el contenido en azufre en el intervalo de la gasolina [192-194].

Métodos de separación física pueden ser rápidamente mencionado como un proceso basado en membranas, llamado S-Brana, propuesto por Grace Davidson y CB & I [195], o un proceso de destilación extractiva, GT-DeSulph™ [196]. Una última opción interesante de referencia, es la precipitación [197] y polimerización electroquímica [198].

Tabla 7. Un resumen de las mejoras en los procesos y procesos nuevos (Adaptado de [27] y terminado [199])

<i>Tecnología</i>	<i>Referencias</i>
Review: Recientes desarrollos en la industria	Babich y Moulijin [200]
Biodesulfurization (BDS)	Liu [201], Towfighi [202], Kong [203], Xu [204], Mohebbali [205], Bassi [206], Li [207, 208]
Desulfuración oxidativa (ODS)	Wnag [209], Song [210], Sampanthar [211], Corma [212], Lu [213], Green [214], Collins [215], Garcia-Gutierrez [216-217]
Desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido (UAOD)	Doraiswamy [218], Yen [219, 220, 221], Zhao [222]
Adsorción Reactiva	Malandra [187], Gislason [188], Khare [189],
Adsorción no-destructiva	Salem [190], Irvin [191],
Alquilación	Huff [192], Alexander [193], Bourbigou [194]
Métodos de separación Física	Zhao [195], Kumar [196]
Precipitación	Shiraishi [197]
Polimerización electroquímica	Shucker [198]

Aunque estos procesos son alternativas viables para eliminar el azufre, que requieren inversiones de capital para operaciones unitarias nuevas. Como resultado, las industrias de refinería siguen haciendo hincapié en HDS y HSD-profundo. El descubrimiento de nuevos catalizadores y de aplicación en los reactores de hidrotratamiento es la opción más prometedora para el logro de HDS profundas.

III.4.5. Conclusiones sobre la visión general de HDS

La hidrodesulfuración interviene en múltiples niveles en el proceso de la refinería general, lo que hace que sea un paso importante en el procesamiento de crudo. Las regulaciones actuales y futuras hacia las concentraciones de azufre en los

ANTECEDENTES

combustibles de automoción, junto con la calidad más baja y menor de los crudos disponibles, pide soluciones innovadoras y eficientes para la desulfuración del petróleo. Se proponen numerosas alternativas a HDS, sin embargo, puesto que implican costosas modificaciones de los equipos existentes, son las preferidas las soluciones que mejoran el proceso de hidrotratamiento.

El problema que surge en el proceso de HDS es consecuencia de la presencia de los compuestos más refractarios de azufre tales como 4,6-DMDBT que exige condiciones más severas para ser convertidos y/o eliminados; esto se convierte hoy en un desafío por lo que es necesario desarrollar una nueva generación de catalizadores para lograr HDS-profunda. En la literatura se muestra que el 4,6-DMDBT es más fácil de convertir después de la hidrogenación de uno de sus anillos, lo que indica la necesidad de un catalizador con una alta actividad de hidrogenación. Entre los catalizadores conocidos de HDS, el catalizador "NiMo" tiene esta capacidad específica sobre el catalizador "CoMo" es por ello que este es usado preferiblemente para HDS-profunda.

Tener la fase activa del catalizador de HDS soportado sobre un óxido tal como Al_2O_3 , no provee con el catalizador más eficiente, debido a las interacciones negativas metal/soporte y la dilución de los sitios activos. Es por ellos que actualmente se observa la nueva tendencia de trabajar con catalizadores másicos y como consecuencia podemos ver numerosas patentes que ya existen que proponen vías de síntesis novedosas. Sin embargo, los catalizadores másicos que se desarrollan generalmente poseen baja superficie específica (S_{BET}). El aumento de la superficie específica, S_{BET} , parece ser una ventaja muy interesante en el desarrollo de una nueva generación de catalizadores. Muchos métodos novedosos se están desarrollando en la actualidad para mejorar, en los catalizadores másicos, su S_{BET} , y se destaca la posibilidad de formar materiales híbridos que además ofrecen optimizar la estabilidad relativa de los catalizadores. Uno de los métodos que brinda esta alternativa es el así denominado, método del polirol, que permite obtener materiales híbridos con alta área superficial. Por lo tanto, proponemos en este proyecto una solución nueva y original para lograr este objetivo mediante la síntesis de Sulfuros de

Metales de Transición nanoestructurados, TMS, monometálicos y bimetálicos con los sistemas clásicos NiMoSxCy y CoMoSxCy como precursores catalíticos másicos con alta área superficial sintetizados a través del método del polioliol en presencia de surfactantes, como probables agentes directores de estructura.

En la próxima parte se presentan las generalidades sobre los Sulfuros de Metales de Transición como catalizadores de HDS, los sistemas híbridos homólogos obtenidos a través del método del polioliol y el uso de agentes directores de estructuras para la obtención de estos nuevos materiales no convencionales y las ventajas que se ofrece en la síntesis de los precursores de catalizadores.

III.5. Sulfuros de Metales de Transición

Las diferentes interpretaciones presentadas en la literatura sobre los fundamentos de las variaciones de la actividad primaria de los sulfuros de metales de transición (TMS) en las etapas de la reacción de hidrotratamiento serán críticamente revisadas. La energía del enlace azufre en el hidrocarburo (R-S) parece ser el factor más importante. Mientras Nørskov y Topsøe sugieren que la actividad aumenta con la disminución de la energía del enlace de azufre, el principio de Sabatier se refiere a una actividad óptima de alta energía del enlace de azufre [223]. Los diferentes puntos de vista están relacionados con las predicciones de los parámetros cinéticos, es decir, órdenes de reacción y las energías aparentes de activación, que se pueden verificar en los experimentos.

III.5.1. Preliminares

La eliminación de hetero-átomos tales como azufre, nitrógeno y metales de los crudos y corrientes de refinería por sulfuros de metales de transición ha sido durante mucho tiempo uno de los principales procesos catalíticos en la industria petrolera. La fuerza motora para esta eliminación es la protección de los catalizadores en operaciones aguas abajo. La creciente conciencia del medio ambiente en la década de los años 70 fue, junto con un gran esfuerzo de investigación en este campo, lo que permitió tener una buena comprensión de la estructura de estos catalizadores y la

base de su actividad catalítica. Hoy en día, los suministros de petróleo han venido decreciendo, por lo que se requiere el procesamiento de crudos más pesados que contiene mayores cantidades de azufre, nitrógeno y metales. Además, la legislación sobre combustibles para el transporte se vuelve más estricta como se puede ver en la Tabla 3. Las especificaciones de azufre para los combustibles diesel se pueden afilar en un futuro próximo en previsión de un catalizador de reducción de NO_x con una tolerancia muy baja en contenido de azufre.

Los costos totales de inversión para la industria del petróleo para producir combustibles más avanzados de acuerdo con la propuesta de la Comisión Europea para el año 2009 serán de más de 10 billones de euros durante un período de 15 años. Cabe preguntarse si estas normas tan severas pueden cumplirse utilizando catalizadores convencionales. A este respecto, es imperativo buscar composiciones de catalizador y otros factores que determinan la evolución de las actividades observadas. Los sistemas convencionales incluyen catalizadores NiMo y CoMo mixtos de sulfuro soportados sobre γ -alúmina, específicamente CoMo cuando se requiere una gran hidrodesulfuración (HDS), NiMo para operaciones hidrodesnitrogenación (HDN). En los años 80, una imagen clara estructural de estos catalizadores a nivel atómico (Figura 9) se obtuvo mediante técnicas como EXAFS y espectroscopia Mössbauer. El estado del arte actual en como ocurren dicho procesos se muestran en la revisiones provistas Chianelli [224], Prins, Beer, y Somorjai [225], Wiegand y Amigo [226], y Topsoe, Clausen y Massoth [227].

Además de estos sulfuros mixtos, se ha encontrado [228-236] que muchos sulfuros de metales de transición (TMS) catalizan los pasos fundamentales elementales (C-S, C-N hidrogenólisis) en reacciones de hidrotratamiento. El campo emergente de la catálisis computacional también ha conducido a algunos estudios sobre TMS.

El foco principal hasta la fecha ha sido la comprensión de la evolución de las actividades de los diversos TMS a través de la tabla periódica. Esto ha dado lugar a diferentes puntos de vista sobre el origen de estas tendencias.

III.5.2. Tendencias periódicas en reacciones de hidrotratamiento

Pecoraro y Chianelli [224] fueron los primeros en estudiar sistemáticamente la actividad de los catalizadores de la primera, segunda y tercera fila de sulfuros de metales de transición. Se utilizó dibenzotiofeno, DBT, como sustrato modelo de reacción en HDS en un medio de reacción a alta presión tipo BATCH. La Figura 12, muestra las tendencias encontradas para estos catalizadores. Las actividades varían de tres órdenes de magnitud a través de la tabla periódica. Obtuvieron un gráfico volcán típico con la máxima actividad para los sulfuros de Ru y Os de los metales de transición de la segunda y tercera fila, respectivamente. TMS de la primera fila parecen ser relativamente inactivos con un mínimo distinto para el MnS.

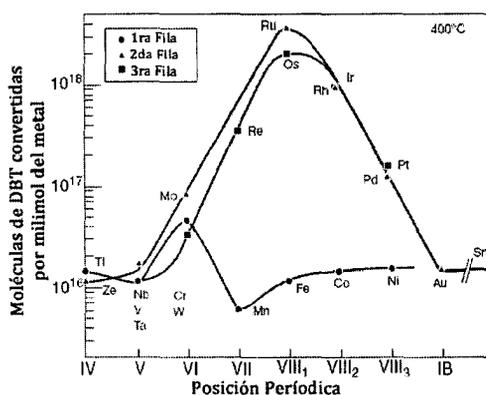


Figura 12. Tendencias Periódicas para la HDS de dibenzotiofeno en un reactor autoclave a 673 K y 30 bar. Catalizadores son sulfuros de metales de transición [228]

Se observaron tendencias similares para TMS soportados sobre carbono para la HDS de tiofeno a baja presión [229, 230] con máximos en los sulfuros de rodio e iridio, para el media [231] y baja [232] presión en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, y para la hidrogenación de bifenilo sobre TMS máxicos [232].

III.5.2.1. Interpretación de las propiedades periódicas

Pecoraro y Chianelli [228] llegaron a la conclusión de que estas tendencias deben ser de naturaleza electrónica. Por analogía con muchas otras reacciones de

otros catalizadores metálicos, explicaron el gráfico tipo volcán en términos del principio de Sabatier. Sabatier [237] reconoce que para que un catalizador que sea activo, este debe formar un intermediario suficientemente estable en una superficie con las moléculas reaccionantes. Para una reacción dada, catalizadores con un calor intermedio de formación exhibirá una actividad máxima.

Con el fin de estudiar la estructura electrónica de estos TMS más de cerca, Harris y Chianelli [238-240] realizaron cálculos $X\alpha$ sobre una serie de clusters de sulfuros de metales de transición para metales de transición de la primera y segunda fila. En este método ahora relativamente obsoleto, la atracción nuclear entre núcleos y los electrones es calculada usando un modelo donde supone que el potencial dentro de la esfera (átomo) se asume como una constante, mientras que fuera de la esfera que se supone que es cero. Los clusters fueron unidades octaédricas MS_6^{n-} donde la unidad M es un metal de transición. Los clusters llevan una carga negativa n^- con el fin de incluir suficientes electrones para que cada azufre sea formalmente S^{2-} y el metal tenga un estado de oxidación formal correspondiente a los TMS. En la Figura 13, se encuentra el diagrama de niveles de energía de valencia para estos grupos. Además de los orbitales $3p$ del azufre, también los orbitales s y p que se forman por la interacción de orbitales d del metal y los orbitales $3p$ azufre.

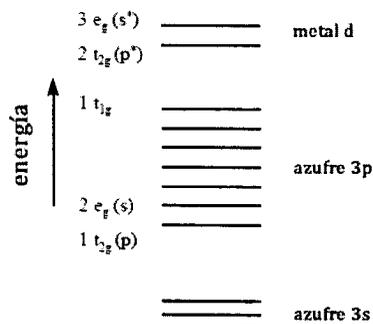


Figura 13. Diagrama de energía de Valencia para clusters del tipo MS_6^{n-}

La gran diferencia de energía entre el orbital d del metal y los orbitales $3p$ del azufre conduce a la formación de orbitales antienlazantes del metal y enlazantes del azufre como se muestra en la Figura 14(A). Esta diferencia de energía disminuye

desde la izquierda a la derecha en la tabla periódica, resultando en una mezcla de orbitales $d-p$ y en consecuencia un aumento correspondiente en la covalencia de los orbitales formados (Figura 14(B)). Los autores encontraron que cuando se construyó un parámetro de actividad A_z siendo que el producto de n (el número de electrones en el orbital molecular más alto ocupado) y B (una medida de la resistencia del enlace covalente), las tendencias de la actividad fueron bien descritas con las correspondientes a la observaciones experimentales.

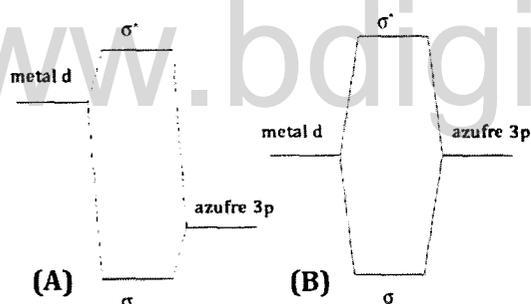


Figura 14. Orbitales moleculares formados por la interacción del orbital del metal d con el orbital 3p del azufre

Sin embargo, el significado físico de este parámetro de actividad sigue siendo algo difícil de alcanzar. Además, hay algunas desventajas de estos cálculos: (i) las aproximaciones inherentes de este método y la falta de optimización de la geometría, (ii) los grupos utilizados no representan la estructura real de los TMS, y (iii) los grupos llevan una carga negativa. Harris y Chianelli [241] también aplicaron los mismos métodos para clusters del tipo $MoM'S_9^{n-}$ (donde M' es un metal de transición de la fila primera) en un esfuerzo por aclarar el efecto sinérgico de metales como el Co o Ni y el efecto de envenenamiento de Cu en MoS_2 .

Se concluyó que estos efectos se rigen por la transferencia de electrones entre el metal y la primera fila de Mo. En el caso de Co o Ni, esto conduce a un aumento de la densidad de electrones en Mo lo que aumenta n , y por lo tanto la actividad parámetro A_z .

Debido a que la estructura y la estequiometría del catalizador estabilizado varían enormemente, factores generales se investigaron para desarrollar

correlaciones con la actividad catalítica. Era evidente que los electrones *4d* y *5d* juegan un papel central en la optimización de la actividad catalítica. Por lo tanto, no es de sorprender que el % del carácter *d* de Pauling representado frente a la actividad produzca una línea recta como se ve en la Figura 15. El % Pauling del carácter *d* representa la capacidad de los metales de transición para unirse co-valentemente y con ellos mismos. Ru, Rh, Ir y Os tienen la máxima capacidad de hacer esto y son los catalizadores más activos para HDS. La capacidad de los electrones en los orbitales *4d* y *5d* de metales nobles así mismo reflejan el alto grado de covalencia inherente en estos metales y esta es una propiedad fundamental de los materiales activos catalíticos heterogéneos. Es la propiedad de estos metales que da lugar a las propiedades de la superficie que crean los sitios catalíticos activos. Estos sitios deben interactuar con la molécula que reacciona y, por tanto, la estructura electrónica del bulk esta correlaciona con la actividad catalítica.

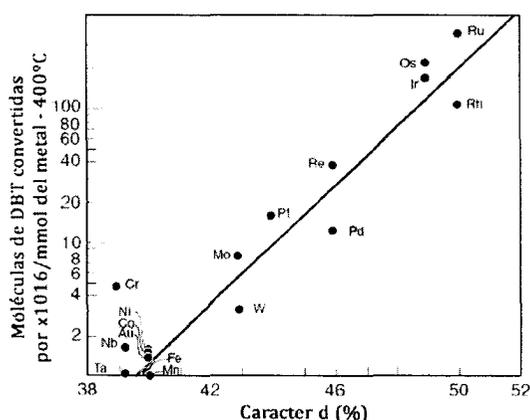


Figura 15. Grafico del % de Pauling del carácter *d* versus la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a 400°C

El % Pauling del carácter del orbital *d* después de mucho trabajo todavía sigue siendo uno de los mejores correlacionados con la actividad catalítica de los catalizadores de los TMS, que refleja mejor el elemento clave en la correlación de las propiedades de los materiales para su actividad catalítica, y las propiedades electrónicas del metal de transición. Los electrones de los orbitales *4d* y *5d* en los

metales del grupo VIII tienen la capacidad de facilitar la actividad catalítica en un entorno catalítico cambiante, la estabilización de los estados en la superficie apropiados como los cambios en el entorno catalítico. Así, la naturaleza precisa de la superficie cambiará a medida que cambia el ambiente catalítico, por ejemplo, como varía la presión de hidrógeno, la capacidad de catalizar la reacción permanece constante. Este es el aspecto más fundamental de la catálisis por los TMS.

III.6. Nanomateriales

Los nanomateriales son materiales con propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro en al menos una dimensión. A pesar del hecho de que no hay consenso sobre el tamaño mínimo o máximo de un nanomaterial, algunos autores restringen su tamaño de 1 a 100 nm, una definición lógica situaría la nanoescala entre la microescala (1 micrómetro) y la escala atómica/molecular (alrededor de 0.2 nanómetros). Un aspecto único de la nanotecnología es la enorme relación de superficie a volumen presente en muchos materiales en nanoescala que propicia la aparición de nuevos efectos en el que las propiedades electrónicas de los sólidos se ven alterada con una gran reducción en el tamaño de las partículas. Además, varias propiedades físicas cambian cuando se compara con los sistemas macroscópicos. Las nuevas propiedades de los nanomateriales es el sujeto de la investigación nanomecánica. Sus actividades catalíticas revelan novedosas propiedades en la interacción con biomateriales y otros procesos de interés comercial.

La nanotecnología puede ser imaginada como la extensión de las disciplinas tradicionales hacia la consideración explícita de las mencionadas propiedades. Además, las disciplinas tradicionales pueden ser reinterpretadas como aplicaciones específicas de nanotecnología. Esta reciprocidad dinámica de ideas y conceptos contribuye a la comprensión moderna del campo. Ampliamente hablando, la nanotecnología es la síntesis y aplicación de ideas provenientes de la ciencia y la ingeniería hacia la comprensión y producción de materiales y dispositivos novedosos, entre los que se destacan los nanocatalizadores.

ANTECEDENTES

Los materiales reducidos a la nanoescala pueden súbitamente mostrar propiedades muy diferentes a las que exhiben en una macroescala, posibilitando aplicaciones únicas. Por ejemplo, sustancias opacas se vuelven transparentes (cobre); materiales inertes se transforman en catalizadores (platino); materiales estables se transforman en combustibles (aluminio); sólidos se vuelven líquidos a temperatura ambiente (oro); aislantes se vuelven conductores (siliconas). Materiales como el oro, que es químicamente inerte en escalas normales, pueden servir como catalizadores a nanoescala. Mucha de la fascinación que produce la nanotecnología proviene de estos peculiares fenómenos cuánticos y de superficie que la materia exhibe en nanoescala.

Los nanomateriales pueden ser subdivididos en nanopartículas, nanocristales y nanocompuestos. El enfoque de los nanomateriales es una aproximación desde abajo hacia arriba a las estructuras y efectos funcionales de forma que la construcción de bloques de materiales son diseñados y ensamblados de forma “controlada”.

III.6.1. Catalizadores Nanoestructurados

Los catalizadores nanoestructurados poseen propiedades catalíticas únicas debido a su gran área superficial y considerable número de átomos de la superficie que conducen a una mayor cantidad de sitios activos [242 - 244]. Las propiedades catalíticas de las nanopartículas dependen del tamaño, la distribución de tamaño, y el medio ambiente de las nanopartículas [245]. Además, la superficie de las nanopartículas juega un papel importante en la catálisis, siendo responsable de su *selectividad y actividad*. Como se ha demostrado en la última década, la formación de nanopartículas en diversos ambientes (polimérico, soportadas, sobre óxidos metálicos, entre otros) permite un control mejorado sobre las características de las nanopartículas, sin embargo, el material estabilizante (por su funcionalidad) es de gran importancia, en la determinación del estado de la superficie de las nanopartículas [246 - 248].

III.6.2. Métodos de Síntesis de Catalizadores Nanoestructurados

Dos maneras generales permiten clasificar a los métodos de síntesis “top-down” (desde arriba hacia abajo) y “bottom-up” (desde abajo hacia arriba); este último permite construir a los sistemas nanoestructurados desde sus átomos constituyentes. Los métodos top-down y bottom-up también pueden ser consideradas como métodos químicos y físicos respectivamente. Una variedad de métodos híbridos se están aplicando también actualmente. Para efectos de nuestro proyecto de Tesis Doctoral, solo nos focalizaremos en el entendimiento de los métodos químicos.

III.6.2.1. Métodos Químicos

Los métodos químicos han permitido sintetizar nanocristales de varios tipos de materiales. Estos métodos son generalmente llevados a cabo bajo condiciones moderadas y son relativamente sencillos. Materiales nanodimensionales en forma de sólidos embebidos, líquidos y espumas han sido preparados por métodos químicos. Hay varios artículos relevantes de revisión en la literatura que se enfocan en la síntesis de nanocristales [249].

Cualquier reacción química que resulta en un sol (organosol o hidrosol) consta de tres pasos - siembra, crecimiento de la partícula, y la terminación del crecimiento por efecto de estabilización, tal como los muestra la Figura 15. Un importante proceso que ocurre durante el crecimiento de un coloide es la maduración de Ostwald. La maduración de Ostwald limita la distribución de tamaño final obtenible a aproximadamente 15% del diámetro de partícula cuando el crecimiento se produce en condiciones de equilibrio. Sin embargo, mediante el empleo de altas concentraciones de los monómeros y agentes estabilizantes, el crecimiento puede ser obligado a ocurrir en un régimen transitorio (fuera del equilibrio). Los pasos de la siembra, la nucleación, y la terminación a menudo no son separables el uno del otro, por lo tanto, comienza con una mezcla de los constituyentes de los nanocristales, agentes de estabilizador, y el disolvente. Las velocidades relativas de cada paso pueden ser alteradas cambiando los parámetros tales como las concentraciones y la temperatura.

Este es un truco muy popular empleado para obtener nanocristales de dimensiones diferentes a partir de la misma mezcla de reacción.

Uno de los factores importantes que determinan la calidad de un procedimiento de síntesis es la monodispersidad de los nanocristales obtenidos. Es deseable disponer de nanopartículas de casi el mismo tamaño, con el fin de ser capaz de relacionar el tamaño y la propiedad del objeto de estudio. Por lo tanto, mientras más estrecha es la distribución de tamaño, más atractivo es el procedimiento sintético.

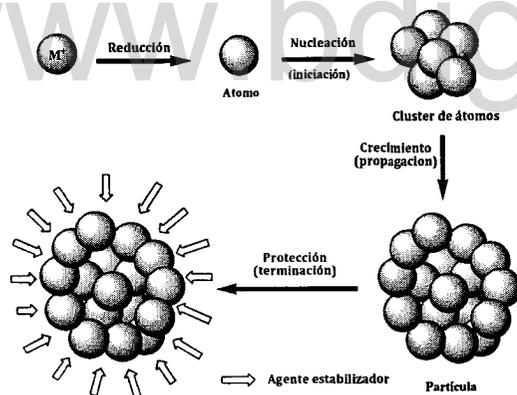


Figura 15. Fases en la formación de nanopartículas metálicas estabilizadas.

Los mejores esquemas sintéticos producen hoy nanocristales con distribución de tamaño de alrededor del 5% (sistemas monodispersos). Quizás las variables más importantes son la elección del agente de protección (ligando) y el control sobre la forma.

Los soles producidos por medios químicos pueden ser en medios acuosos (hidrosoles) o en disolventes orgánicos (organosoles). Los *organosoles* están estéricamente estabilizados, mientras que los *hidrosoles* pueden ser estéricamente o electrostáticamente estabilizados. La estabilización estérica de hidrosoles puede ser provocada por el uso de polímeros como agentes estabilizantes. Polímeros naturales tales como almidón y celulosa, polímeros sintéticos, tales como polivinil pirrolidona (PVP), alcohol polivinílico (PVA), y polimetacrilato de vinil-éter se utilizan como agentes estabilizantes.

Existe una amplia variedad de métodos químicos reportados en la literatura, que siguen un esquema similar al mostrado en la Figura 15, que son relevantes para la interpretación del trabajo analizado:

- i. Reducción a través de borohidruro [250]
- ii. Reducción en presencia de citrato [251]
- iii. Reducción en presencia de alcoholes [252]
- iv. Otros agentes reductores (AlR_3 , $R = C_1-C_8$) [253]
- v. Síntesis reductiva de otros nanocristales [254]
- vi. Síntesis solvotermal [255]
- vii. Síntesis fotoquímica [256]
- viii. Síntesis electroquímica [257]
- ix. Nanocristales de semiconductores y otros materiales por precipitación controlada [258]
- x. Rutas vía termólisis [259]
- xi. Ruta sonoquímica [260]
- xii. Micelas y microemulsiones [261]
- xiii. Interfaces líquido-líquido [262]

III.6.2.2. Métodos Híbridos

Los métodos híbridos de preparación tratan de combinar los métodos físicos y químicos para producir nanopartículas. En estos métodos, la capacidad de los métodos físicos para producir nanocristales monodispersas, está acoplada con la "facilidad" de síntesis química para superar la barrera de bajo rendimiento de los procesos físicos.

Para efectos de la discusión del trabajo a analizar no los comentaremos, aun cuando se ha reportados varios métodos que resultan bien interesantes [263].

III.6.2.3. Síntesis de nanocristales en solución

La demanda cada vez mayor para obtener estos nanomateriales (catalizadores nanoestructurados o precursores catalíticos) se cumple en gran parte por la síntesis

de nanocristales vía solución [264], debido a su facilidad de implementación y alto grado de flexibilidad. La principal dificultad con este método es que las dependencias con los parámetros: tamaño y la distribución del tamaño medio de las partículas generadas en la reacción, no están comprendidas en detalle y, por lo tanto, las condiciones de reacción óptimas se consiguen esencialmente de una *forma empírica e intuitiva*. Curiosamente, la cinética de crecimiento de un sólido a partir de una solución, que es el método químico más popular para producir una amplia variedad de sistemas con dimensiones en la región de nanómetros, ha sido relativamente menos investigado.

Particularmente, para el desarrollo de los nuevos catalizadores, hemos basado nuestra síntesis, en algunas experiencias exitosas, donde el objetivo era obtener materiales nanoestructurados, basados en la combinación de diversas técnicas, con el fin de estabilizar sulfuros de metales de transición híbridos, lo suficientemente estables para las condiciones de reacción y con altas áreas superficiales, que permitan que dicho catalizador mejore su actividad catalítica, comparado a los sistemas bulk clásicos de baja área superficial.

III.7. Sulfuros de Metales de Transición Modificados

Los sulfuros de metales de transición, son materiales científica y tecnológicamente importantes. Ha habido un creciente interés en la síntesis de estos sulfuros debido a sus potenciales aplicaciones en áreas tales como la electroquímica [265, 266], la lubricación [267-271], la catálisis [272-275], y como material de relleno para la química de intercalación [276 -279]. Las propiedades físicas y químicas de los sulfuros másicos se han investigado extensamente. En los últimos años, sulfuros de tamaño nanométrico, se han preparado utilizando una variedad de métodos [280], donde estos sulfuros son bloques de construcción para la ingeniería y para la adaptación de las estructuras a nanoescala; pero el desarrollo de nuevas estrategias, en general, para fabricar los materiales nanoscópico con tamaño específico, la morfología y sus propiedades sigue siendo un desafío para la química de los materiales.

Con alto grado de control sintético, los nanocristales ofrecen una estructura altamente adaptada a partir del micro y nanoescala a nivel molecular [280], y tienen un profundo impacto en aplicaciones biomédicas como el diagnóstico y la medicina o la catálisis heterogénea. Actualmente, la síntesis controlada o fabricación de sulfuros metálicos estructuralmente anisotrópicos es de primordial importancia en catálisis heterogénea, ya que el tamaño y la propiedad de las partículas de la superficie son de los parámetros principales para obtener catalizadores altamente activos y selectivos [281]. Los experimentos han demostrado que hay una gran variedad de compuestos que pueden facilitar el control de la forma [280, 282, 283], incluidos los tensoactivos, polímeros, moléculas pequeñas (tales como gas adsorbido), e incluso especies atómicas (tales como iones metálicos). Numerosos trabajos sobre este tema han sido publicados. Las publicaciones más recientes en cuanto al control de la forma de metal coloidal y nanocristales de óxidos de metal han sido revisadas por Yang y Jun *et al.*, respectivamente [280, 284]. Sin embargo, el(los) mecanismo(s) exacto(s) para la síntesis controlada a menudo, aun, no son bien entendidos o caracterizados por lo que es necesario hacer un ajuste preciso en el control de la nucleación y crecimiento cristalográfico. Por ejemplo, Wang *et al.* informó de un método unificado para producir una gran variedad de nanocristales con diferentes composiciones químicas y propiedades y con baja dispersidad a través de transferencia de fase líquido-sólido-solución (LSS) y una estrategia novedosa de separación [285]. Puntos *et al.*, han logrado controlar el tamaño y la forma de nanovarillas anisotrópicas de selenuro de cadmio, nanovarillas magnéticas de cobalto, así como los nanocristales de forma esférica [286].

El camino de los materiales híbridos ha tenido una amplia expansión [295-298], que integra o combina sinérgicamente funciones diferentes de una manera controlada. A veces, incluso estructuras y propiedades totalmente nuevas podría proporcionarse a través del acoplamiento entre los componentes individuales de los híbridos. Así nanopartículas híbridas multifuncionales que combinan propiedades magnéticas, plasmónicas y propiedades semiconductoras que pueden ser ajustadas de acuerdo al tamaño y morfología del material, pueden ser preparadas.

Trabajos recientes sobre la fabricación de nanopartículas híbridas inorgánicas y orgánicas asistida por polímeros y determinadas con forma, tamaño, y propiedades funcionales controladas ha sido revisado por Rozenberg y Tenne [287]. Castelvetro *et al.* revisó las propiedades básicas y las rutas principales disponibles para las nanopartículas core@shell (núcleo-corteza) nanoestructuradas sintéticas híbridas orgánica-inorgánicas [288]. Shi *et al.* ha descrito una estrategia general para la ingeniería de síntesis binaria y ternaria de nanopartículas híbridas (combinaciones de Au, Fe₃O₄, y PbS ó PbSe) sobre la base de la nucleación espontánea epitaxial y el crecimiento de un componente, segundo y tercero sobre las nanopartículas semillas en soluciones orgánicas a alta temperatura [289].

La combinación de diferentes materiales podría producir mejores propiedades mecánicas, químicas, eléctricas, magnéticas y ópticas. Estas propiedades dependen de la distribución y composición de la fase básica en los materiales compuestos [290]. Sin embargo, controlar con precisión la composición, el tamaño y la morfología de los productos con buena reproducibilidad todavía es un desafío, ya que tanto la nucleación y el crecimiento de los nanocristales sólo ocurren en un sistema homogéneo, especialmente cuando la velocidad de reacción es demasiado rápida [291]. Con las mejoras en la instrumentación técnicas tal como la microscopía electrónica, nuevos conocimientos experimentales se ganarían con respecto a la cinética de crecimiento de nanocristales [280]. A pesar de la diferentes composiciones químicas implicadas, el proceso de fabricación se pueden clasificar en dos categorías: por inserción de grupos deseados sobre la superficie del nanomaterial después de la síntesis (post-funcionalización) o por la modificación del nanomaterial - in situ - en ciertos disolventes (acuosa o no-acuosa) en presencia de electrolitos disueltos, tensoactivos, o polímeros (en funcionalización in situ) [282].

III.7.1. Estrategia de Síntesis

Generalmente, sulfuros de metales de transición se preparan por combinación directa de los elementos sólidos, de gases, o reacciones entre los óxidos no soportados/soportados y una atmósfera reductoras de H₂S ó H₂S + H₂ a elevadas

temperaturas [292]. Estos métodos implican altas temperaturas, procedimientos múltiples, o aparatos complejos. El control de la morfología también es difícil en tales preparaciones debido a la relación topotáctica entre los precursores y los sulfuros producidos [292]. Además, la superficie del sulfuro está siempre parcialmente hidrolizada y/u oxidada [293]. Por lo tanto, podría suceder una disminución dramática de la superficie específica de los materiales. Estudios recientes de científicos franceses han revisado los métodos de preparación, procedimientos de activación y el diseño de las fases activas y soportes para sulfuros metálicos como catalizadores de hidrotreatmento [274]. Una gran variedad de métodos de síntesis de los sulfuros, a temperatura relativamente baja, están disponibles, tales como deposición electroquímica [294-296], la ablación láser [297], microondas [298, 299], la de sal fundida [300, 301], la deposición química de vapor (ECV)-metal-orgánico por deposición química de vapor (MOCVD) [302], y la preparación sonoquímica [303-305].

En poco menos de diez años, se han llevado a cabo estudios extensos sobre las rutas sintéticas en solución para modificar la morfología y por lo tanto las propiedades de los nanocristales. El proceso en solución generalmente implica varias etapas consecutivas: inicialmente nucleación homogénea de la solución, el crecimiento de los núcleos pre-formados, el aislamiento de las partículas de la mezcla de reacción después de que se alcance el tamaño deseado [306]. Esta ruta también se denomina de "química suave (*chimie douce*), que es particularmente interesante, ya que no requiere condiciones extremas de presión y temperatura. La precipitación de los correspondientes sulfuros se puede conseguir fácilmente a través de reacciones de precursores químicamente homogéneas utilizando H_2S , Na_2S , CS_2 , CH_3CSNH_2 , CSN_2H_4 , y $KSCN$ entre otros, como agentes sulfurantes a mucho más bajas temperaturas. Los procesos de descomposición térmica resultan en materiales nanoestructurados obtenidos por la descomposición del precursor en tubos de cuarzo sellados a la misma temperatura [307]. Los precursores moleculares de tioales y complejos de tioales son alternativas interesantes para la preparación de TMS con morfología controlada,

debido que su descomposición se experimenta una transformación topotáctica [281, 308].

III.7.1.1. Fabricación Sintética de TMS con compuestos orgánicos

Normalmente, el sistema catalítico industrial es trifásico con un catalizador sólido, un gas reductor, y una fase líquida de mezclas complejas de hidrocarburos. La eficiencia de los catalizadores de TMS tradicionales basados en HYD es bastante baja debido al tamaño de partícula y pobre solubilidad en la fase orgánica. Como un prometedor sustituto, los sulfuro a nanoescala han sido ampliamente investigados, pues permiten tener alta energía superficial, cuando se tienen tamaños nanoestructurados. Para aumentar la dispersión de las nanopartículas de sulfuro, métodos sonoquímicos y otros de irradiación de alta energía se han aplicado, con aparatos especiales, y procedimientos tediosos, o a altas temperaturas. Además, es difícil de sintetizar nanocristales solubles en fase orgánica, y solubles en fase acuosa a la vez, con precursores en fase acuosa o en la fase orgánica [291]. La inserción (fijación, recubrimiento) de los grupos reactivos orgánicos en la superficie del nanomaterial inorgánico por fuertes interacciones covalentes o iónicos es una ruta eficaz para adaptar el tamaño y la solubilidad de las partículas híbridas [281, 309]. Los núcleos inorgánicos así estarían dotados con propiedades únicas, tales como humectabilidad, la estabilidad fisicoquímica, dispersividad, biocompatibilidad y propiedades ópticas deseadas. Los grupos funcionales adicionales de las moléculas de estabilización de los nanocristales proporcionan su solubilidad en agua, la carga superficial, entre otras propiedades determinaría en gran manera las propiedades finales de los nanomateriales.

El uso de compuestos orgánicos superficiales como agentes dispersantes y de protección para incrementar la estabilidad frente a la agregación y dispersión de las partículas en los disolventes no polares o de la matriz de polímero, es también una posibilidad muy aceptada. Tales superficies pueden ser útiles para la inserción de grupos funcionales bimoleculares. Está bien documentado que la actividad catalítica de los TMS se localiza en los bordes, donde se forman las vacantes de azufre, y no en

los planos basales. Sin embargo, no está claro aún del todo que la síntesis de TMS con fases orgánicas no aportaría ningún aumento de la cantidad de bordes en la superficie de los TMS. Además de la modificación de la superficie, por lo que es especialmente atractivo, es el diseño de catalizadores lipófilos que mejoran la actividad catalítica dramáticamente. Por otro lado, el tratamiento térmico de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos da lugar a sulfuros porosos o reticulados, beneficioso pues se obtienen catalizadores muy activos con alta superficie. Investigación futura de los nanocompuestos con propiedades específicas son necesarias, especialmente para el caso de la fabricación de polímeros tensoactivos.

III.7.1.1.1. Síntesis de sulfuro usando surfactantes

Recientemente, la síntesis controlada de nanomateriales con la ayuda de agentes tensoactivos se está convirtiendo en un campo en rápido desarrollo. La selección del surfactante apropiado es un factor clave. Las interacciones entre los tensoactivos y los nanomateriales deberán mantenerse moderadas. Si es demasiado fuerte, los catalizadores se someten a desactivación, mientras que si es demasiado débil, el material se torna inestable. Hay diferentes puntos de vista sobre el papel de la incorporación del surfactante. Afanasiev y colaboradores estudiaron el efecto del surfactante sobre la morfología y la estabilidad de sulfuro de molibdeno, y encontró que la adición del cloruro de cetiltrimetilamonio, CTAB, a las mezclas de reacción condujo a un aumento del área específica de hasta 210 m²/g, la desaparición de apilamiento de capas de MoS₂ y una mejor estabilidad térmica [310].

Mediante la variación de los parámetros experimentales se puede conseguir partículas con tamaño y forma controlable. Por recubrimiento dinámico las partículas con una monocapa de empaquetamiento compacto de ligando de coordinación, el surfactante tiene la capacidad de controlar selectivamente la velocidad de crecimiento de diferentes caras y por lo tanto el tamaño y la forma de las mismas [286]. Además, la capa del surfactante impide la aglomeración de las nanopartículas, y permitir pasivar a los nanocristales contra la oxidación, además de definir la distancia entre partículas.

ANTECEDENTES

Las moléculas del surfactante poseen un grupo de cabeza hidrófila y una cola hidrófoba, y puede ser fácilmente auto-ensambladas en micelas esféricas o en forma de varilla de agua, cuando la concentración del surfactante alcanza un valor ligeramente superior a la concentración micelar crítica (CMC). Tales estructuras micelares consisten de gotitas de tamaño nanométrico con núcleos insolubles y conchas solubles. Ellos proporcionan un “molde” de reacción interesante como nanoreactores para la síntesis de nanopartículas con un diámetro controlable [280, 281, 311]. La formación del complejo de metal-surfactante durante el proceso de reacción cinéticamente podría obstaculizar la reducción de metales en o alrededor del volumen hidrófilo espacialmente confinados, y por lo tanto favorece la formación de nanopartículas con una distribución de tamaño estrecha.

Además del factor de concentración, la formación de las micelas también depende de la presencia de otros aditivos, tales como co-surfactantes. Pero en estas soluciones mixtas, el papel de agente tensoactivo de adsorción es complicado debido a la presencia de aniones estabilizantes u otros iones metálicos, que modifica la reducción de metales incluso con bajas concentraciones [280], tal como se muestra en la Figura 16.

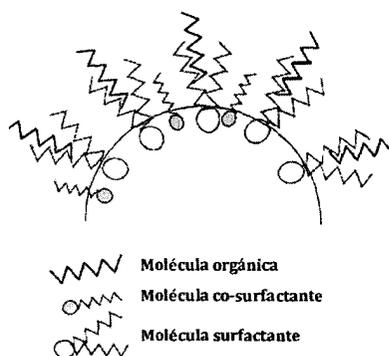


Figura 16. Representación esquemática de una interfaz surfactante y co-surfactante

III.7.1.1.2. Directores de estructura

Recientemente, nanomateriales 1-D han atraído la atención debido a sus posibles aplicaciones prácticas y teóricas. Una serie de estudios para inducir el

crecimiento anisótropo o la orientación de cristales inorgánicos con agentes surfactantes, que actúan como agentes directores de estructura, han sido reportados. La estrategia general para generar anisotropía ocurre durante el crecimiento de nanocristales a través de la estabilización de una fase particular mediante el empleo de agentes de protección molecular que se adsorbe selectivamente a un plano cristalino específicos [280]. Por lo tanto, ocurre un crecimiento preferencial a lo largo de cierta orientación, ya que el crecimiento de los cristales estará limitado en los planos donde la interacción es fuerte y promoverá aquellos planos donde la interacción es débil.

III.7.1.2. Estabilizadores de estructura

La estabilización de sulfuros con surfactantes es una estrategia eficaz para reducir la tensión superficial y evitar así la posibilidad de agregación y oxidación de las nanopartículas. En algunos casos es posible usar como agente co-estabilizante del coloide del sulfuro metálico un glicol. Cuando es añadido un glicol al medio de reacción en este tipo de reacciones, este puede actuar como un agente reductor, este método es conocido como el método del glicol.

III.7.1.2.1. Método del Glicol

El método de poliol se ha utilizado para hacer partículas individuales finamente dispersas del metal elemental tal como Cu, Ni, Co, y tamaño en el rango submicrónico, micras y otros. [312-315] En este método, los compuestos precursores tales como los óxidos, nitratos y acetatos, se disuelven o suspenden en etilenglicol, dietilenglicol, o 1,2-propanodiol. Los polioles actúan como agentes reductores y a su vez de solvente. La mezcla se calienta a reflujo entre 160° C y 194° C. Durante la reacción, los precursores se reducen y las partículas metálicas precipitan fuera de la solución. Se pueden sintetizar tamaño de partículas submicrométricas mediante el aumento de la temperatura de reacción o al inducir la nucleación heterogénea a través de la adición de núcleos ajenos (agente precipitante) o núcleos de conformación exterior in-situ. Una temperatura más alta favorece la etapa de nucleación y esto, a su

ANTECEDENTES

vez, favorece la monodispersidad de partículas cuando más núcleos se forman. Partículas nanocristalinas tales como Ni, Co, Pt, Ag, Au, Ni-Co, Fe y Ni- han sido recientemente sintetizado utilizando este método. [316-323].

La morfología de metal nanoestructurado sintetizado por el método de poliol puede ser controlada por la elección de apropiados agentes de estabilización. Agentes estabilizantes permiten controlar la morfología de los nanomateriales obtenidos y en muchos casos permiten orientar la formación de una cara cristalográfica específica por lo que es susceptible la interacción selectiva de este tipo de materiales en un proceso catalítico, que mejora la actividad y en muchos casos la selectividad en reacciones de interés comercial. Un ejemplo típico es la síntesis de poliol que controla la forma de las nanopartículas de Ag.

Nanoestructuradas metálicas con diferentes morfologías también se pueden sintetizar mediante el control de la cinética de reducción en el proceso de poliol. Las nanopartículas metálicas también se han sintetizado usando un proceso poliol modificado. La modificación incluye la adición de otros disolventes y el hidróxido de sodio.

Comparado con los métodos acuosos, los resultados obtenidos a través del método del poliol en la síntesis de nanopartículas de metales protegido por la superficie del glicol adsorbido, minimiza de este modo el problema de la oxidación. El uso de un disolvente no acuoso tal como los polioles también reduce aún más el problema de la hidrólisis de partículas metálicas finas que a menudo ocurren en el caso acuoso.

Este método puede ser modificado, y permite tener las ventajas de estabilización que ofrecen los polioles y obtener materiales ultradispersos nanoestructurados, controlando las condiciones de reacción, aun para obtener materiales híbridos como los MSxCy, puesto que los agentes estabilizantes pueden funcionar como directores de estructura y/o dispersantes.

III.7.1.2.2. Síntesis de Catalizadores Ultradispersos basado en el método del polioli modificado

Es posible preparar partículas de sulfuro de metales no soportado en fase homogénea por varios métodos, entre ellos, la precipitación directa de sulfuros [324] y la descomposición de tiosales [325], siendo este último uno de los más ampliamente usados para preparar sólidos sulfurados no soportados con alto potencial para reacciones de hidrotratamiento. Recientemente se ha desarrollado un novedoso sistema catalítico basado en el uso de surfactantes estabilizadores y/o, con el fin de propiciar la ultra-dispersión de los catalizadores de sulfuros metálicos [326]. Este método permite introducir de manera controlada en la carga a convertir cantidades relativamente altas del elemento activo, y los altos niveles de dispersión alcanzados por las partículas generadas in-situ en condiciones de proceso permiten obtener una considerable actividad catalítica al maximizar la relación de superficie activa expuesta por volumen de fase activa empleada.

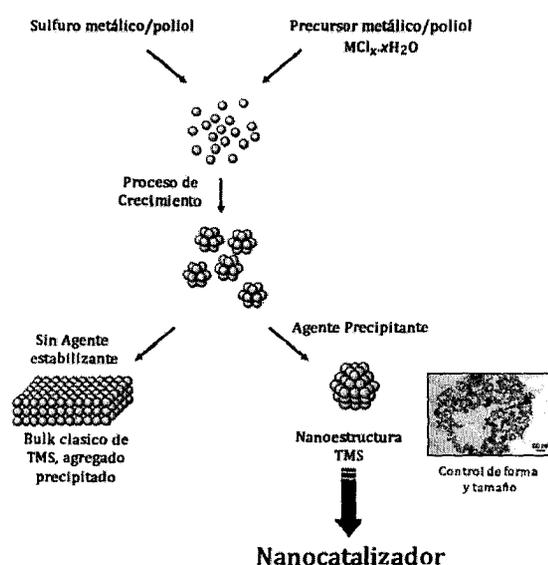


Figura 17. Esquema de síntesis de sistemas nanoestructurados, a través del método del polioli modificado

Un factor importante a considerar es la presencia del carbón estructural presente en los catalizadores sulfurados dispersos. Trabajos anteriores [327, 328], han revelado que el carbón tiene un papel catalítico importante en la superficie de los sulfuros de metales de transición, donde incluso se propone que el carbón llega a sustituir parcialmente a los átomos de azufre en la estructura de los sulfuros metálicos activos, formando probablemente sistema híbridos con características morfológicas importantes, como un aumento considerable en el área específica de los materiales. Adelante se muestra un esquema general del método de síntesis de materiales ultradispersos.

III.7.2. Esquema de síntesis planteado para la preparación de los sistemas nanoestructurados basado en el método del poliol, en presencia de surfactantes

La síntesis de nanomateriales a través del método del poliol es una reacción química que está teniendo mucha atención, pues permite controlar la morfología de los materiales nanoestructurados, por lo que se ha empleado en la síntesis de metales, óxidos, semiconductores, nanocatalizadores desde el micrómetro hasta la escala nanométrica. Es una síntesis bastante sencilla, que además puede ser combinada con otros métodos tales como los sonoquímicos, hidrotermales, solvotermales, entre otros [329-331]

La síntesis de nanomateriales a través del método del poliol, ocurre a través de una reacción química sencilla que se rigen por los parámetros de operación del proceso (Figura 18). Juegan un papel importante en el diseño y la adaptación de los materiales.

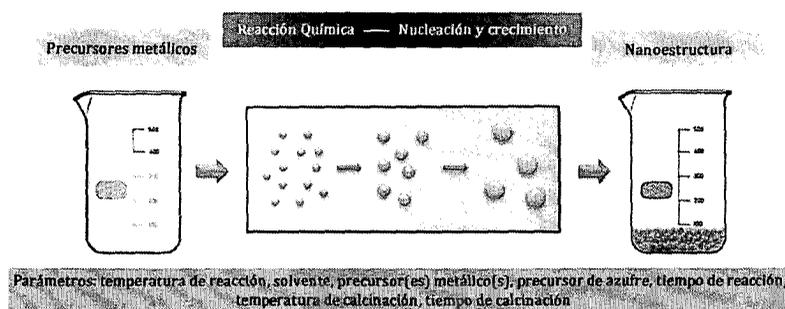


Figura 18. Esquema del principio general para la síntesis de materiales nanoestructurados de una transformación química a través del método del poliol

Ha demostrado ser muy eficiente para controlar la naturaleza material, composición, la cristalinidad, el tamaño, la morfología y la estructura.

III.7.2.1. Procesos y parámetros de operación

El esquema general de los procesos utilizados en esta tesis, para sintetizar los nanomateriales a través de una reacción química (método del poliol) se representa en la Figura 19. Está constituido por siete módulos que son susceptibles, en cada uno de ellos, a hacer ajustes de variables para cumplir el objetivo establecido para la síntesis de los materiales:

- (A) Es necesario establecer la concentración de los precursores metálicos y de sulfuros, además del volumen del solvente (glicol) para lograr la solubilización completa de los materiales precursores. Para esta Tesis Doctoral se estableció, por efectos comparativos de actividad catalítica, el uso de halogenuros del metal, como precursor de metales. En el caso de los sistemas bimetálicos se hará una mezcla homogénea de los precursores metálicos.
- (B) Para hacer una adición controlada y reproducible, se hace la adición de las soluciones a través de bombas perfusoras.
- (C) La precipitación del sulfuro metálico se hará en un balón fondo redondo de tres bocas, con una velocidad de agitación determinada, a una temperatura controlada. Será necesario establecer, la temperatura y tiempo de reacción. De ser necesario la

reacción será refluja a la temperatura de ebullición del glicol.

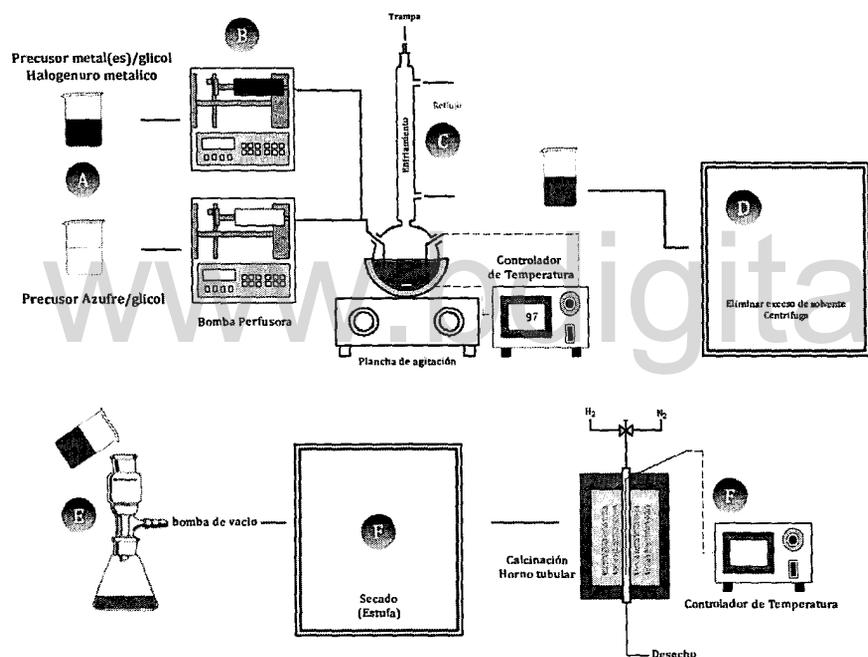


Figura 19. Esquema general de síntesis a seguir, para la preparación de los precursores catalíticos nanoestructurados

(D) La mezcla de reacción, para eliminar el exceso de solvente, será centrifugada a unos rpm a determinar

(E) Una vez eliminado el exceso de solvente de la reacción, la mezcla se lavará en múltiples ocasiones hasta eliminar la presencia de Cl^- en el precipitado y se filtrará usando para ello un sistema de filtrado bajo presión de vacío. La presencia de Cl^- será determinada a través de análisis elemental y las pérdidas de carga metálica será evaluada por análisis químico ICP-EOS.

(F) Para eliminar el exceso de humedad será necesario establecer el tiempo de secado. El secado se realizará en una estufa cerca de los $110\text{ }^\circ\text{C}$.

(G) Una vez seco el material, este será pulverizado en un mortero adecuado para tal fin y el material será pirolizado en presencia de N_2 (en algunos casos en presencia

de H₂) con diferentes protocolos de calcinación y a distintas temperaturas por establecer.

Los parámetros experimentales deben ser bien conocidos y comprendidos para utilizar de la mejor manera considerando las aplicaciones específicas. A partir del esquema general anterior de nuestro proceso, podemos identificar los siguientes parámetros que se describen a continuación: naturaleza disolvente, y la concentración del precursor de metal, la temperatura de reacción, protocolo de calcinación y temperatura de calcinación.

III.8. Conclusiones y oportunidades de la síntesis a través del método del polirol modificado

Hemos visto que en HDS, los catalizadores en bulk usualmente desarrollan baja área específica. Ya que presentan una mejor actividad catalítica que los catalizadores soportados, tienen que ser encontradas nuevas soluciones con el fin de subsanar esta deficiencia. Proponemos desarrollar una manera nueva síntesis para este material usando el método del polirol con algunas modificaciones en el protocolo de calcinación, durante el tratamiento térmico (post-reacción). Dicha síntesis, extraordinariamente versátil, ofrece un medio completamente original nunca utilizado hasta el momento para sintetizar materiales nanoestructurados de sulfuros de metales de transición, que puedan tener alta actividad catalítica en la reacción de HDS.

III.9. Referencias Bibliográficas

1. Schulz, H., Böhringer, W., Waller, P., and Ousmanov, F. Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics. *Catalysis Today* 1999. vol. 49, no. 1-3, 87, Lippolis, L. (2011) Tesis Doctoral: Síntesis sonoquímica de sulfuros bimetálicos para ser empleadas como Catalizadores de Hidrotratamiento. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela
2. Steiner, P. Kinetic and deactivation studies of hydrodesulfurization catalysts. Ph.D. thesis, The Norwegian University of Science and Technology 2002
3. Torrisi, J. S., Remans, T., and Swain, J. The challenging chemistry of ultra-low-sulfur diesel. *World refining* 2002. vol. December, not provided
4. Girgis, M. J. and Gates, B. C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1991. vol. 30, no. 9, 2021
5. Mazzini, S. The big 4. *Hydrocarbon Engineering* 2009. vol. 14, 47
6. Prins, R. 13.2. In: *Hydrotreating*, edited by G. Ertl. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, Germany, vol. 6 2008 2695-2718
7. Ancheyta-Juárez, J., Aguilar-Rodríguez, E., Salazar-Sotelo, D., Betancourt-Rivera, G., and Leiva-Nuncio, M. Hydrotreating of straight run gas oil-light cycle oil blends. *Applied Catalysis A: General* 1999. vol. 180, no. 1-2, 195
8. Marroquín-Sánchez, G. and Ancheyta-Juárez, J. Catalytic hydrotreating of middle distillates blends in a fixed-bed pilot reactor. *Applied Catalysis A: General* 2001. vol. 207, no. 1-2, 407
9. Ancheyta, J., Betancourt, G., Marroquín, G., G., C., Castañeda, L. C., Alonso, F., Muñoz, J. A., Gómez, M. T., and Rayo, P. Hydroprocessing of maya heavy crude oil in two reaction stages. *Applied Catalysis A: General* 2002. vol. 233, no. 1-2, 159
10. Reinhoudt, H. R., Troost, R., Van Langeveld, A. D., Sie, S. T., Van Veen, J. A. R., and Moulijn, J. A. Catalysts for second-stage deep hydrodesulfurisation of gas oils. *Fuel Processing Technology* 1999. vol. 61, no. 1-2, 133

ANTECEDENTES

11. Anderson, J.R. Kinetics and mechanisms of model compound reactions. In: Catalysis: science and technology, edited by H. Topsøe, B. S. Clausen, and F. E. Massoth. Springer-verlag (Berlin) 1996 114
12. Norvell, N. and Levy, R. B. The organic chemistry of hydrodenitrogenation. Journal of Catalysis 1979. vol. 58, no. 3, 485
13. Zdrzil, M. Comments on "denitrogenation of piperidine on alumina, silica, and silica-aluminas: The effect of surface acidity". Journal of Catalysis 1993. vol. 141, no. 1, 316
14. Rajagopal, S. and Miranda, R. Reply to comments on "denitrogenation of piperidine on alumina, silica, and silica-aluminas: The effect of surface acidity". Journal of Catalysis 1993. vol. 141, no. 1, 318
15. Todorova, T., Prins, R., and Weber, T. A density functional theory study of the hydrogenolysis reaction of CH_3SH to CH_4 on the catalytically active (100) edge of $2\text{H}-\text{moss}$. Journal of Catalysis 2005. vol. 236, no. 2, 190
16. Kieran, P. and Kemball, C. Catalytic reactions of ethyl mercaptan on disulfides of molybdenum and tungsten. Journal of Catalysis 1965. vol. 4, no. 3, 380
17. Wilson, R. L. and Kemball, C. Catalytic reactions of methyl mercaptan on disulfides of molybdenum and tungsten. Journal of Catalysis 1964. vol. 3, no. 5, 426
18. Schulz, H., Schon, M., and Rahman, N. M. Chapter 6 hydrogenative denitrogenation of model compounds as related to the refining of liquid fuels. In: Catalytic Hydrogenation, edited by L. Cervený, Elsevier, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 27, 201 – 255 1986
19. Brunet, S., Mey, D., Pérot, G., Bouchy, C., and Diehl, F. On the hydrodesulfurization of fcc gasoline: a review. Applied Catalysis A: General 2005. vol. 278, no. 2, 143
20. Sauer, N.N., Markel, E.J., Schrader, G.L., and Angelici, R.J. Studies of the mechanism of thiophene hydrodesulfurization: Conversion of 2,3- and 2,5-dihydrothiophene and model organometallic compounds. Journal of Catalysis 1989. vol. 117, no. 1, 295

ANTECEDENTES

21. Xu, H. and Friend, C. M. Effect of sulfur on desulfurization kinetics and selectivity: 2,5-dihydrothiophene on molybdenum(110)-(4.times.1)-sulfur. *The Journal of Physical Chemistry* 1993. vol. 97, no. 14, 3584
22. Alibouri, M., Ghoreishi, S. M., and Aghabozorg, H. R. Effect of supercritical deposition synthesis on dibenzothiophene hydrodesulfurization over nimo/al₂o₃ nanocatalyst. *AIChE Journal* 2009. vol. 55, no. 10, 2665
23. Vanrysselberghe, V. and Froment, G. F. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a como/al₂o₃ catalyst: Reaction network and kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1996. vol. 35, no. 10, 3311
24. Vanrysselberghe, V., Le Gall, R., and Froment, G. F. Hydrodesulfurization of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on a como/al₂o₃ catalyst: Reaction network and kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1998. vol. 37, no. 4, 1235
25. Song, C. J., Kwak, C., and Moon, S. H. Effect of fluorine addition on the formation of active species and hydrotreating activity of niws/al₂o₃ catalysts. *Catalysis Today* 2002. vol. 74, no. 3-4, 193
26. Kwak, C., Lee, J. J., Bae, J. S., Choi, K., and Moon, S. H. Hydrodesulfurization of dbt, 4-mdbt, and 4,6-dmdbt on fluorinated comos/al₂o₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2000. vol. 200, no. 1-2, 233
27. Oyama, S. T., Gott, T., Zhao, H., and Lee, Y. K. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review. *Catalysis Today* 2009. vol. 143, no. 1-2, 94 . International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry, on occasion of the 60th birthday of Prof. Jose L.G. Fierro
28. Heinemann, H. A.1.3. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, edited by G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp. Wiley-VCH, New-York, vol. 1 1997 35
29. Delmon, B. A.2.2.2. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, edited by G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp. Wiley-VCH, New-York, vol. 1 1997 264
30. Luck, F. A review of support effects on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 1991. vol. 100, 781

31. Vít, Z. Comparison of carbon- and alumina-supported *mo*, *como* and *nimo* catalysts in parallel hydrodenitrogenation and hydrodesulphurization. *Fuel* 1993. vol. 72, no. 1, 105
32. Massoth, F. E., Muralidhar, G., and Shabtai, J. Catalytic functionalities of supported sulfides : li. effect of support on *mo* dispersion. *Journal of Catalysis* 1984. vol. 85, no. 1, 53
33. Muralidhar, G., Massoth, F. E., and Shabtai, J. Catalytic functionalities of supported sulfides : I. effect of support and additives on the *como* catalyst. *Journal of Catalysis* 1984. vol. 85, no. 1, 44
34. Shimada, H., Sato, T., Yoshimura, Y., Hiraishi, J., and Nishijima, A. Support effect on the catalytic activity and properties of sulfided molybdenum catalysts. *Journal of Catalysis* 1988. vol. 110, no. 2, 275
35. Ramirez, J., Fuentes, S., Díaz, G., Vrinat, M., Breysse, M., and Lacroix, M. Hydrodesulphurization activity and characterization of sulphided molybdenum and cobalt-molybdenum catalysts : Comparison of alumina-, silica-alumina- and titania-supported catalysts. *Applied Catalysis* 1989. vol. 52, no. 1, 211
36. Ramirez, J., Ruiz-Ramirez, L., Cedeno, L., Harle, V., Vrinat, M., and Breysse, M. Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General* 1993. vol. 93, no. 2, 163
37. Ledoux, M. J., Peter, A., Blekkan, E. A., and Luck, F. The role of the nature and the purity of the alumina support on the hydrodesulfurization activity of *como* sulfides. *Applied Catalysis A: General* 1995. vol. 133, no. 2, 321
38. Sakashita, Y., Araki, Y., and H., S. Effects of surface orientation of alumina supports on the catalytic functionality of molybdenum sulfide catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2001. vol. 215, no. 1-2, 101
39. Maugé, F., Lamotte, J., Nesterenko, N. S., Manoilova, O., and Tsyganenko, A. A. Ft-ir study of surface properties of unsupported *mos₂*. *Catalysis Today* 2001. vol. 70, no. 1-3, 271
40. Schuit, G. C.A. and Gates, B.C. Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization. *AIChE Journal* 1973. vol. 19, no. 3, 417

ANTECEDENTES

41. Lipsch, J. M. J. G. and Schuit, G. C. A. The $\text{CoO}-\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst : I. cobalt molybdate and the cobalt oxide molybdenum oxide system. *Journal of Catalysis* 1969. vol. 15, no. 2, 163
42. Lipsch, J. M. J. G. and Schuit, G. C. A. The $\text{CoO}-\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst : II. the structure of the catalyst. *Journal of Catalysis* 1969. vol. 15, no. 2, 174
43. Lipsch, J. M. J. G. and Schuit, G. C. A. The $\text{CoO}-\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst : III. catalytic properties. *Journal of Catalysis* 1969. vol. 15, no. 2, 179
44. De Beer, V. H. J., Van Sint Fiet, T. H. M., Engelen, J. F., Van Haandel, A. C., Wolfs, M. W. J., Amberg, C. H., and Schuit, G. C. A. The $\text{CoO}-\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. IV. pulse and continuous flow experiments and catalyst promotion by cobalt, nickel, zinc, and manganese. *Journal of Catalysis* 1972. vol. 27, no. 3, 357
45. Voorhoeve, R. J. H. and Stuijver, J. C. M. Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis* 1971. vol. 23, no. 2, 228
46. Voorhoeve, R. J. H. Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation catalysts. *Journal of Catalysis* 1971. vol. 23, no. 2, 236
47. Huisman, R., de Jonge, R., Haas, C., and Jellinek, F. Trigonal-prismatic coordination in solid compounds of transition metals. *Journal of Solid State Chemistry* 1971. vol. 3, no. 1, 56
48. Grange, P. Catalytic hydrodesulfurization. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 1980. vol. 21, no. 1, 135
49. Delmon, B. A new hypothesis explaining synergy between two phases in heterogeneous catalysis. the case of hydrodesulfurization catalysts. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 1979. vol. 88, 979
50. Pirotte, D., Zabala, J. M., Grange, P., and Delmon, B. The remote control of the active sites of hydrodesulfurization catalysts: comparison of experimental results with the model. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 1981. vol. 90, 1239
51. Clausen, B. S., Topsøe, H., Candia, R., Villadsen, J., Lengeler, B., Als-Nielsen, J., and Christensen, F. Extended x-ray absorption fine structure study of the cobalt-molybdenum hydrodesulfurization catalysts. *The Journal of Physical Chemistry* 1981. vol. 85, no. 25, 3868

ANTECEDENTES

52. Topsøe, H., Clausen, B. S., Candia, R., Wivel, C., and Mørup, S. In situ mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided co—mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a co—mo—s phase. *Journal of Catalysis* 1981. vol. 68, no. 2, 433

53. Wivel, C., Candia, R., Clausen, B. S., Mørup, S., and Topsøe, H. On the catalytic significance of a co-mo-s phase in co-mo/al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: Combined in situ mössbauer emission spectroscopy and activity studies. *Journal of Catalysis* 1981. vol. 68, no. 2, 453

54. Clausen, B. S., Lengeler, B., Candia, R., Als-Nielsen, J., and Topsøe, H. Exafs studies of calcined and sulfided cobalt-molybdenum hds catalysts. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 1981. vol. 90, 1249

55. Topsøe, H., Clausen, B. S., Candia, R., Wivel, C., and Moerup, S. Applications of moessbauer spectroscopy to the study of hds catalysts. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 1981. vol. 90, 1189

56. Topsøe, H., Candia, R., Topsøe, N. Y., and Clausen, B. S. On the state of the cobalt-molybdenum-sulfur model. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 1984. vol. 93, 783

57. Topsøe, N. Y. and Topsøe, H. Characterization of the structures and active sites in sulfided co—mo/al₂O₃ and ni—mo/al₂O₃ catalysts by no chemisorption. *Journal of Catalysis* 1983. vol. 84, no. 2, 386

58. Byskov, L. S., Nørskov, J., Clausen, B. S., and Topsøe, H. Edge termination of mos₂ and comos catalyst particles. *Catalysis Letters* 2000. vol. 64, no. 2, 95

59. Topsøe, H. and Clausen, B. S. Importance of co-mo-s type structures in hydrodesulfurization. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 1984. vol. 26, no. 3, 395

60. Byskov, L. S., Nørskov, J. K., Clausen, B. S., and Topsøe, H. Dft calculations of unpromoted and promoted mos₂-based hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis* 1999. vol. 187, no. 1, 109

61. Raybaud, P., Hafner, J., Kresse, G., Kasztelan, S., and Toulhoat, H. Structure, energetics, and electronic properties of the surface of a promoted mos₂ catalyst: An ab initio local density functional study. *Journal of Catalysis* 2000. vol. 190, no. 1, 128

ANTECEDENTES

62. Raybaud, P., Hafner, J., Kresse, G., Kasztelan, S., and Toulhoat, H. Ab initio study of the h₂-h₂s/mos₂ gas-solid interface: The nature of the catalytically active sites. *Journal of Catalysis* 2000. vol. 189, no. 1, 129
63. Cristol, S., Paul, J. F., Payen, E., Bougeard, D., Clemendot, S., and Hutschka, F. Theoretical study of the mos₂ (100) surface: A chemical potential analysis of sulfur and hydrogen coverage. *The Journal of Physical Chemistry B* 2000. vol. 104, no. 47, 11220
64. Sun, M., Nelson, A. E., and Adjaye, J. On the incorporation of nickel and cobalt into mos₂-edge structures. *Journal of Catalysis* 2004. vol. 226, no. 1, 32
65. Schweiger, H., Raybaud, P., Kresse, G., and Toulhoat, H. Shape and edge sites modifications of mos₂ catalytic nanoparticles induced by working conditions: A theoretical study. *Journal of Catalysis* 2002. vol. 207, no. 1, 76
66. Schweiger, H., Raybaud, P., and Toulhoat, H. Promoter sensitive shapes of co(ni)mos nanocatalysts in sulfo-reductive conditions. *Journal of Catalysis* 2002. vol. 212, no. 1, 33
67. Ho, T. C. Hydrodenitrogenation catalysis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 1988. vol. 30, no. 1, 117
68. Prins, R., De Beer, V. H. J., and Somorjai, G. A. Structure and function of the catalyst and the promoter in como hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 1989. vol. 31, no. 1, 1
69. Farias, M. H., Gellman, A. J., Somorjai, G. A., Chianelli, R. R., and Liang, K. S. The coadsorption and reactions of sulfur, hydrogen and oxygen on clean and sulfided mo(100) and on mos₂(0001) crystal faces. *Surface Science* 1984. vol. 140, no. 1, 181
70. Nørskov, J. K., Clausen, B. S., and Topsøe, H. Understanding the trends in the hydrodesulfurization activity of the transition metal sulfides. *Catalysis Letters* 1992. vol. 13, no. 1, 1
71. Schulz, H., Böhringer, W., Ousmanov, F., and Waller, P. Refractory sulfur compounds in gas oils. *Fuel Processing Technology* 1999. vol. 61, no. 1-2, 5
72. Rabarihoela-Rakotovao, V., Diehl, F., and Brunet, S. Deep hds of diesel fuel: Inhibiting effect of nitrogen compounds on the transformation of the refractory 4,6-

dimethyldibenzothiophene over a $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Catalysis Letters* 2009. vol. 129, no. 1, 50

73. Adam, F., Bertocini, F., Dartiguelongue, C., Marchand, K., Thiébaud, D., and Hennion, M. C. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for basic and neutral nitrogen speciation in middle distillates. *Fuel* 2009. vol. 88, no. 5, 938

74. Zhang, Q., Ishihara, A., Yashima, H., Qian, W., Tsutsui, H., and Kabe, T. Deep desulfurization of light oil (part 5) hydrodesulfurization of methyl-substituted benzothiophenes and dibenzothiophenes in light gas oil catalyzed by various sulfided $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of The Japan Petroleum Institute* 1997. vol. 40, 29

75. Kabe, T., Ishihara, A., and Zhang, Q. Deep desulfurization of light oil. part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* 1993. vol. 97, no. 1, L1

76. Ma, X., Sakanishi, K., Isoda, T., and Mochida, I. Comparison of sulfided $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in deep hydrodesulfurization of gas oil fractions. *Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry* 1994. vol. 39, 622

77. Farag, H., Whitehurst, D. D., Sakanishi, K., and Mochida, I. Improving kinetic analysis of sequential and parallel reactions of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes by establishing reasonable boundaries for reaction rate constants. *Catalysis Today* 1999. vol. 50, no. 1, 49

78. Chianelli, R. R., Siadati, M. H., De la Rosa, M. P., Berhault, G., Wilcoxon, J. P., Bearden, R., and Abrams, B. L. Catalytic properties of single layers of transition metal sulfide catalytic materials. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 2006. vol. 48, no. 1, 1

79. Kim, H., Lee, J. J., Koh, J. H., and Moon, S. H. Performance of fluorine-added, sonochemically prepared $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004. vol. 54, no. 1, 33

80. Lee, J. J., Kim, H., Koh, J. H., Jo, A., and Moon, S. H. Performance of fluorine-added $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by sonochemical and chemical vapor deposition methods in

ANTECEDENTES

the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005. vol. 61, no. 3-4, 274

81. Usman, Yamamoto, T., Kubota, T., and Okamoto, Y. Effect of phosphorus addition on the active sites of a co-mo/al₂o₃ catalyst for the hydrodesulfurization of thiophene. *Applied Catalysis A: General* 2007. vol. 328, no. 2, 219

82. Okamoto, Y. A novel preparation-characterization technique of hydrodesulfurization catalysts for cleaner fuels. *Catalysis Today* 2008. vol. 132, no. 1-4, 9. 11th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 21-23 May 2007, Seoul, Korea

83. Ramos, R. R., Bolívar, C., Castillo, J., Hung, J., and Scott, C. E. Ultrasound assisted synthesis of nanometric ni, co, nimo and como hds catalysts. *Catalysis Today* 2008. vol. 133-135, 277. Selected Contributions of the XX Ibero-American Symposium of Catalysis

84. Skrabalak, S. E. and Suslick, K. S. Porous mos₂ synthesized by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of the American Chemical Society* 2005. vol. 127, no. 28, 9990

85. Liu, B., Xha, X., Sheng, S., Yang, W., and G. -. *Cuihua Xuebao* 2004. vol. 25, 770

86. Liu, B., Zha, X., Meng, Q., Hou, H., Gao, S., Zhang, J., Sheng, S., and Yang, W. -. *Cuihua Xuebao* 2005. vol. 26, 458

87. Liu, X., Zhang, L., Shi, Y., Nie, H., and Long, X. -. *Cuihua Xuebao* 2004. vol. 25, 748

88. Toba, M., Miki, Y., Kanda, Y., Matsui, T., Harada, M., and Yoshimura, Y. Selective hydrodesulfurization of fcc gasoline over como/al₂o₃ sulfide catalyst. *Catalysis Today* 2005. vol. 104, no. 1, 64. Catalysis in Ultra-clean Fuels Production

89. Fujikawa, T., Kato, M., Ebihara, T., Hagiwara, K., Kubota, T., and Okamoto, Y. Development of highly active co-mo catalysts with phosphorus and citric acid for ultra-deep desulfurization of diesel fractions (part 2) characterization of active sites. *Journal of the Japan Petroleum Institute* 2005. vol. 48, no. 2, 114

90. Escobar, J., Barrera, M., de los Reyes, J., Toledo, J., Santes, V., and Colín, J. Effect of chelating ligands on ni-mo impregnation over wide-pore zro₂-tio₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2008. vol. 287, no. 1-2, 33

91. Costa, V., Marchand, K., Digne, M., and Geantet, C. New insights into the role of glycol-based additives in the improvement of hydrotreatment catalyst performances.

Catalysis Today 2008. vol. 130, no. 1, 69 . New developments in sulfide catalysis: Linking industrial needs to fundamental challenges - Proceedings of the 4th International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (MACS-IV)

92. Lélías, M., van Gestel, J., Maugé, F., and van Veen, J. Effect of nta addition on the formation, structure and activity of the active phase of cobalt-molybdenum sulfide hydrotreating catalysts. Catalysis Today 2008. vol. 130, no. 1, 109 . New developments in sulfide catalysis: Linking industrial needs to fundamental challenges - Proceedings of the 4th International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (MACS-IV)

93. Rana, M. S., Capitaine, E. M. R., Leyva, C., and Ancheyta, J. Effect of catalyst preparation and support composition on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and maya crude oil. Fuel 2007. vol. 86, no. 9, 1254 . Special Issue: Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering 2006

94. Rana, M. S., Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Ancheyta, J., Cedeño, L., and Maity, S. K. Support effects in como hydrodesulfurization catalysts prepared with edta as a chelating agent. Journal of Catalysis 2007. vol. 246, no. 1, 100

95. Texier, S., Berhault, G., Pérot, G., and Diehl, F. Activation of alumina-supported hydrotreating catalysts by organosulfides or h₂s: Effect of the h₂s partial pressure used during the activation process. Applied Catalysis A: General 2005. vol. 293, 105

96. Frizi, N., Blanchard, P., Payen, E., Baranek, P., Lancelot, C., Rebeilleau, M., Dupuy, C., and Dath, J. P. Genesis of new gas oil hds catalysts: Study of their liquid phase sulfidation. Catalysis Today 2008. vol. 130, no. 1, 32 . New developments in sulfide catalysis: Linking industrial needs to fundamental challenges - Proceedings of the 4th International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (MACS-IV)

97. Ojeda, J., Escalona, N., Fierro, J. L. G., López Agudo, A., and Gil-Llambías, F. J. Effect of the preparation of re/[gamma]-al₂o₃ catalysts on the hds and hdn of gas oil. Applied Catalysis A: General 2005. vol. 281, no. 1-2, 25

98. Hubaut, R. Vanadium-based sulfides as hydrotreating catalysts. Applied Catalysis A: General 2007. vol. 322, 121 . Active Phases for Hydrotreating Catalysis

ANTECEDENTES

99. Vít, Z. Iridium sulfide and ir promoted mo based catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2007. vol. 322, 142 . Active Phases for Hydrotreating Catalysis
100. Escalona, N., Vrinat, M., Laurenti, D., and Gil-Llambías, F. J. Rhenium sulfide in hydrotreating. *Applied Catalysis A: General* 2007. vol. 322, 113 . Active Phases for Hydrotreating Catalysis
101. Escalona, N., Ojeda, J., Baeza, P., García, R., Palacios, J. M., Fierro, J. L. G., López Agudo, A., and Gil-Llambías, F. J. Synergism between unsupported re and co or ni sulfide catalysts in the hds and hdn of gas oil. *Applied Catalysis A: General* 2005. vol. 287, no. 1, 47
102. De Los Reyes, J. A. Ruthenium sulfide supported on alumina as hydrotreating catalyst. *Applied Catalysis A: General* 2007. vol. 322, 106 . Active Phases for Hydrotreating Catalysis
103. Giraldo, S. A., Pinzón, M. H., and Centeno, A. Behavior of catalysts with rhodium in simultaneous hydrodesulfurization and hydrogenation reactions. *Catalysis Today* 2008. vol. 133-135, 239 . Selected Contributions of the XX Ibero-American Symposium of Catalysis
104. Baldovino-Medrano, V., Giraldo, S. A., and Centeno, A. The functionalities of pt/[gamma]-al₂o₃ catalysts in simultaneous hds and hda reactions. *Fuel* 2008. vol. 87, no. 10-11, 1917
105. Ishihara, A., Mochizuki, H., Lee, J., Qian, E. W., Kabe, T., Tatsumi, Y., and Umehara, K. Development of hydrodesulfurization catalysts using molybdenum complex with molybdenum-sulfur bonds (part 1) effect of activation method on catalytic activity. *Journal of the Japan Petroleum Institute* 2005. vol. 48, no. 3, 137
106. Ho, T. C. Hydroprocessing catalysis on metal sulfides prepared from molecular complexes. *Catalysis Today* 2008. vol. 130, no. 1, 206 . New developments in sulfide catalysis: Linking industrial needs to fundamental challenges - Proceedings of the 4th International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (MACS-IV)
107. Poisot, M., Bensch, W., Fuentes, S., and Alonso, G. Decomposition of tetra-alkylammonium thiomolybdates characterised by thermoanalysis and mass spectrometry. *Thermochimica Acta* 2006. vol. 444, no. 1, 35

108. Poisot, M. and Bensch, W. Decomposition of tetraalkylammonium thiotungstates characterized by thermoanalysis, mass spectrometry, x-ray diffractometry and scanning electron microscopy. *Thermochimica Acta* 2007. vol. 453, no. 1, 42
109. Romero-Rivera, R., Del Valle, M., Alonso, G., Flores, E., Castellón, F., Fuentes, S., and Cruz-Reyes, J. Cyclohexene hydrogenation with molybdenum disulfide catalysts prepared by ex situ decomposition of ammonium thiomolybdate-cetyltrimethylammonium thiomolybdate mixtures. *Catalysis Today* 2008. vol. 130, no. 2-4, 354. International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oils Fractions (ISAHOF 2007)
110. González-Cortés, S. L., Xiao, T. C., Costa, P. M. F. J., Fontal, B., and Green, M. L. H. Urea-organic matrix method: an alternative approach to prepare $\text{Co-MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hds catalyst. *Applied Catalysis A: General* 2004. vol. 270, no. 1-2, 209
111. González-Cortés, S. L., Xiao, T. C., Rodulfo-Baechler, S. M. A., and Green, M. L. Impact of the urea-matrix combustion method on the hds performance of $\text{Ni-MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005. vol. 240, no. 1-2, 214
112. González-Cortés, S. L., Xiao, T. C., Lin, T. W., and Green, M. L. Influence of double promotion on hds catalysts prepared by urea-matrix combustion synthesis. *Applied Catalysis A: General* 2006. vol. 302, no. 2, 264
113. González-Cortés, S. L., Rodulfo-Baechler, S. M. A., Xiao, T. C., and Green, M. L. H. Rationalizing the catalytic performance of F^3 -alumina-supported $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}(\text{W})$ hds catalysts prepared by urea-matrix combustion synthesis. *Catalysis Letters* 2006. vol. 111, no. 1, 57
114. Olivas, A., Verduzco, R., Alonso, G., and Fuentes, S. Trimetallic Ni-Mo-W unsupported catalysts for hds. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints 2005. vol. 50, no. 4, 372
115. Nava, H., Pedraza, F., and Alonso, G. Nickel-molybdenum-tungsten sulfide catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (ni-mo-w) alkylthiomolybdotungstates. *Catalysis Letters* 2005. vol. 99, no. 1, 65

ANTECEDENTES

116. Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Martínez-Sánchez, R., and Alonso-Nuñez, G. Ni(co)-mo-w sulphide unsupported hds catalysts by ex situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates. *Applied Catalysis A: General* 2006. vol. 308, 134
117. Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Espino, J., Ornelas, C., Alonso-Nuñez, G., Paraguay-Delgado, F., Rico, J. L., and Martínez-Sánchez, R. Synthesis of ni-mo-w sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors. *Applied Catalysis A: General* 2006. vol. 304, 124
118. Nava, H., Espino, J., Berhault, G., and Alonso-Nuñez, G. Effect of phosphorus addition on unsupported ni-mo-w sulfide catalysts prepared by the in situ activation of nickel/tetramethylammonium thiomolybdotungstate. *Applied Catalysis A: General* 2006. vol. 302, no. 2, 177
119. Segawa, K., Funamoto, T., and Watanabe, M. Development of a new type of nimo/tio₂-al₂o₃ catalysts for ultra deep hds of gas oil. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints 2005. vol. 50, no. 4, 454
120. Saih, Y., Nagata, M., Funamoto, T., Masuyama, Y., and Segawa, K. Ultra deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over nimo/tio₂-al₂o₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2005. vol. 295, no. 1, 11
121. Rayo, P., Ancheyta, J., Ramírez, J., and Gutiérrez-Alejandre, A. Hydrotreating of diluted maya crude with nimo/al₂o₃-tio₂ catalysts: effect of diluent composition. *Catalysis Today* 2004. vol. 98, no. 1-2, 171. International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF 2004)
122. Ramírez, J., Macías, G., Cedeño, L., Gutiérrez-Alejandre, A., Cuevas, R., and Castillo, P. The role of titania in supported mo, como, nimo, and niw hydrodesulfurization catalysts: Analysis of past and new evidences. *Catalysis Today* 2004. vol. 98, no. 1-2 SPEC. ISS., 19
123. Altamirano, E., De los Reyes, J.A., Murrieta, F., and Vrinat, M. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyl-dibenzothiophene:

ANTECEDENTES

Gallium effect over $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfided catalysts. *Journal of Catalysis* 2005. vol. 235, no. 2, 403

124. Altamirano, E., De los Reyes, J.A., Murrieta, F., and Vrinat, M. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2$ catalysts supported on alumina: Effect of gallium as an additive. *Catalysis Today* 2008. vol. 133-135, 292. Selected Contributions of the XX Ibero-American Symposium of Catalysis

125. Huang, W., Duan, A., Zhao, Z., Wan, G., Jiang, G., Dou, T., Chung, K. H., and Liu, J. Ti-modified alumina supports prepared by sol-gel method used for deep hds catalysts. *Catalysis Today* 2008. vol. 131, no. 1-4, 314. Recent advances in catalysis - selected papers from APCAT 4 (Singapore, 6-8 December 2006)

126. Usman, U., Kubota, T., Araki, Y., Ishida, K., and Okamoto, Y. The effect of boron addition on the hydrodesulfurization activity of $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Journal of Catalysis* 2004. vol. 227, no. 2, 523

127. Usman, U., Takaki, M., Kubota, T., and Okamoto, Y. Effect of boron addition on a $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: Physicochemical characterization. *Applied Catalysis A: General* 2005. vol. 286, no. 1, 148

128. Usman, U., Kubota, T., Hiromitsu, I., and Okamoto, Y. Effect of boron addition on the surface structure of $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Journal of Catalysis* 2007. vol. 247, no. 1, 78

129. Dumeignil, F., Sato, K., Imamura, M., Matsubayashi, N., Payen, E., and Shimada, H. Characterization and hydrodesulfurization activity of Co-Mo catalysts supported on boron-doped sol-gel alumina. *Applied Catalysis A: General* 2006. vol. 315, 18

130. Giraldo, S. A. and Centeno, A. Isomerization and cracking under hds conditions using $[\gamma]$ -alumina modified with boron as catalysts support. *Catalysis Today* 2008. vol. 133-135, 255. Selected Contributions of the XX Ibero-American Symposium of Catalysis

131. Ferdous, D., Dalai, A. K., Adjaye, J., and Kotlyar, L. Surface morphology of $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts incorporated with boron and phosphorus: Experimental and simulation. *Applied Catalysis A: General* 2005. vol. 294, no. 1, 80

ANTECEDENTES

132. Sun, M., Nicosia, D., and Prins, R. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis. *Catalysis Today* 2003. vol. 86, no. 1-4, 173 . Effects of Support in Hydrotreating Catalysis for Ultra-clean Fuels
133. Maity, S. K., Flores, G. A., Ancheyta, J., and Rana, M. S. Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity. *Catalysis Today* 2008. vol. 130, no. 2-4, 374 . International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oils Fractions (ISAHOF 2007)
134. Ding, L., Zhang, Z., Zheng, Y., Ring, Z., and Chen, J. Effect of fluorine and boron modification on the hds, hdn and hda activity of hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2006. vol. 301, no. 2, 241
135. Kim, H., Lee, J. J., and Moon, S. H. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds using fluorinated ni-mo/al₂o₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003. vol. 44, no. 4, 287
136. Mey, D., Brunet, S., Canaff, C., Mauge, F., Bouchy, C., and Diehl, F. Hds of a model fcc gasoline over a sulfided co-mo/al₂o₃ catalyst: Effect of the addition of potassium. *Journal of Catalysis* 2004. vol. 227, no. 2, 436
137. Fan, Y., Lu, J., Shi, G., Liu, H., and Bao, X. Effect of synergism between potassium and phosphorus on selective hydrodesulfurization performance of co-mo/al₂o₃ fcc gasoline hydro-upgrading catalyst. *Catalysis Today* 2007. vol. 125, no. 3-4, 220 . Catalysts and Processes for Heavy Oil Upgrading
138. Mizutani, H., Godo, H., Ohsaki, T., Kato, Y., Fujikawa, T., Saih, Y., Funamoto, T., and Segawa, K. Inhibition effect of nitrogen compounds on comop/al₂o₃ catalysts with alkali or zeolite added in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* 2005. vol. 295, no. 2, 193
139. Van der Meer, Y., Hensen, E. J. M., Van Veen, J. A. R., and Van der Kraan, A. M. Characterization and thiophene hydrodesulfurization activity of amorphous-silica-alumina-supported niw catalysts. *Journal of Catalysis* 2004. vol. 228, no. 2, 433
140. Kunisada, N., Choi, K. H., Korai, Y., Mochida, I., and Nakano, K. Contrast activities of four alumina and alumina-silica-supported nickel-molybdenum sulfide catalysts for

deep desulfurization of gas oils. *Applied Catalysis A: General* 2005. vol. 279, no. 1-2, 235

141. Kunisada, N., Choi, K. H., Korai, Y., Mochida, I., and Nakano, K. Optimization of silica content in alumina-silica support for nimo sulfide to achieve deep desulfurization of gas oil. *Applied Catalysis A: General* 2004. vol. 273, no. 1-2, 287

142. Leyva, C., Rana, M. S., and Ancheyta, J. Surface characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ supported nimo catalysts: An effect of support composition. *Catalysis Today* 2008. vol. 130, no. 2-4, 345 . International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oils Fractions (ISAHOF 2007)

143. Zhou, Y. H. and Chen, G. D. Heat transfer model and numerical simulation for terminally guided projectile in heated tube. *Binggong Xuebao/Acta Armamentarii* 2005. vol. 26, no. 4, 449

144. Li, G., Li, W., Zhang, M., and Tao, K. Morphology and hydrodesulfurization activity of como sulfide supported on amorphous ZrO_2 nanoparticles combined with Al_2O_3 . *Applied Catalysis A: General* 2004. vol. 273, no. 1-2, 233

145. Kraveva, E., Paneva, D., Spojakina, A., Mitov, I., and Petrov, L. Study of iron state in titania-supported femo catalysts of hydrodesulfurization. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 2005. vol. 85, no. 2, 283

146. El Azarifi, N., Ait Chaoui, M., El Ouassouli, A., Ezzamarty, A., Travert, A., Leglise, J., De Ménorval, L. C., and Moreau, C. Hydroprocessing of dibenzothiophene, 1-methylnaphthalene and quinoline over sulfided nimo-hydroxyapatite-supported catalysts. *Catalysis Today* 2004. vol. 98, no. 1-2, 161 . International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF 2004)

147. Chen, H., Gao, J., Ruan, M., Shi, J., and Yan, D. A facile grafting method to synthesize novel monodisperse core-shell structure of spherical mesoporous silica @ nanocrystalline zirconia. *Microporous and Mesoporous Materials* 2004. vol. 76, no. 1-3, 209

148. Eswaramoorthi, I., Sundaramurthy, V., Das, N., Dalai, A. K., and Adjaye, J. Application of multi-walled carbon nanotubes as efficient support to nimo hydrotreating catalyst. *Applied Catalysis A: General* 2008. vol. 339, no. 2, 187

ANTECEDENTES

149. Shang, H., Liu, C., Xu, Y., Qiu, J., and Wei, F. States of carbon nanotube supported mo-based hds catalysts. *Fuel Processing Technology* 2007. vol. 88, no. 2, 117
150. Carrado, K. A., Song, C., Kim, J. H., Castagnola, N., Fernandez-Saavedra, R., Marshall, C. L., and Schwartz, M. M. Hds & deep hds activity of co/mo/s-mesostructured synthetic clays. In: ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints. Chemical Engineering Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, United States, vol. 50 2005 344-347
151. Carrado, K. A., Kim, J. H., Song, C. S., Castagnola, N., Marshall, C. L., and Schwartz, M. M. Hds and deep hds activity of comos-mesostructured clay catalysts. *Catalysis Today* 2006. vol. 116, no. 4, 478 . Sulfur Removal to Produce Ultra Clean Fuel
152. Herrera, J. M., Reyes, J., Roquero, P., and Klimova, T. New hydrotreating nimo catalysts supported on mcm-41 modified with phosphorus. *Microporous and Mesoporous Materials* 2005. vol. 83, no. 1-3, 283
153. Gutiérrez, O. Y., Valencia, D., Fuentes, G. A., and Klimova, T. Mo and nimo catalysts supported on sba-15 modified by grafted zro2 species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethylbenzothiophene hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis* 2007. vol. 249, no. 2, 140
154. Klimova, T., Reyes, J., Gutiérrez, O. Y., and Lizama, L. Novel bifunctional nimo/al-sba-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support si/al ratio. *Applied Catalysis A: General* 2008. vol. 335, no. 2, 159
155. Dhar, G. M., Kumaran, G. M., Kumar, M., Rawat, K. S., Sharma, L. D., Raju, B. D., and Rao, K. S. R. Physico-chemical characterization and catalysis on sba-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts. *Catalysis Today* 2005. vol. 99, no. 3-4, 309 . Recent Advances in Fuel Processing for Fuel Cell Applications
156. Garg, S., Soni, K., Kumaran, G. M., Kumar, M., Gupta, J. K., Sharma, L. D., and Dhar, G. M. Effect of zr-sba-15 support on catalytic functionalities of mo, como, nimo hydrotreating catalysts. *Catalysis Today* 2008. vol. 130, no. 2-4, 302 . International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oils Fractions (ISAHOF 2007)

ANTECEDENTES

157. Li, X., Wang, A., Zhang, S., Chen, Y., and Hu, Y. Effect of surface na⁺ or k⁺ ion exchange on hydrodesulfurization performance of mcm-41-supported ni-w catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2007. vol. 316, no. 2, 134
158. Montesinos-Castellanos, A. and Zepeda, T. A. High hydrogenation performance of the mesoporous nimo/al(ti, zr)-hms catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008. vol. 113, no. 1-3, 146
159. Zepeda, T. A., Fierro, J. L. G., Pawelec, B., Nava, R., Klimova, T., Fuentes, G. A., and Halachev, T. Synthesis and characterization of ti-hms and como/ti-hms oxide materials with varying ti content. *Chemistry of Materials* 2005. vol. 17, no. 16, 4062
160. Zepeda, T., Pawelec, B., Fierro, J., and Halachev, T. Removal of refractory s-containing compounds from liquid fuels on novel bifunctional como/hms catalysts modified with ti. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007. vol. 71, no. 3-4, 223
161. Zepeda, T., Pawelec, B., Fierro, J., Olivas, A., Fuentes, S., and Halachev, T. Effect of al and ti content in hms material on the catalytic activity of nimo and como hydrotreating catalysts in the hds of dbt. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008. vol. 111, no. 1-3, 157
162. Nava, R., Ortega, R. A., Alonso, G., Ornelas, C., Pawelec, B., and Fierro, J. L. G. Como/ti-sba-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization. *Catalysis Today* 2007. vol. 127, no. 1-4, 70 . I.A. Vasalos Festschrift
163. Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., and Eliche-Quesada, D. Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization. *Fuel* 2008. vol. 87, no. 7, 1195
164. Silva-Rodrigo, R., Calderón-Salas, C., Melo-Banda, J. A., Domínguez, J. M., and Vázquez-Rodríguez, A. Synthesis, characterization and comparison of catalytic properties of nimo- and niw/ti-mcm-41 catalysts for hds of thiophene and hvgo. *Catalysis Today* 2004. vol. 98, no. 1-2, 123 . International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF 2004)
165. Zeng, S., Blanchard, J., Breyse, M., Shi, Y., Su, X., Nie, H., and Li, D. Mesoporous materials from zeolite seeds as supports for nickel-tungsten sulfide active phases: Part

2. catalytic properties for deep hydrodesulfurization reactions. *Applied Catalysis A: General* 2006. vol. 298, 88

166. Ho, T. Deep hds of diesel fuel: chemistry and catalysis. *Catalysis Today* 2004. vol. 98, no. 1-2, 3 . International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF 2004)

167. Chianelli, R. R., Berhault, G., and Torres, B. Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catalysis Today* 2009. vol. 147, no. 3-4, 275 . Special Issue dedicated to Marc Jacques Ledoux on the occasion of his 60th birthday

168. Eijsbouts, S., Mayo, S., and Fujita, K. Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application. *Applied Catalysis A: General* 2007. vol. 322, 58 . Active Phases for Hydrotreating Catalysis

169. Hermann, N., Brorson, M., and Topsøe, H. Activities of unsupported second transition series metal sulfides for hydrodesulfurization of sterically hindered 4,6-dimethyldibenzothiophene and of unsubstituted dibenzothiophene. *Catalysis Letters* 2000. vol. 65, no. 4, 169

170. Ho, T. C., Jacobson, A. J., Chianelli, R. R., and Lund, C. R. F. Hydrodenitrogenation-selective catalysts i. fe promoted mo/w sulfides. *Journal of Catalysis* 1992. vol. 138, no. 1, 351

171. Ho, T. C. Hydrogenation of aromatics over hydrodenitrogenation-selective and hydrodesulfurization-selective catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1993. vol. 32, no. 8, 1568

172. Ho, T., Chianelli, R., and Jacobson, A. Promotion effects in bulk metal sulfide catalysts. *Applied Catalysis A: General* 1994. vol. 114, no. 1, 127

173. Harris, S. and Chianelli, R. R. Catalysis by transition metal sulfides: A theoretical and experimental study of the relation between the synergic systems and the binary transition metal sulfides. *Journal of Catalysis* 1986. vol. 98, no. 1, 17

174. Lacroix, M., Boutarfa, N., Guillard, C., Vrinat, M., and Breysse, M. Hydrogenating properties of unsupported transition metal sulphides. *Journal of Catalysis* 1989. vol. 120, no. 2, 473

ANTECEDENTES

175. Raje, A. P., Liaw, S. J., Srinivasan, R., and Davis, B. H. Second row transition metal sulfides for the hydrotreatment of coal-derived naphtha i. catalyst preparation, characterization and comparison of rate of simultaneous removal of total sulfur, nitrogen and oxygen. *Applied Catalysis A: General* 1997. vol. 150, no. 2, 297
176. Toulhoat, H. A., Raybaud, P. A., Kasztelan, S. A., Kresse, G. B., and Hafner, J. B. Transition metals to sulfur binding energies relationship to catalytic activities in hds: Back to sabatier with first principle calculations. *ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc. Preprints* 1997. vol. 42, 114
177. Mironov, O. and Kuperman, A. E. Hydroprocessing bulk catalyst and uses thereof 2009
178. Bai, C., Beeckman, J., McCarthy, S. J., Hou, Z., and Wu, J. Preparation of bulk metallic group viii/group vib metal catalysts 2009
179. Soled, S. L., Miseo, S., Eijsbouts, S., and Plantaga, F. L. Bulk bimetallic catalysts, method of making bulk bimetallic catalysts and hydroprocessing using bulk bimetallic catalysts 2007
180. Ho, T. C. and McCandlish, L. E. Method of making self-promoted hydrotreating catalysts 1986
181. Paraguay-Delgado, F., García-Alamilla, R., Lumbreras, J. A., Cizniega, E., and Alonso-Núñez, G. Synthesis of ni-mo-w sulfide nanorods as catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2008. vol. 8, 6406
182. Peng, Y., Meng, Z., Zhong, C., Lu, J., Yu, W., Yang, Z., and Qian, Y. Hydrothermal synthesis of mos₂ and its pressure-related crystallization. *Journal of Solid State Chemistry* 2001. vol. 159, no. 1, 170
183. Maione, A. and Devillers, M. Solid solutions of ni and co molybdates in silica-dispersed and bulk catalysts prepared by sol-gel and citrate methods. *Journal of Solid State Chemistry* 2004. vol. 177, no. 7, 2339
184. Vie, D., Martinez, E., Sapina, F., Folgado, J. V., Beltran, A., Valenzuela, R. X., and Cortes-Corberan, V. Freeze-dried precursor-based synthesis of nanostructured cobalt-nickel molybdates co_{1-x}ni_xmo₄. *Chemistry of Materials* 2004. vol. 16, no. 9, 1697

ANTECEDENTES

185. Bej, S. K., Maity, S. K., and Turaga, U. T. Search for an efficient 4,6-dmdbt hydrodesulfurization catalyst: A review of recent studies. *Energy & Fuels* 2004. vol. 18, no. 5, 1227
186. Olivas, A., Galván, D., Alonso, G., and Fuentes, S. Trimetallic Ni-Mo-W unsupported catalysts for HDS. *Applied Catalysis A: General* 2009. vol. 352, no. 1-2, 10
187. Malandra, J. L., Sughrue, E. L., Johnson, M. J., Dodwell, G. W., Reed, L. E., Bares, J. E., Gislason, J. J., and Morton, R. W. Desulfurization and sorbents for same. 2004
188. Gislason, J. J., Schmidt, R., Welch, M. B., Simon, D. E., and Morton, R. W. Desulfurization and novel compositions for same. 2004
189. Khare, G. P., Cass, B. W., Engelbert, D. R., Sughrue, E. L., Kidd, D. R., and Thompson, M. W. Improved desulfurization process. 2003
190. Salem, A. B. S. H. Naphtha desulfurization by adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1994. vol. 33, no. 2, 336
191. Irvin, L. R. Process for desulfurizing gasoline and hydrocarbon feedstocks. 1997
192. Huff, G. A. J. and Owen, O. S. Sulfur removal by catalytic distillation. 1999
193. Alexander, B. D., Huff, G. A., Pradhan, V. R., Reagan, W. J., and Cayton, R. H. Sulfur removal process. 2000. WO0014182 (A2)
194. Bourbigou, O. H., Uzio, D., Diehl, F., and Magna, L. Process for the elimination of sulfur and nitrogen compounds from hydrocarbon cuts by contacting with a non-aqueous ionic liquid containing an alkylating agent, useful for obtaining low sulfur petrols. 2003
195. Zhao, X., Krishnaiah, G., and Cartwright, T. S-brane™ technology brings flexibility to refiners' clean fuel solutions. NPRA paper 2004. vol. AM-04-17,
196. Kumar, S. and Gentry, J. Remove sulfur, retain octane. *Hydrocarbon Engineering* 2003. vol. 8, no. 12, 27. Cited By (since 1996) 0
197. Shiraishi, Y., Tachibana, K., Taki, Y., Hirai, T., and Komasaawa, I. A novel desulfurization process for fuel oils based on the formation and subsequent precipitation of *s*-alkylsulfonium salts. 2. catalytic-cracked gasoline. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2001. vol. 40, no. 4, 1225

198. Schucker, R. C. and Baird, J. W. C. Electrochemical oxidation of sulfur compounds in naphtha using ionic liquids 2001
199. Ito, E. and Van Veen, R. J. A. On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catalysis Today* 2006. vol. 116, no. 4, 446 . Sulfur Removal to Produce Ultra Clean Fuel
200. Babich, I. V. and Moulijn, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review[small star, filled]. *Fuel* 2003. vol. 82, no. 6, 607
201. Shan, G., Zhang, H., Xing, J., Chen, G., Li, W., and Liu, H. Biodesulfurization of hydrodesulfurized diesel oil with *pseudomonas delafieldii* r-8 from high density culture. *Biochemical Engineering Journal* 2006. vol. 27, no. 3, 305
202. Rashtchi, M., Mohebali, G. H., Akbarnejad, M. M., Towfighi, J., Rasekh, B., and Keytash, A. Analysis of biodesulfurization of model oil system by the bacterium, strain ripi-22. *Biochemical Engineering Journal* 2006. vol. 29, no. 3, 169
203. Hou, Y., Kong, Y., Yang, J., Zhang, J., Shi, D., and Xin, W. Biodesulfurization of dibenzothiophene by immobilized cells of *pseudomonas stutzeri* up-1. *Fuel* 2005. vol. 84, no. 14-15, 1975
204. Li, F., Zhang, Z., Feng, J., Cai, X., and Xu, P. Biodesulfurization of dbt in tetradecane and crude oil by a facultative thermophilic bacterium *mycobacterium goodii* x7b. *Journal of Biotechnology* 2007. vol. 127, no. 2, 222
205. Mohebali, G., Ball, A. S., Rasekh, B., and Kaytash, A. Biodesulfurization potential of a newly isolated bacterium, *gordonia alkanivorans* ripi90a. *Enzyme and Microbial Technology* 2007. vol. 40, no. 4, 578
206. Soleimani, M., Bassi, A., and Margaritis, A. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels. *Biotechnology Advances* 2007. vol. 25, no. 6, 570
207. Chen, H., Zhang, W. J., Cai, Y. B., Zhang, Y., and Li, W. Elucidation of 2-hydroxybiphenyl effect on dibenzothiophene desulfurization by *microbacterium* sp. strain zd-m2. *Bioresource Technology* 2008. vol. 99, no. 15, 6928

ANTECEDENTES

208. Chen, H., Zhang, W. J., Chen, J. M., Cai, Y. B., and Li, W. Desulfurization of various organic sulfur compounds and the mixture of dbt + 4,6-dmdbt by mycobacterium sp. zd-19. *Bioresource Technology* 2008. vol. 99, no. 9, 3630
209. Liu, S., Wang, B., Cui, B., and Sun, L. Deep desulfurization of diesel oil oxidized by fe (vi) systems. *Fuel* 2008. vol. 87, no. 3, 422
210. Ma, X., Zhou, A., and Song, C. A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption. *Catalysis Today* 2007. vol. 123, no. 1-4, 276 . M. Albert Vannice Festschrift
211. Sampanthar, J. T., Xiao, H., Dou, J., Nah, T. Y., Rong, X., and Kwan, W. P. A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006. vol. 63, no. 1-2, 85
212. Chica, A., Corma, A., and Dómine, M. E. Catalytic oxidative desulfurization (ods) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor. *Journal of Catalysis* 2006. vol. 242, no. 2, 299
213. Yu, G., Lu, S., Chen, H., and Zhu, Z. Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon. *Carbon* 2005. vol. 43, no. 11, 2285
214. Al-Shahrani, F., Xiao, T., Llewellyn, S. A., Barri, S., Jiang, Z., Shi, H., Martinie, G., and Green, M. L. H. Desulfurization of diesel via the h₂o₂ oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007. vol. 73, no. 3-4, 311
215. Mondal, S., Hangun-Balkir, Y., Alexandrova, L., Link, D., Howard, B., Zandhuis, P., Cugini, A., Horwitz, C. P., and Collins, T. J. Oxidation of sulfur components in diesel fuel using fe-taml® catalysts and hydrogen peroxide. *Catalysis Today* 2006. vol. 116, no. 4, 554 . Sulfur Removal to Produce Ultra Clean Fuel
216. García-Gutiérrez, J. M., Fuentes, G. A., Hernández-Terán, M. E., Murrieta, F., Navarrete, J., and Jiménez-Cruz, F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with h₂o₂ catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on al₂o₃. *Applied Catalysis A: General* 2006. vol. 305, no. 1, 15

217. García-Gutiérrez, J. L., Fuentes, G. A., Hernández-Terán, M. E., García, P., Murrieta-Guevara, F., and Jiménez-Cruz, F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ system: The effect of system parameters on catalytic activity. *Applied Catalysis A: General* 2008. vol. 334, no. 1-2, 366
218. Thompson, L. H. and Doraiswamy, L. K. Sonochemistry: Science and engineering. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1999. vol. 38, no. 4, 1215
219. Mei, H., Mei, B. W., and Yen, T. F. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization. *Fuel* 2003. vol. 82, no. 4, 405
220. Etemadi, O. and Yen, T. F. Selective adsorption in ultrasound-assisted oxidative desulfurization process for fuel cell reformer applications. *Energy & Fuels* 2007. vol. 21, no. 4, 2250
221. Wan, M. W. and Yen, T. F. Enhance efficiency of tetraoctylammonium fluoride applied to ultrasound
222. Zhao, D., Ren, H., Wang, J., Yang, Y., and Zhao, Y. Kinetics and mechanism of quaternary ammonium salts as phase-transfer catalysts in the liquid-liquid phase for oxidation of thiophene. *Energy & Fuels* 2007. vol. 21, no. 5, 2543
223. E.J.M. Hensen, V.H.J. de Beer, and R.A. van Santen, in "Transition metal sulphides: chemistry and catalysis" (T. Weber, R. Prins, and R.A. van Santen, Eds.), p.169. Kluwer, Dordrecht, 1998.
224. Chianelli, R.R., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 26, 361 (1984).
225. Prins, R., De Beer, V.H.J., and Somorjai, G.A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 31, 1 (1989).
226. Wiegand, B.C., and Friend, C.M., *Chem. Rev.* 92, 491 (1992).
227. Topsøe, H., Clausen, B.S., and Massoth, F.E., "Hydrotreating catalysis" Springer, Berlin, 1996.
228. Pecoraro, T.A., and Chianelli, R.R., *J. Catal.* 67, 430 (1981).
229. Vissers, J.P.R., Groot, C.K., Van Oers, E.M., De Beer, V.H.J., and Prins, R., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93, 813 (1984).
230. Ledoux, M.J., Michaux, O., Agostini, G., and Panissod, P., *J. Catal.* 102, 275 (1986). *Chemistry and reactivity of transition metal sulfides* 43

ANTECEDENTES

- 231 Chianelli, R.R., Pecoraro, T.A., Halbert, T.R., Pan, V.H., and Stiefel, E.I., *J. Catal.* 86, 226 (1984).
232. Lacroix, M., Boutarfa, N., Guillard, C., Vrinat, M., and Breysse, M., *J. Catal.* 120, 473 (1989).
233. Eijsbouts, S., De Beer, V.H.J., and Prins, R., *J. Catal.* 109, 217 (1988).
234. Eijsbouts, S., De Beer, V.H.J., and Prins, R., *J. Catal.* 127, 619 (1991).
235. Sudhakar, C., Eijsbouts, S., De Beer, V.H.J., and Prins, R., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96, 885 (1987).
236. Eijsbouts, S., Sudhakar, C., De Beer, V.H.J., and Prins, R., *J. Catal.* 127, 605 (1991).
237. Sabatier, P., *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 44, 1984 (1911).
238. Harris, S., *Chem. Phys.* 67, 229 (1982).
239. Harris, S., and Chianelli, R.R., *Chem. Phys. Lett.* 101, 603 (1983).
240. Harris, S., and Chianelli, R.R., *J. Catal.* 86, 400 (1984).
241. Harris, S., and Chianelli, R.R., *J. Catal.* 98, 17 (1986).
242. Fendler, J. H., *Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization and Applications*, Wiley - VCH, New York, 1998.
243. Wieckowski A., Savinova E. R., Vayenas C. G., *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Marcel Dekker, New York, 2003, pp. 970.
244. Schmid G., *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley - VCH, Weinheim, 2004, pp. 434.
245. Somorjai G. A., Contreras A. M., Montano M., R. M. Rioux, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 2006, 103, 10577.
246. Astruc D., Lu F., Aranzas J. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 7852
247. Mueller C., Nijkamp M. G., D. Vogt, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 20, 4011.
248. L. M. Bronstein, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 7, H. S. Nalwa (Ed.), APS, Stevenson Ranch, CA, 2004, 193.
249. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan et al.: *Chem. Rev.* 105 1025 (2005); B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor: *Chem. Rev.* 104 3893 (2004); M.-C. Daniel, D. Astruc: *Chem. Rev.* 104 293 (2004)
250. Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J.: *J. Discuss. Farad. Soc.* 11 55 (1951)

251. Hauser E.A., Lynn J.E.: Experiments in Colloid Chemistry, p. 18 (McGraw-Hill, New York 1940)
252. Hirai H., Nakao Y., Toshima N.: J. Macromol. Sci. Chem. A12 1117 (1978); H. Hirai: J. Macromol. Sci. Chem. A13 633 (1979); H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima: J. Macromol. Sci. Chem. A13 727 (1979)
253. Sinzig J., De Jongh L.J., Bonnemann H. et al.: Appl. Organomet. Chem. 12 387 (1998)
254. Heath J.R.: Science 258 1131 (1992); Kornowski A., Giersig M., Vogel R. et al.: Adv. Mater. 5 634 (1993); Wilcoxon J.P., Samara G.A.: Appl. Phys. Lett. 74 3164 (1999); R.K. Baldwin, K.A. Pettigrew, E. Ratai: Chem. Commun. 1822 (2002)
255. Rajamathi M., Seshadiri R.: Curr. Opin. Sol. Stat. Mater. Sci. 6 337 (2002)
256. Belloni J., Mostafavi M.: Radiation-induced metal clusters, nucleation mechanism and chemistry. in: Metal Clusters in Chemistry, Vol 2, ed by P. Braunstein, L.A. Oro, P.R. Raithby (Wiley-VCH, Weinheim 1999)
257. Reetz M.T., Helbig W.: J. Am. Chem. Soc. 116 7401 (1994)
258. Rossetti R., Ellison J.L., Gibson J.M. et al.: J. Chem. Phys. 80 4464 (1984); Fischer C.-H., Henglein A.: J. Phys. Chem. 93 5578 (1989); Vossmeier T., Katsikas L., Giersig M. et al.: J. Phys. Chem. 98 7665 (1994)
259. Thomas J.R.: J. Appl. Phys. 37 2914 (1966)
260. Baigent C.L., Muller G.A.: Experientia 36 472 (1980)
261. Pileni M.-P.: Nat. Mater. 2 145 (2003)
262. Rao C.N.R., Kulkarni G.U., Thomas P.J. et al.: Curr. Sci. 85 1041 (2003)
263. Bowles R.S., Kolstad J.J., Calo J.M. et al.: Surf. Sci. 106 117 (1981)
264. Peng X., Wickham J., Alivisatos A. P., J. Am. Chem. Soc., 120, 5343 (1998); W. W. Yu, X. Peng, Angew. Chem. Int. Ed., 41, 2368 (2002).
265. Fievet, F., Lagier, J. P., and Figlarz, M., Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Size by The Polyol Process, Mater. Res. Bull., 14:29-34 (1989).
266. Kurihara, L. K., Chow, G. M., and Schoen, P. E., Nanocrystalline Metallic Powders and Films Produced by The Polyol Method, Nanostruct. Mater., 5:607-613 (1995).

ANTECEDENTES

267. Chow, G. M., Kurihara, L. K., Kemner, K. M., Schoen, P. E., Elam, W. T., Ervin, A., Keller, S., Zhang, Y. D., Budnick, J., and Ambrose, T., Structural, Morphological, and Magnetic Study of Nanocrystalline Cobalt-Copper Powders Synthesized by The Polyol Process, *J. Mater. Res.*, 10:1546-1554 (1995).
268. Chow, G. M., Schoen, P. E., and Kurihara, L. K., Nanostructured Metallic Powders and Films Via an Alcoholic Solvent Process, Navy Case No. 76,572, US Patent No. 5,759,230 (June 2, 1998).
269. Yin, H., and Chow, G. M., Anomalous Electroless Polyol Deposition of FeNi Powders and Films, *J. Electrochem. Soc.*, 149:C68-C73 (2002).
270. Sun, Y. G., and Xia, Y. N., Large-scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires through A Soft, Self-seeding, Polyol Process, *Adv. Mater.*, 14:833-837 (2002).
271. Chakroune, N., Viau, G., Ricolleau, C., Fievet-Vincent, F., and Fievet, F., Cobalt-based Anisotropic Particles Prepared by the Polyol Process. *J. Mater. Chem.*, 13:312-318 (2003).
272. Wiley, B., Herricks, T., Sun, Y. G., and Xia, Y. N., Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles: Use of Chloride and Oxygen to Promote the Formation of Single-crystal, Truncated Cubes and Tetrahedrons, *Nano Lett.*, 4:1733-1739 (2004).
273. Herricks, T., Chen, J. Y., and Xia, Y. N., Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate, *Nano Lett.*, 4:2367-2371 (2004).
274. Chen, J. Y., Herricks, T., and Xia, Y. N., Polyol Synthesis of Platinum Nanostructures: Control of Morphology through the Manipulation of Reduction Kinetics, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 44:2589-2592 (2005).
275. Wiley, B., Sun, Y. G., Chen, J. Y., Cang, H., Li, Z. Y., Li, X. D., and Xia, Y. N., Shape-controlled Synthesis of Silver and Gold Nanostructures. *MRS Bull.*, 30:356-361 (2005).
276. Garcia-Gutierrez, D. I., Gutierrez-Wing, C. E., Giovanetti, L., Ramallo-Lopez, J. M., Requejo, F. G., and Jose-Yacamán, M., Temperature Effect on the Synthesis of Au-Pt Bimetallic Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 109:3813-3821 (2005).
278. Candia, R.; Clausen B.; Topsøe, H. (1982); The origin of catalytic synergy in unsupported Co-Mo HDS catalysts. *Journal of Catalysis*: 77(2), 564-566.

ANTECEDENTES

278. Zdrzil, M. (1988); Recent advances in catalysis over sulphides. *Catalysis Today*: 3(4), 269-365.
279. Afanasiev, P.; Xia, G.; Berhault, G.; Jouget, B.; Lacroix, M. (1999); Surfactant-assisted synthesis of highly dispersed molybdenum sulfide. *Chemistry of Materials*: 11, 3216-3219.
280. Seiver, R.; Chianelli, R. (1984); Supported carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts, their preparation and use. U.S. Patent 4,430,443.
281. S. Gorai, D. Ganguli, and S. Chaudhuri, Synthesis of Copper Sulfides of Varying Morphologies and Stoichiometries Controlled by Chelating and Nonchelating Solvents in a Solvothermal Process, *Crystal Growth & Design*, 2005, 5 (3), pp 875-877
282. Xiaohe Liu, Hydrothermal synthesis and characterization of nickel and cobalt sulfides nanocrystallines, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 119, Issue 1, 15 May 2005, Pages 19-24
283. Longhui Qiu, Vilas G. Pol, Jose Calderon-Moreno, Aharon Gedanken, Synthesis of tin nanorods via a sonochemical method combined with a polyol process, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 12, Issue 4, March 2005, Pages 243-247
284. Cullity B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*. Ed. Addison-Wesley Inc. (1967).
285. Zhu H.Y., Riches J.D., Barry J.C., *Chem. Mater.* 14 (2002) 2086.
286. Borg, S. Eri, E.A. Blekkan, S. Storsater, H. Wigum, E. Rytter, A. Holmen, *J. Catal.* 248 (2007) 89.
287. Fulvio P.F., Pikus S., Jaroniec M, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 5049.
288. Frye, C. G. and Mosby, J. F. Kinetics of hydrodesulfurization. *Chemical Engineering Progress* 1967. vol. 63, 66
289. Cheskis, S., Atar, E., and Amirav, A. Pulsed-flame photometer: a novel gas chromatography detector. *Analytical Chemistry* 1993. vol. 65, no. 5, 539
290. Atar, E., Cheskis, S., and Amirav, A. Pulsed flame - a novel concept for molecular detection. *Analytical Chemistry* 1991. vol. 63, no. 18, 2061
291. Schulz, H., Böhringer, W., Waller, P., and Ousmanov, F. Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics. *Catalysis Today* 1999. vol. 49, no. 1-3, 87

292. Farwell, S. O. and Barinaga, C. L. Sulfur-selective detection with the fpd: current enigmas, practical usage, and future directions. *Journal of Chromatographic Science* 1986, vol. 24, 483
293. Schulz, H., Böhringer, W., Ousmanov, F., and Waller, P. Refractory sulfur compounds in gas oils. *Fuel Processing Technology* 1999, vol. 61, no. 1-2, 5
294. Prins, R. 13.2. In: *Hydrotreating*, edited by G. Ertl. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, Germany, vol. 6 2008 2695–2718
295. Dusheiko, V.A.; Lipkin, M.S. Synthesis of Sulfide Cathodic Materials and Study of Their Physicochemical Properties and Electrochemical Activity. *J. Power Sources* 1995, 54, 264–267.
296. Feng, C.; Ma, J.; Li, H.; Zeng, R.; Guo, Z.; Liu, H. Synthesis of Molybdenum Disulfide (MoS₂) for Lithium Ion Battery Applications. *Mater. Res. Bull.* 2009, 44, 1811–1815.
297. Yu, L.; Zhang, P.; Du, Z. Tribological Behavior and Structural Change of the LB Film of MoS₂ Nanoparticles Coated with Dialkyldithiophosphate. *Surf. Coat. Technol.* 2000, 130, 110–115.
298. Tenne, R. Advances in the Synthesis of Inorganic Nanotubes and Fullerene-Like Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 5124–5132.
299. Liu, Y.; Liu, S.; Hild, W.; Luo, J.; Schaefer, J.A. Friction and Adhesion in Boundary Lubrication Measured by Microtribometers. *Tribol. Int.* 2006, 39, 1674–1681.
300. Zhou, X.; Wu, D.; Shi, H.; Fu, X.; Hu, Z.; Wang, X.; Yan, F. Study on the Tribological Properties of Surfactant-Modified MoS₂ Micrometer Spheres as an Additive in Liquid Paraffin. *Tribol. Int.* 2007, 40, 863–868.
301. Rapoport, L.; Fleischer, N.; Tenne, R. Applications of WS₂(MoS₂) Inorganic Nanotubes and Fullerene-like Nanoparticles for Solid Lubrication and for Structural Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 1782–1788.
302. Nicosia, D.; Prins, R. The Effect of Glycol on Phosphate-Doped CoMo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts. *J. Catal.* 2005, 229, 424–438.
303. Pecoraro, T.A.; Chianelli, R.R. Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides. *J. Catal.* 1981, 67, 430–445.

304. Breyse, M.; Geantet, C.; Afanasiev, P.; Blanchard, J.; Vrinat, M. Recent Studies on the Preparation, Activation and Design of Active Phases and Supports of Hydrotreating Catalysts. *Catal. Today* 2008, *130*, 3–13.
305. Dinter, N.; Rusanen, M.; Raybaud, P.; Kasztelan, S.; Silva, P.D.; Toulhoat, H. Temperature-Programed Reduction of Unpromoted MoS₂-Based Hydrodesulfurization Catalysts: Experiments and Kinetic Modeling from First Principles. *J. Catal.* 2009, *267*, 67–77.
306. Kosidowski, L.; Powell, A.V. Naphthalene Intercalation into Molybdenum Disulfide. *Chem. Commun.* 1998, 2201–2202.
307. Bissessur, R.; Heising, J.; Hirpo, W. Toward Pillared Layered Metal Sulfides. Intercalation of the Chalcogenide Clusters Co₆Q₈(PR₃)₆ (Q = S, Se, and Te and R = Alkyl) into MoS₂. *Chem. Mater.* 1996, *8*, 318–320.
308. Benavente, E.; Santa Ana, M.A.; Mendizábal, F.; González, G. Intercalation Chemistry of Molybdenum Disulfide. *Coord. Chem. Rev.* 2002, *224*, 87–109.
309. Bissessur, R.; Liu, P.K.Y. Direct Insertion of Polypyrrole into Molybdenum Disulfide. *Solid State Ionics* 2006, *177*, 191–196.
310. Andrea, R.T.; Susan, H.; Peidong, Y. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. *Small* 2008, *4*, 310–325.
311. Marchand, K.E.; Tarret, M.; Lechaire, J.P.; Normand, L.; Kasztelan, S.; Cseri, T. Investigation of AOT-Based Microemulsions for the Controlled Synthesis of MoS_x Nanoparticles: An Electron Microscopy Study. *Colloids Surf. A* 2003, *214*, 239–248.
312. Fievet, F., Lagier, J. P., and Figlarz, M., Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Size by The Polyol Process, *Mater. Res. Bull.*, 14:29–34 (1989).
313. Kurihara, L. K., Chow, G. M., and Schoen, P. E., Nanocrystalline Metallic Powders and Films Produced by The Polyol Method, *Nanostruct. Mater.*, 5:607–613 (1995).
314. Chow, G. M., Kurihara, L. K., Kemner, K. M., Schoen, P. E., Elam, W. T., Ervin, A., Keller, S., Zhang, Y. D., Budnick, J., and Ambrose, T., Structural, Morphological, and Magnetic Study of Nanocrystalline Cobalt-Copper Powders Synthesized by The Polyol Process, *J. Mater. Res.*, 10:1546–1554 (1995).

ANTECEDENTES

315. Chow, G. M., Schoen, P. E., and Kurihara, L. K., Nanostructured Metallic Powders and Films Via an Alcoholic Solvent Process, Navy Case No. 76,572, US Patent No. 5,759,230 (June 2, 1998).
316. Yin, H., and Chow, G. M., Anomalous Electroless Polyol Deposition of FeNi Powders and Films, *J. Electrochem. Soc.*, 149:C68-C73 (2002).
317. Sun, Y. G., and Xia, Y. N., Large-scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires through A Soft, Self-seeding, Polyol Process, *Adv. Mater.*, 14:833-837 (2002).
318. Chakroune, N., Viau, G., Ricolleau, C., Fievet-Vincent, F., and Fievet, F., Cobalt-based Anisotropic Particles Prepared by the Polyol Process. *J. Mater. Chem.*, 13:312-318 (2003).
319. Wiley, B., Herricks, T., Sun, Y. G., and Xia, Y. N., Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles: Use of Chloride and Oxygen to Promote the Formation of Single-crystal, Truncated Cubes and Tetrahedrons, *Nano Lett.*, 4:1733-1739 (2004).
320. Herricks, T., Chen, J. Y., and Xia, Y. N., Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate, *Nano Lett.*, 4:2367-2371 (2004).
321. Chen, J. Y., Herricks, T., and Xia, Y. N., Polyol Synthesis of Platinum Nanostructures: Control of Morphology through the Manipulation of Reduction Kinetics, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 44:2589-2592 (2005).
322. Wiley, B., Sun, Y. G., Chen, J. Y., Cang, H., Li, Z. Y., Li, X. D., and Xia, Y. N., Shape-controlled Synthesis of Silver and Gold Nanostructures. *MRS Bull.*, 30:356-361 (2005).
323. Garcia-Gutierrez, D. I., Gutierrez-Wing, C. E., Giovanetti, L., Ramallo-Lopez, J. M., Requejo, F. G., and Jose-Yacamán, M., Temperature Effect on the Synthesis of Au-Pt Bimetallic Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 109:3813-3821 (2005).
324. Candia, R.; Clausen B.; Topsøe, H. (1982); The origin of catalytic synergy in unsupported Co-Mo HDS catalysts. *Journal of Catalysis*: 77(2), 564-566.
325. Zdrzil, M. (1988); Recent advances in catalysis over sulphides. *Catalysis Today*: 3(4), 269-365.
326. Afanasiev, P.; Xia, G.; Berhault, G.; Jouget, B.; Lacroix, M. (1999); Surfactant-assisted synthesis of highly dispersed molybdenum sulfide. *Chemistry of Materials*: 11, 3216-3219.
327. Pecoraro, T.A., and Chianelli, R.R., *J. Catal.* 67, 430 (1981).
328. Seiver, R.; Chianelli, R. (1984); Supported carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts, their preparation and use. U.S. Patent 4,430,443.

ANTECEDENTES

329. S. Gorai, D. Ganguli, and S. Chaudhuri, Synthesis of Copper Sulfides of Varying Morphologies and Stoichiometries Controlled by Chelating and Nonchelating Solvents in a Solvothermal Process, *Crystal Growth & Design*, 2005, 5 (3), pp 875–877

330. Xiaohe Liu, Hydrothermal synthesis and characterization of nickel and cobalt sulfides nanocrystallines, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 119, Issue 1, 15 May 2005, Pages 19–24

331. Longhui Qiu, Vilas G. Pol, Jose Calderon-Moreno, Aharon Gedanken, Synthesis of tin nanorods via a sonochemical method combined with a polyol process, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 12, Issue 4, March 2005, Pages 243–247

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

**CAP. IV HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DE LA TESIS
DOCTORAL**

ULA-ITQ-UPV-CSIC

Juan-C. Díaz, PhD



IV. Hipótesis y Objetivos de la Tesis Doctoral

La explotación de crudos pesados y ultrapesados, bajo un régimen de desulfuración profunda para sus combustibles aguas abajo, obliga al estado venezolano, co-responsable de velar por la conservación ambiental, al desarrollo de tecnologías que permitan obtener combustibles con concentraciones en azufre dentro del rango (< 10 wppm) según lo sugerido por las agencias ambientales a nivel internacional, para minimizar los efectos nocivos en el ambiente. Es por ello necesario desarrollar nuevos catalizadores orientados para tal fin, con actividades catalíticas al menos en 30% más de los catalizadores actuales, de manera que estos nuevos materiales, permita minimizar la emisión de fuentes móviles por efecto del uso de los combustibles fósiles minimizando sus efectos en la región. Además, es necesario, que estos nuevos catalizadores ofrezcan una mayor selectividad a la desulfuración de los compuestos más refractarios, tales como los 4,6-alquidibenzotiofenos.

Debido a la necesidad de tratar cargas cada vez más pesadas y contaminadas con altos niveles de especies refractarias de azufre y para cumplir con las cada vez más estrictas exigencias del mercado mundial en cuanto al límite permitido de este elemento en los combustibles, es necesario obtener nuevos catalizadores, tales como los catalizadores ultradispersos no soportados metálicos y bimetálicos pues es una alternativa que permite la introducción directa de fases activas al hidrocarburo a convertir, evitando los inconvenientes asociados al uso de soportes convencionales.

Es por ello que esperamos obtener en la etapa de síntesis materiales nanoestructurados ultradispersos de sulfuro de metales de transición no soportados en fase homogénea por el método modificado del polioliol en presencia de surfactantes, de manera que estos tengan una alta área superficial, que permita mejorar su actividad y selectividad en la reacción de HDS-Profundo (<10 wppm).

Basado en los antecedentes y a lo antes expuesto, hemos propuesto la siguiente hipótesis y objetivos:

IV.1. Hipótesis

La descomposición térmica controlada de un surfactante que contienen una(s) sal(es) precursora de metal(es) de transición conjuntamente con un agente sulfurante en fase orgánica (glicol) es un método eficiente para la generación de partículas altamente dispersas de sulfuros del metal conformando materiales nanoestructurados, con una significativa estabilidad a la oxidación por exposición al aire, además de una importante relación masa superficie. La superficie de estos sólidos está enriquecida en carbón y/o azufre, y la cantidad de azufre y carbón incluidos en la formulación de las emulsiones mediante un agente sulfurante y el surfactante soluble en un solvente orgánico es crucial para controlar la estequiometría en los sulfuros de metal sintetizado por este método. Los materiales sintetizados son además precursores activos en la reacción de HDS-profundo, logrando mejorar la actividad que actualmente tienen los catalizadores comerciales (<10 wppm de S).

IV.2. Objetivos

IV.2.1.1. Objetivos Generales

1. Diseñar, sintetizar y caracterizar nuevos materiales nanoestructurados de sulfuros de metales de transición con alta área superficial S_{BET} , y estabilidad térmica, a través del método modificado del polioliol y en presencia de surfactantes que actúen como agente director de estructura.
2. Realizar las pruebas catalíticas en reactores tipo BATCH bajo las condiciones similares a las reportadas en la literatura y verificar su actividad y selectividad en la reacción de HDS-profundo, usando para ello un alimento modelo, que considera el "efecto matriz" del alimento.
3. Realizar las pruebas catalíticas en un reactor de lecho fijo de alta presión que emula las condiciones de reacción en una refinería (exclusivamente en la reacción de HDS), bajo las condiciones más relevantes comúnmente usadas, tales como presión, temperaturas, LHSV, entre otras, y verificar su actividad y selectividad en

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

la reacción de HDS-profundo (10 wppm de S), usando para ello un alimento modelo, que considera el "efecto matriz" del alimento.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar los sulfuros de metales de transición clásicos a través del método del poliol, usando como solvente orgánico etilenglicol seco, con los siguientes metales de transición: Ru, Rh, Ni, Mo, Co, W, Au, Pt, y sistemas bimetalicos clásicos empleados en reacciones de HDS tales como NiMo y CoMo.
2. Sintetizar los sulfuros de metales de transición usando el método del poliol en presencia de surfactantes tales como CTAB, PVP, entre otros, usando como solvente etilenglicol. En esta etapa solo serán sintetizados los catalizadores que ofrezcan la mayor actividad y los que sean de mayor interés comercial, usando como criterio de elección la actividad, estabilidad y precio de los materiales.
3. Determinar cual surfactante ofrece las mejores condiciones para la síntesis de los sistemas nanoestructurados, considerando a los siguientes: CTAB, PVP, entre otros.
4. Establecer y optimizar la síntesis de los TMS nanoestructurados en función de las variables: temperatura de reacción, concentración de los precursores, concentración de los surfactantes, tiempo de reacción, entre otras.
5. Establecer la influencia de la temperatura de calcinación, concentración del surfactante, rampa de calcinación en la morfología final de los materiales.
6. Caracterizar a los materiales bulk y a los materiales nanoestructurados sintetizados a partir del método del poliol modificado, y hacer comparaciones estructurales.
7. Determinar la estabilidad térmica de los materiales sintetizados y verificar la importancia de la presencia de los agentes surfactantes en la misma.
8. Verificar la influencia en la estabilidad térmica de los sistemas nanoestructurados en función de la concentración de los surfactantes en la síntesis de los sistemas nanoestructurados y verificar cual ofrece las condiciones para la formación de nanoestructuras estables y adecuadas para catalizadores HDS.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

9. Modificar estructuralmente a los sistemas bimetálicos clásicos, de sulfuros de metales de transición, no soportados, usados como catalizadores en la industria para la reacción de hidrotratamiento (NiMoS_xC_y y CoMoS_xC_y).
10. Verificar la estabilidad relativa de los catalizadores nanoestructurados a las condiciones de reacción de HDS.
11. Medir la actividad catalítica de los materiales sintetizados tipo Bulk en un reactor tipo Batch, y establecer el orden de actividad y selectividad, comparando con catalizador comercial.
12. Comparar las actividades catalíticas de los materiales nanoestructurados en un reactor de lecho fijo de alta presión bajo condiciones similares a las establecidas en las refinerías industriales en la reacción de HDS, usando para ello un sustrato modelo, tal como se menciona anteriormente, que considere el efecto matriz (para Diesel o gasolinas modelo) a tres temperaturas 320, 360 y 400 °C.
13. Comparar la actividad catalítica en la reacción de HDS-profundo, con catalizadores comerciales no soportados.
14. Verificar el re-uso del catalizador en la reacción de HDS-profundo.

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

CAP. V SECCIÓN EXPERIMENTAL

ULA-ITQ-UPV-CSIC

Juan-C. Díaz, PhD



Índice

V. Sección Experimental	120
V.1. Síntesis de materiales nanoestructurados a través del método del poliol	123
V.2. Parte experimental	124
V.2.1. Configuración y estrategia General	124
V.2.1.1. Arreglo experimental	125
V.2.1.2. Reactivos	127
V.2.1.2.1. Sólidos	128
V.2.1.2.2. Líquidos	129
V.2.1.2.3. Gases	129
V.2.1.2.4. Soportes	130
V.2.1.3. Protocolo de Síntesis	130
V.2.1.3.1. Síntesis de sulfuros de metales de transición a través del método del poliol	130
Precursores catalíticos no soportados en presencia del poliol (Sistemas monometálicos y bimetálicos)	130
Nanopartículas de oro soportadas en diversos óxidos	131
V.2.1.3.2. Síntesis de sulfuros de metales de transición no soportados a través del método del poliol en presencia de surfactantes (Sistemas monometálicos y bimetálicos)	132
Sulfuros metálicos no soportados sintetizados en presencia de surfactantes por reducción pirolítica con N ₂ a alta temperatura (monometálicos y bimetálicos)	132
V.2.1.3.3. Sulfuros metálicos no soportados sintetizados en presencia de surfactantes sujetos a extracción con mezcla de solventes y reducción pirolítica con N ₂ a alta temperatura (monometálicos y bimetálicos)	133
V.2.1.3.4. Óxidos metálicos a partir de los sulfuros del metal no soportados sintetizados en presencia de surfactantes con reducción pirolítica del sulfuro metálico y posterior oxidación in situ a altas temperaturas	134

www.bdigital.ula.ve

V. Sección Experimental

V.1. Síntesis de Materiales Nanoestructurados a través del método del poliol

A lo largo de la presente Tesis Doctoral se sintetizaron varias series de sulfuros de metales de transición no soportados. La preparación de estos materiales involucrara diferentes estrategias de síntesis basadas en el empleo de coloides metálicos para el control de la dispersión metálica, estructuras organizadas formadas por surfactantes como plantillas para controlar la estructura porosa, con el objeto de gobernar las propiedades químicas y los fenómenos de promoción catalítica. Estas series de catalizadores se diseñaron a priori, de forma que supongan sistemas catalíticos modelos adecuados para estudiar determinados aspectos fundamentales de especial relevancia en las reacciones de conversión catalítica de HDS y oxidación de CO, este último caso con nanopartículas de Au soportadas sobre óxidos, obtenidos a través del mismo método.

Como se expuso en el Cap. IV, el primer objetivo de este trabajo se propone explorar una nueva forma de sintetizar sulfuros metálicos no soportados con alta área superficial, S_{BET} . Estos nuevos materiales sintetizados nanoestructurados serán recobrados como polvos.

Los precursores catalíticos másicos sintetizados a través de las formas clásicas suelen presentar área específica baja, que va desde 10 a 50 m²/g. En este trabajo, nuestro objetivo es principalmente la producción de un material con una superficie específica de al menos 100 m²/g.

En una primera parte, describiremos la configuración experimental desarrollada especialmente en el Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia-Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Av. de Los Naranjos s/n , 46022, Valencia España, para la síntesis de material, junto con los reactivos y el protocolo de nuestro proceso. A continuación exponemos nuestra estrategia de caracterización y los resultados obtenidos con este método de síntesis que finalmente serán expuestos y discutidos.

V.2. Parte Experimental

Para la preparación de nuestros materiales, se utilizó un sistema clásico de reflujo, donde los reactivos (precursores metálicos y fuente de sulfuro) son adicionados de manera controlada (a través de una bomba perfusora) con el fin de evitar la precipitación del sulfuro y que el sistema coloidal formado sea estabilizado. La temperatura es ajustada por un termopar y un dispositivo electrónico (calibrado).

El proceso de calcinación ocurre en un reactor tubular, donde ocurre una descomposición controlada y reproducible, que permite formar al material nanoestructurado durante la pirólisis, en corrientes reductoras suaves.

El uso de estos dispositivos de control en el proceso permite tener un buen cuidado de las condiciones experimentales como el tiempo de reacción, temperatura, entre otras, y además permite obtener suficiente material para llevar a cabo caracterizaciones y pruebas catalíticas de una manera sencilla.

V.2.1. Configuración y estrategia general

En esta primera parte se describe la configuración y el protocolo general desarrollado con el fin de estudiar la síntesis de las diversas fases, en la búsqueda de obtener altos rendimientos de los materiales deseados con las características requeridas.

El esquema básico seguido para la síntesis de los materiales a través del método del poliol es el siguiente (Figura 1):

Por efectos comparativos fueron preparados ambos sistemas: **(A)** los precursores TMS clásicos de sulfuros del metal Re, Au, Mo, Ni, W, Co y Rh y sulfuros bimetálicos de Ni/Mo, Co/Mo, en presencia del poliol como solvente orgánico y **(B)** los precursores nanoestructurados de TMS de sulfuros de Mo, NiMo, CoMo, en presencia del poliol como solvente y co-surfactante y del surfactante, además de algunos sistemas soportados, bajo el mismo esquema de síntesis de **(A)**, usando algunos soportes clásicos γ -Al₂O₃, CeO₂ y TiO₂, estos dos últimos para la preparación de nanopartículas de oro, respectivamente.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

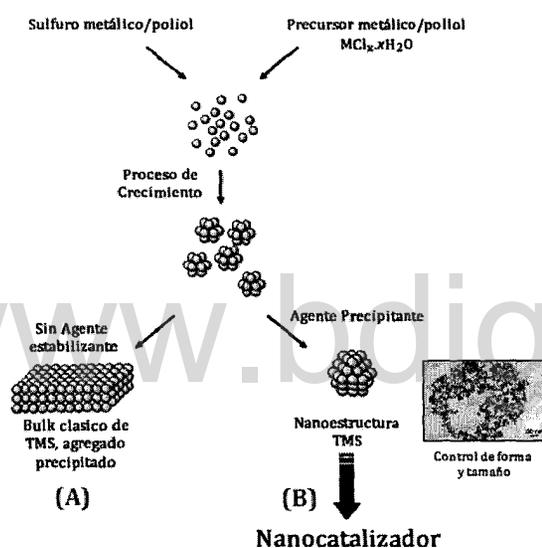


Figura 1. Esquema de síntesis de sistemas nanoestructurados, a través del método del polioi modificado

V.2.1.1. Arreglo experimental

El sistema experimental desarrollado para esta Tesis, está basado en el método usado por Chianelli y Pecoraro [1] y en reacciones donde se involucra la descomposición térmica a través de una pirólisis [2]. Ya se ha operado con éxito para la síntesis de diversos materiales nanoestructurados (metales, óxidos y sulfuros) recuperados en forma de polvos, aun cuando no es exactamente la seguida en estas citas. Hemos cambiado esta configuración de síntesis buscando obtener precursores catalíticos de sulfuros de metales, haciendo cambios estructurales basados en la presencia de un surfactante y un co-surfactante tal como los polioles, estos con el fin de ser aplicados en reacciones de HDS. La versatilidad de este sistema hace que sea muy útil para transformar, eliminar o añadir elementos a voluntad (Figura 2).

El dispositivo experimental consiste de dos bombas perfusoras que constan de jeringas de vidrio de diversos diámetros y una cánula de teflón adosada, dedicadas a la

SECCIÓN EXPERIMENTAL

inyección controlada de los precursores solubilizados en el solvente (glicol y/o glicol agua) a una velocidad constante (B)

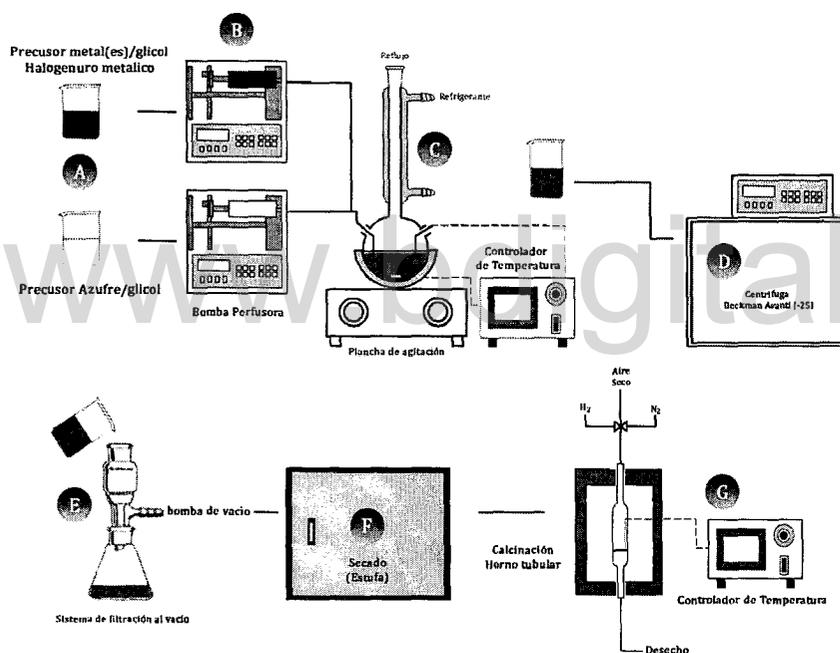


Figura 2. Arreglo experimental de síntesis, para la preparación de los precursores catalíticos

El material es inyectado en un aparato de reflujo que tiene un balón pyrex fondo redondo de tres bocas de 250 mL. El balón de tres bocas tiene adosado un refrigerante, un (1) tapón mono-horadado para colocar el termopar y otro con agujas insertadas para adosar las cánulas, que contienen las soluciones precursoras, respectivamente. El termopar permite controlar la rampa de calentamiento y la temperatura final deseada. Para la agitación se tiene una plancha de agitación interna a través de un agitador magnético (C). En esta etapa ocurre la reacción química, la nucleación y crecimiento de las nanopartículas. Debido al hecho de que los coloides formados durante la etapa (C) son muy pequeños es imposible dejar de tener pérdidas considerables durante la filtración. Es por ello necesario centrifugar el material obtenido en un sistema de alta velocidad, tal como una centrífuga Beckman Avanti J-25I, que permite establecer las rpm/min (hasta 25.000 rpm/min), la

SECCIÓN EXPERIMENTAL

temperatura (para evitar las pérdidas por solubilidad) y el tiempo de centrifugación (D). Una vez aislado el material sólido sintetizado del solvente, a través de un aparato de filtración por membrana, es posible hacer el lavado y eliminar del sólido los reactivos sin reaccionar y la presencia de materiales soluble no deseados. Dado que el tamaño de partículas es muy pequeño y para evitar pérdidas se usó una membrana de poliamida Whatman de 0.2 μm y 47 mm de diámetro. La poliamida es insoluble para los solventes usados (E). El secado de los materiales se realizó en una estufa durante 24h (cerca de 100 °C); la estufa posee un control de temperatura interna (F). Una vez seco y triturado el material este es sujeto a un tratamiento térmico final (solo para los sistemas en el que está presente el surfactante y para las nanopartículas de Au). El dispositivo es un horno tubular de camisa de cerámica que posee un sistema de control de temperatura (calibrado) y puede establecerse con precisión la velocidad de calentamiento y el tiempo de calcinación (1000 – 1200 °C máximo). Además, el sistema de calcinación posee otro controlador de válvula split que permite regular el tipo de gas suministrado (N_2 , aire seco y H_2 , todo a baja presión) y el tiempo de suministro. El caudal es controlado manualmente (G). Para colocar la muestra a ser calcinada, el sistema tiene dos anillos ajustables que se unen al reactor de cuarzo tubular (diseño ajustado al tamaño del horno), que tiene una hendidura que va hasta el lecho de la muestra (frita de cuarzo), donde se coloca el termopar; para evitar gradientes de temperatura sobre la muestra, tal como se muestra en la Figura 2.

V.2.1.2. Reactivos

La elección de precursores y solventes es de importancia crítica. Entre los precursores metálicos clásicamente utilizados para la síntesis de TMS no soportados se destacan los acetatos, acetilacetatos, halogenuros y nitratos de los metales, entre otros. La elección depende de la disponibilidad comercial, el costo y las consideraciones de ahorro atómico (desarrollo sostenible). En particular para el molibdeno han aparecido nuevos precursores en los que se destaca el heptamolibdato de amonio hidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que suele usarse con frecuencia en los procesos donde se involucran descomposición térmica. Los halogenuros, en particular

SECCIÓN EXPERIMENTAL

los cloruros del metal, son precursores muy solubles en glicoles, en su forma hidratada, además el proceso de disolución no es exotérmico, salvo para el caso de $\text{MoCl}_5/\text{glicol}$. Fueron elegidos los cloruros como precursores por sus costos relativamente bajos, además de considerar los trabajos de Pecoraro y Chianelli [1], para comparar síntesis y reactividades obtenidas en los sistemas clásicos, pero usando como solvente orgánico etilenglicol y no acetato de etilo y/o agua.

En adelante se muestran las características más importantes de los reactivos usados durante este trabajo doctoral:

Los reactivos comerciales empleados en el trabajo experimental de la presente Tesis se utilizaron, generalmente, en la forma en que se adquieren, sin tratamientos posteriores, salvo que se indique lo contrario explícitamente en la sección correspondiente.

V.2.1.2.1. Sólidos

A continuación en la Tabla 1, se detallan los materiales sólidos utilizados durante el Trabajo Doctoral:

Tabla 1. Materiales sólidos utilizados durante la ejecución del Trabajo Doctoral

<i>Reactivo</i>	<i>Origen comercial</i>	<i>Formula</i>	<i>Pureza</i>
Sulfuro de litio	Aldrich, FLUKA	Li_2S	99%
Sulfuro de Sodio	Aldrich	Na_2S	99%
Sulfuro de Amonio	Aldrich	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	99%
Pentacloruro de Renio	Aldrich	ReCl_5	99%
Perrenato de Renio	Aldrich	NaReO_4	99%
Cloruro de oro	Strem Chemicals	AuCl	99%
Tricloruro de rutenio	Strem Chemicals	RuCl_3	99%
Pentacloruro de molibdeno	Aldrich	MoCl_5	99%
Cloruro de Níquel hidratado	Merck	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%
Tetracloruro de tungsteno	Aldrich	WCl_4	99%
Cloruro de Cobalto hidratado	Aldrich	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%
Tricloruro de rodio	Strem Chemicals	RhCl_3	99%
Acido tetracloro áurico	Strem Chemicals	HAuCl_4	99%
Carburo de silicio	Carlo Erba	SiC	
Dibenzotiofeno	Merck	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$	99%
4,6-dimetil-dibenzotiofeno	Aldrich	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}$	97%
Dióxido de Cesio	Rhodia	CeO_2	
Dióxido de Titanio	Deggusa	TiO_2	
Trióxido de Aluminio	Merck	Al_2O_3	
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	Aldrich	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	99,9%
Polivinilpirrolidona	Aldrich	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	99,9%
Heptamolibdato de amonio	Aldrich	$((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$	99%

SECCIÓN EXPERIMENTAL

V.2.1.2.2. Líquidos

A continuación en la Tabla 2, se detallan los reactivos en fase líquida empleados en todo el Trabajo doctoral, además de su pureza y origen comercial:

Tabla 2. Reactivos líquidos utilizados durante el trabajo doctoral

<i>Reactivo</i>	<i>Origen comercial</i>	<i>Formula</i>	<i>Pureza</i>
Agua desionizada	Obtenida con un equipo MILLIPORE	H ₂ O	Control de calidad diario
Etilenglicol	Aldrich	C ₂ H ₆ O ₂	99%
Di-etilenglicol	Aldrich	C ₄ H ₁₀ O ₃	99%
Ácido Acético	Sigma-Aldrich	C ₂ H ₄ O ₂	> 98%
Acetona	Panreac - Scharlab	C ₃ H ₆ O	> 98%
Ácido perclórico	Aldrich	HClO ₄	70%
Ácido Clorhídrico	ACROS	HCl	99%
Etanol	Scharlab	C ₂ H ₅ O	> 95%
Ácido Fórmico	Riedel de Haën	CH ₂ O ₂	90%
Ácido Cítrico	Sigma-Aldrich	C ₆ H ₈ O ₇	99%
Tritón 20%	Thermo Scientific	Polímero	
n-heptano	Aldrich	C ₇ H ₁₆	99%
n-dodecano	Fluka-purum	C ₁₂ H ₂₆	98%
1-hexeno	Aldrich	C ₆ H ₁₂	99%
1-octeno	Across	C ₈ H ₁₆	99%
Benceno	Merk	C ₆ H ₆	99%
Tolueno	Aldrich	C ₇ H ₈	99%
Metil-naftaleno	FLUKA	C ₁₁ H ₁₀	97%
Tiofeno	Aldrich	C ₄ H ₄ S	99%
2-metil-tiofeno	Sigma-Aldrich	C ₅ H ₆ S	98%
3-metil-benzotiofeno	Aldrich	C ₉ H ₈ S	98%
Disulfuro de carbono	Aldrich	CS ₂	98%
Dimetil-disulfuro	Aldrich	C ₂ H ₆ S ₂	99%

V.2.1.2.3. Gases

Los gases utilizados en este estudio fueron suministrados por Abelló Linde, S.

A., siendo éstos los siguientes:

- ✓ Helio, He (de alta y de baja presión)
- ✓ Aire Sintético (78% N₂, 21% O₂, 1% Ar, en volumen)
- ✓ Nitrógeno, N₂ (de alta y baja presión) (Obtenido directamente mediante un generador de nitrógeno)
- ✓ Hidrógeno, H₂ (de alta y de baja presión)
- ✓ Sulfuro de hidrógeno, H₂S (de alta presión)
- ✓ Monóxido de carbono, CO (de alta y de baja presión)
- ✓ Oxígeno, O₂ (de alta y de baja presión)

Nota: Todos los reactivos gaseosos utilizados llevan certificada una pureza > 99 %

V.2.1.2.4. Soportes

Los soportes se usaron directamente del frasco TiO_2 (Aeroxide, Degussa, $50 \text{ m}^2/\text{g}$), CeO_2 (Rhodia, $200 \text{ m}^2/\text{g}$) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Merck, $118 \text{ m}^2/\text{g}$).

El protocolo general seguido en nuestros experimentos para sintetizar los sulfuros metálicos a partir de dichos precursores en presencia del glicol y/o surfactantes se detalla más adelante.

V.2.1.3. Protocolo de síntesis

V.2.1.3.1. Síntesis de sulfuros de metales de transición a través del método del poliol

Precursores catalíticos no soportados en presencia del poliol (Sistemas monometálicos y bimetálicos)

En una síntesis típica el precursor(es) metálico(s) y el precursor de azufre, son disueltos en disoluciones distintas en un volumen del glicol (tomado directo del frasco) y son trasvasados a jeringas de vidrio de 100 mL (la disolución contenía la concentración necesaria de metal(es) para conseguir la composición metálica deseada). A través de una bomba perfusora y cánulas de teflón, las disoluciones se añadieron simultáneamente a una velocidad determinada en un aparato de reflujo bajo fuerte agitación (1000 rpm/min) a temperatura ambiente y presión atmosférica, tal como se muestra en la Figura 2. Inmediatamente es formada una solución coloidal. El protocolo de calentamiento seguido fue de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura deseada de 160°C por 4h, usando para tal efecto un termopar calibrado previamente y un sistema de control de temperatura. Una vez el material a temperatura ambiente, es añadida una mínima porción de solución de ácido perclórico, HClO_4 al 70% en peso, para coagular el coloide y sea posible aislarlo. La mezcla es separada a través de centrifugación de alta velocidad (25.000 rpm/min, 20°C , Beckman Avanti J-251 centrifuge) y el material sólido es lavado con varias porciones de 100 mL de ácido acético, HAC, al 12% en volumen y luego con varias porciones de agua desionizada, hasta que el pH era neutro, en un equipo de filtración al vacío con membrana de poliamida Whatman ($0.2 \mu\text{m}/47\text{mm}$ diámetro). El sólido es secado en estufa a 100°C durante 24h. El sólido seco es macerado en un mortero de ágata y calcinado

SECCIÓN EXPERIMENTAL

nuevamente en un reactor tubular con frita de cuarzo a 450°C en corriente de N₂ (50 mL/min) y presión atmosférica, durante 4h, con una rampa de 5°C/min, presión de 1 atm. El sólido seco es triturado en un mortero de ágata y almacenado seco para su posterior caracterización y uso como precursor catalítico.

Nanopartículas de oro soportados en diversos óxidos

En una síntesis típica el precursor de oro (HAuCl₄ y/o AuCl) es disuelto en un volumen del glicol (tomado directo del frasco) y trasvasado a una jeringa de vidrio de 100 mL. El precursor sulfurado es disuelto en glicol en un balón fondo plano de tres bocas (Figura 2) y posteriormente es adicionado el soporte (γ -Al₂O₃, CeO₂ y TiO₂) (previamente secado en corriente de N₂ seco a 100 °C), hasta conformar una suspensión (slurry) bajo fuerte agitación mecánica (1000 rpm/min). La solución del precursor metálico (contiene la concentración necesaria de metal para conseguir la composición metálica deseada), es adicionada al slurry sulfuro/soporte/glicol a través de una bomba perfusora y una cánula de teflón, a una velocidad de 40 μ L/seg a temperatura ambiente, y presión atmosférica. Inmediatamente es formada una dispersión coloidal. Posteriormente la mezcla es calentada con una velocidad de 5°C/min hasta la temperatura deseada de 160°C y refluja durante 4h, usando para tal efecto un termopar calibrado previamente y un sistema de control de temperatura. Una vez la muestra a temperatura ambiente, es añadida una mínima porción de solución de ácido perclórico, HClO₄ al 70% en peso, para coagular el coloide y sea posible aislarlo. La mezcla es separada a través de centrifugación de alta velocidad (10.000 rpm/min, centrifuga Beckman Rotor J-25I Avanti) y el material sólido es lavado con varias porciones de 100 mL de ácido acético, HAc, al 12% en volumen y luego con varias porciones de agua desionizada, hasta que el pH es neutro, en un equipo de filtración al vacío con membrana de poliamida Whatman (0.2 μ m/47mm diámetro). El sólido es secado en una estufa a 110 °C durante 24h en atmósfera inerte. El sólido seco es macerado en un mortero de ágata y calcinado nuevamente en un reactor tubular con frita de cuarzo a 350°C en corriente de N₂ (50 mL/min) y presión atmosférica, durante 4h, con una rampa de 2°C/min, presión de 1 atm. Algunos catalizadores fueron calcinados en las mismas condiciones, salvo que se realizaron

SECCIÓN EXPERIMENTAL

con una dilución 90/10 de N_2/H_2 . El material resultante es almacenado seco para su posterior caracterización y usado como precursor catalítico.

V.2.1.3.2. Síntesis de sulfuros de metales de transición no soportados a través del método del poliol en presencia de surfactantes (monometálicos y bimetálicos)

Sulfuros metálicos no soportados sintetizados en presencia de surfactantes por reducción pirolítica con N_2 a alta temperatura (monometálicos y bimetálicos)

En una síntesis típica el(los) precursor metálico(s), es (son) disuelto en un volumen del glicol (tomado directo del frasco) y trasvasado a una jeringa de vidrio de 100 mL. El precursor sulfurado es disuelto en solución glicol/agua en un balón fondo plano de tres bocas (Figura 2) y posteriormente es añadido el surfactante (directo del frasco), agitando fuertemente (1000 rpm/min) durante 30 min, hasta que se hubo disuelto por completo todos los sustratos formando una solución sulfuro/surfactante/glicol-agua. La solución del precursor(es) metálico(s) (contiene la concentración necesaria de metal(es) para conseguir la composición metálica deseada), es adicionada a la solución sulfuro/surfactante/glicol-agua, a través de una bomba perfusora y una cánula de teflón, a una velocidad determinada a temperatura ambiente, y presión atmosférica. Inmediatamente es formada una dispersión coloidal. Posteriormente la mezcla es calentada con una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura deseada de 160°C y refluja durante 24h, usando para tal efecto un termopar calibrado previamente y un sistema de control de temperatura. Una vez la mezcla a temperatura ambiente, es añadida una mínima porción de solución de ácido perclórico, HClO_4 al 70% en peso, para coagular el coloide y sea posible aislarlo. La mezcla es separada a través de centrifugación de alta velocidad (25.000 rpm/min, 20°C , Beckman Avanti J-25I centrifuge) y el material sólido es lavado con varias porciones de 100 mL de ácido acético, HAc, al 12% en peso y luego con varias porciones de agua desionizada, hasta que el pH es neutro, en un equipo de filtración al vacío con membrana de poliamida Whatman ($0.2\ \mu\text{m}/47\text{mm}$ diámetro). El sólido es secado en estufa a 100°C durante 24h. El sólido seco es macerado en un mortero de ágata y calcinado nuevamente en un reactor tubular de cuarzo con frita a una

SECCIÓN EXPERIMENTAL

temperatura de 450°C en corriente de N₂ (50 mL/min) y presión durante 4h, con una rampa de calentamiento de 5°C/min, tal como se muestra en la Figura 3. En los casos donde se verificó la influencia de la velocidad de calcinación, se mantuvo la rampa de calentamiento, manteniendo en todos los casos la calcinación al máximo de temperatura por 4h.

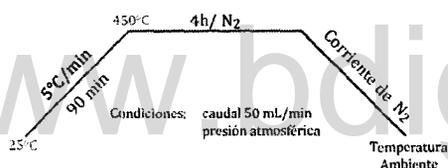


Figura 3. Protocolo de calcinación del TMS/Surfactante

V.2.1.3.3. Sulfuros metálicos no soportados sintetizados en presencia de surfactantes sujetos a extracción con mezcla de solventes y reducción pirolítica con N₂ a alta temperatura (monometálicos y bimetálicos)

En una síntesis típica el(los) precursor metálico(s), es disuelto en un volumen del glicol (tomado directo del frasco) y trasvasado a una jeringa de vidrio de 100 mL. El precursor sulfurado es disuelto en solución glicol/agua en un balón fondo plano de tres bocas (Figura 2) y posteriormente es añadido el surfactante (directo del frasco), agitado fuertemente (1000 rpm/min) durante 30 min, hasta que se hubo disuelto por completo todos los sustratos formando una solución sulfuro/surfactante/glicol-agua. La solución del precursor(es) metálico(s) (contiene la concentración necesaria de metal(es) para conseguir la composición metálica deseada), es adicionada a la solución sulfuro/surfactante/glicol-agua, a través de una bomba perfusora y una cánula de teflón, a una velocidad de 40 µL/seg a temperatura ambiente, y presión atmosférica. Inmediatamente es formada una dispersión coloidal. Posteriormente la mezcla es calentada con una velocidad de 5°C/min hasta la temperatura deseada de 160°C y refluja durante 12h, usando para tal efecto un termopar calibrado previamente y un sistema de control de temperatura. Una vez la mezcla a temperatura ambiente, es añadida una mínima porción de solución de ácido perclórico, HClO₄ al 70% en peso, para coagular el coloide y sea posible aislarlo. La mezcla es separada a

SECCIÓN EXPERIMENTAL

través de centrifugación de alta velocidad (25.000 rpm/min, 20°C, Beckman Avanti J-25I centrifuge) y el material sólido es lavado con varias porciones de 100 mL de ácido acético, HAc, al 12% en peso y luego con varias porciones de agua desionizada, hasta que el pH es neutro, en un equipo de filtración al vacío con membrana de poliamida Whatman (0.2 μm /47mm diámetro). El sólido es secado en estufa a 100 °C durante 24h. El sólido seco es macerado en un mortero de ágata y sujeto nuevamente a un reflujo en presencia de una mezcla de solventes de EtOH:HCl con una relación en volumen 7:1, durante 24h. El sólido es secado en estufa a 100 °C durante 24h. Posteriormente es calcinado en un reactor tubular de cuarzo con frita a una temperatura de 450°C en corriente de N₂ (50 mL/min) y presión atmosférica, durante 4h, con una rampa de calentamiento de 5°C/min, tal como se muestra en la Figura 3. Este método sigue lo sugerido por la Atrane route [3].

V.2.1.3.4. Óxidos metálicos a partir de los sulfuros del metal no soportados sintetizados en presencia de surfactantes con reducción pirolítica del sulfuro metálico y posterior oxidación in situ a altas temperaturas

En una síntesis típica el(los) precursor metálico(s), es (son) disuelto en un volumen del glicol (tomado directo del frasco) y trasvasado a una jeringa de vidrio de 100 mL. El precursor sulfurado es disuelto en solución glicol/agua en un balón fondo plano de tres bocas (tal como se muestra en la Figura 2) y posteriormente es añadido el surfactante (directo del frasco), agitado fuertemente (1000 rpm/min) durante 30 min, hasta que se hubo disuelto por completo todos los sustratos formando una solución sulfuro/surfactante/glicol-agua. La solución del precursor(es) metálico(s) (contiene la concentración necesaria de metal(es) para conseguir la composición metálica deseada), es adicionada a la solución sulfuro/surfactante/glicol-agua, a través de una bomba perfusora y una cánula de teflón, a una velocidad de 40 $\mu\text{L}/\text{seg}$ a temperatura ambiente, y presión atmosférica. Inmediatamente es formada una dispersión coloidal coloreada. Posteriormente la mezcla es calentada con una velocidad de 5°C/min hasta la temperatura deseada de 160°C y refluja durante 12h, usando para tal efecto un termopar calibrado previamente y un sistema de control de temperatura. Una vez la mezcla a temperatura ambiente, es añadida una mínima

SECCIÓN EXPERIMENTAL

porción de solución de ácido perclórico, HClO_4 al 70% en peso, para coagular el coloide y sea posible aislarlo. La mezcla es separada a través de centrifugación de alta velocidad (25.000 rpm/min, 20°C, Beckman Avanti J-25I centrifuge) y el material sólido es lavado con varias porciones de 100 mL de ácido acético, HAc, al 12% en peso y luego con varias porciones de agua desionizada, hasta que el pH es neutro, en un equipo de filtración al vacío con membrana de poliamida Whatman (0.2 μm /47mm diámetro). El sólido es secado en estufa a 100 °C durante 24h en atmósfera inerte. El sólido seco es macerado en un mortero de ágata y calcinado nuevamente en un reactor tubular de cuarzo con frit a una temperatura de 450°C en corriente de N_2 (50 mL/min) durante 4h y luego, a la misma temperatura, es oxidado el material en presencia de aire seco durante 4h, para un posterior enfriamiento en corriente de N_2 , a 1 atm de presión, tal como se muestra en la Figura 4.

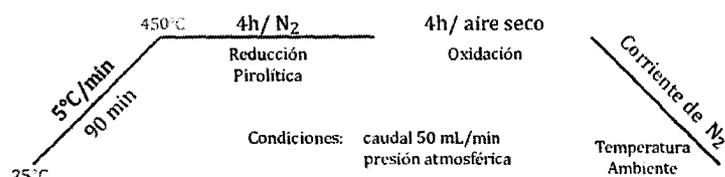


Figura 4. Protocolo de calcinación de sulfuros metálicos para obtener óxidos nanoestructurados

V.3. Referencias Bibliográficas

1. Pecoraro, T.A.; Chianelli, R.R. Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides. *J. Catal.* 1981, *67*, 430–445.
2. Breysse, M.; Geantet, C.; Afanasiev, P.; Blanchard, J.; Vrinat, M. Recent Studies on the Preparation, Activation and Design of Active Phases and Supports of Hydrotreating Catalysts. *Catal. Today* 2008, *130*, 3–13.
3. Ortiz, Z., Fernandez, L., Beltrán A., Guillem, C., Latorre, J., Beltrán, D., Amorós, P., Expanding the atrane route: Generalized surfactant-free synthesis of mesoporous nanoparticulated xerogels, *Solid State Sciences* 2008, *10*, 587-601

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

**CAP. VI. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE
CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA**

ULA-ITQ-UPV-CSIC

Juan-C. Díaz, PhD



Índice

VI. Técnicas experimentales de caracterización Físico-Química	137
VI.1. Análisis químico por plasma de acoplamiento inductivo acoplado a espectroscopio de emisión (ICP-OES)	139
VI.2. Análisis Elemental, EA (CHNS)	139
VI.3. Difracción de rayos X, polvo (XRD)	140
VI.4. Adsorción de nitrógeno	141
VI.5. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-DTA)	142
VI.6. Técnicas de microscopía electrónica	142
VI.6.1. Microscopía electrónica de barido (SEM)	142
VI.6.2. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM y HRSEM)	143
VI.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	144
VI.8. Espectroscopía laser-Raman (LRS)	146
VI.9. Espectroscopía infrarroja	146
VI.10. Espectroscopía UV/Vis	147
VI.11. Dispersión de luz (DLS)	147
VI.12. Referencias Bibliográficas	148

VI. Técnicas Experimentales de Caracterización Físico-Química

Una vez que los materiales son sintetizados, es necesario el cruce de información de las diferentes técnicas de caracterización para describir los mismos y mejorar la comprensión de las reacciones y los mecanismos que ocurren en la reacción. Las técnicas de caracterización están casi todas disponibles en el Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV-CSIC). Las técnicas y su descripción, además de cómo fue utilizada, se muestran a continuación, además del tipo de información que nos proporcionan:

VI.1. Análisis químico por Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a Espectroscopio de Emisión (ICP-OES).

La composición metálica de los catalizadores fue determinada por ICP-OES en un equipo *Varian 715-ES*. Las muestras sólidas en polvo (aprox. 20-30 mg) son disgregadas en una mezcla de $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$ de proporciones volumétricas 1/1/3. En todos los casos, la recta de calibrado se adecúa a la concentración aproximada prevista de analito y se determina utilizando disoluciones estándar (*Aldrich*).

VI.2. Análisis elemental, EA (CHNS).

El principal método para la determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en una muestra es la técnica de microcombustión. En esta técnica la muestra, que previamente se ha pesado, se introduce en el analizador y se desgasifica, para eliminar los gases que puedan interferir en la medida. Posteriormente, se realiza la combustión en flujo de oxígeno puro a 1020°C. La determinación de los gases de combustión se realiza mediante cromatografía de gases y esto permite determinar el contenido de azufre, hidrógeno, nitrógeno y carbono de la muestra [1].

El contenido en carbono, nitrógeno, azufre de determinadas muestras solidas fue determinado en un analizador elemental *Fisons EA1108* empleando sulfanilamida como referencia.

VI.3. Difracción de rayos X, polvo (XRD).

La técnica de difracción de rayos X se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido sobre el cual se incide con un haz monocromático de rayos X con un ángulo variable [2]. La longitud de onda de los rayos X (ca. 1 Å) es del orden de magnitud del espaciado interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas, lo que provoca fenómenos de dispersión. La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina en la muestra. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la radiación se relaciona con el espaciado interplanar de la periodicidad cristalina de acuerdo a la ecuación de Bragg [3, 4]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \times \text{sen}(\theta)$$

donde n es un número entero ($n = 1,2,3,\dots$), d_{hkl} es el espaciado interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller (hkl) y λ y θ son la longitud de onda y el ángulo de incidencia del haz de rayos X, respectivamente.

Esta técnica permite identificar fases cristalinas de los TMS y los sistemas híbridos, además de los soportes catalíticos y los catalizadores metálicos, para estudiar la dispersión metálica de promotores metálicos dispuestos en forma de óxidos bi-dimensionales sobre la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, así como para estimar cuantitativamente el tamaño de cristal medio de las fases cristalinas de los soportes catalíticos o las fases metálicas. En este sentido, la anchura que adquieren las señales de difracción de rayos X es debida a imperfecciones en la estructura cristalina de la fase estudiada. El nivel de imperfección de la estructura está relacionado, principalmente, con el tamaño de cristal, de modo que los cristales de menor tamaño dan lugar a señales de difracción más anchas. La aplicación de este concepto para el estudio del tamaño de cristal se llevará a cabo a través de la ecuación de Debye-Scherrer [5] que relaciona la anchura del pico de difracción a la mitad de su intensidad

TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

máxima (FWHM, acrónimo del término en inglés *Full Width at Half Maximum*) con el tamaño medio de cristal, según la ecuación:

$$d_{cristal} = \frac{k \times \lambda}{FWHM \times \cos(\theta)}$$

donde k es un factor geométrico interpretable como la esfericidad supuesta a los cristales, λ es la longitud de onda de la radiación incidente (1.5405 Å y 0.7093 Å para las líneas $K\alpha$ -Cu y $K\alpha$ -Mo empleadas en este trabajo, respectivamente) y FWHM y θ son la anchura a la mitad de la intensidad máxima (corregida por la anchura de pico instrumental) y la posición de la señal de difracción analizada, respectivamente.

Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo fueron adquiridos, de forma general, a temperatura ambiente, en un difractómetro *Phillips X'Pert* empleando radiación monocromática correspondiente a la línea $K\alpha$ -Cu. De manera común, el difractograma se obtendrá en el rango de ángulos $2\theta=20-80^\circ$ empleando un incremento de 0.04° por paso durante el barrido. En determinados casos se registraron difractogramas con un barrido más lento (incremento de 0.01° por paso) entre los ángulos $2\theta=20-80^\circ$, con el objetivo de registrar la difracción de algunas fases, minimizando el ruido experimental, para estimar el tamaño de cristal aplicando la ecuación de Scherrer, además del indexado del material.

VI.4. Adsorción de nitrógeno.

La técnica de adsorción de gases se fundamenta en el estudio de los fenómenos de adsorción y desorción gas-sólido para obtener información sobre las propiedades texturales del adsorbente. La interpretación de las isotermas de adsorción-desorción empleando las propiedades geométricas del adsorbato y la modelización matemática de los fenómenos superficiales que determinan la termodinámica de los procesos de adsorción y desorción permiten obtener información acerca de la superficie específica, el diámetro de los poros y el volumen de poro del sólido estudiado. El adsorbato más comúnmente empleado es el nitrógeno a la temperatura de -196°C [1, 6].

TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ se registraron a -196°C en un equipo *Micromeritics ASAP 2000*. Las muestras, aprox. 200 mg en un tamaño de *pellet* de 0.25-0.80 mm, se trataron al vacío durante 12 horas antes de las medidas de adsorción. La temperatura empleada en este pre-tratamiento fue, de forma general 400°C, aunque en determinadas muestras que presentan material orgánico sensible a los tratamientos térmicos en vacío, la temperatura del tratamiento fue de 180-200°C (nanopartículas de Au).

La superficie específica fue calculada utilizando el modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET) [6].

VI.5. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-DTA).

La técnica de TG-DTA permite monitorizar tanto las variaciones de masa como los flujos de calor experimentados por una muestra durante su calentamiento a temperatura programada [1]. Los experimentos de TG-DTA se llevarán a cabo en un equipo *Mettler-Toledo TGA/SDTA 851*, empleando aprox. 10 mg de muestra en polvo que se cargo en un crisol de Al₂O₃ acoplado a una micro-balanza de precisión y un termopar de medida tipo S (Rh-Pt). La muestra (aprox. 10 mg) se calienta desde 30°C hasta 800°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en flujo de aire sintético (50mL/min).

VI.6. Técnicas de microscopía electrónica.

Las técnicas de microscopía electrónica proporcionan información acerca de la forma de las partículas y de la morfología y textura de la superficie del catalizador, así como de su composición química [1].

VI.6.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La técnica de SEM (*Scanning Electron Microscopy*) emplea la transducción de los electrones secundarios emitidos por una muestra, al ser sometida a un haz de electrones acelerados en un campo eléctrico, para construir una imagen de la

TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

morfología superficial de la muestra analizada. En el presente trabajo, se utilizó SEM para conocer la morfología de las partículas primarias de los catalizadores sintetizados por las diversas vías, así como para estudiar la textura macroporosa de las muestras.

Por otro lado, cuando el haz de electrones se enfoca sobre la muestra provoca una serie de tránsitos electrónicos entre diferentes niveles de energía. El ión excitado se relaja a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa interior, lo que da lugar a la emisión de rayos X. Cada elemento tiene un espectro de emisión característico que consiste en una serie de máximos nítidos, cada uno de los cuales corresponde a una transición electrónica desde un orbital de alta energía a un orbital de baja energía. Este espectro es característico de cada elemento por lo que proporciona un método de análisis elemental. Para llevar a cabo el análisis del material es necesario separar adecuadamente los distintos máximos con el fin de poder cuantificarlos. Esto se realiza mediante análisis por dispersión de rayos X (XEDX) con un detector semiconductor que caracteriza los fotones de rayos X según sus energías incidentes.

En el presente trabajo la técnica de SEM fue utilizada para conocer la textura de algunos materiales así como para determinar, combinada con el análisis mediante EDX, la localización y composición de las nanopartículas de metal presentes en dichas muestras.

Las micrografías electrónicas de barrido se registraron en un microscopio Hitachi S-4100 de emisión de campo equipado con un detector BSE-AUTRATA, empleando muestras en polvo previamente sombreadas (4,7 Å/seg, durante 90 seg) por un recubrimiento de oro o carbón en su defecto.

VI.6.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM y HRTEM).

La técnica de TEM (*Transmission Electron Microscopy*) genera una imagen de contraste, de resolución a escala nanométrica, a partir de los electrones transmitidos a través de una muestra ultra fina situada en el camino de un haz de electrones acelerados. A lo largo del presente trabajo, la microscopía TEM fue empleada en el modo de campo brillante (*bright field*) para conocer la morfología y el tamaño de

TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

partícula primaria de los TMS y sus homólogos híbridos de dimensiones nanométricas, así como para estudiar el tamaño, morfología y localización de nanopartículas metálicas en los catalizadores metálicos. En determinados casos, la técnica microscópica se combinará con la espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) para realizar mapas composicionales de algunas regiones de la muestra previamente registradas en modo imagen. Finalmente, la variedad de alta resolución (HT, *High Resolution*) fue empleada para estudiar los planos cristalinos en determinadas nanopartículas metálicas y TMS [1].

Las micrografías electrónicas de transmisión de media-baja magnificación (1kX-50kX) se obtuvieron en un microscopio *Philips CM10* operado a 100 kV. Por su parte, las micrografías electrónicas de transmisión de media-alta magnificación (50kX-120kX) y de alta resolución (HRTEM) se obtuvieron en un microscopio *Tecnai G2* de emisión de campo, equipado con microanálisis por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX), operado a 200 kV.

Las muestras se prepararon por suspensión del sólido en etanol y tratamiento en ultrasonido durante cinco minutos. Posteriormente, la suspensión se deja decantar durante otro minuto y se extrae una gota de la parte superior de la misma que se deposita sobre una rejilla de cobre (300 *mesh*) recubierta por una capa agujereada de carbono (*holey carbon film*).

Las distribuciones de tamaño de nanopartículas metálica se obtendrán a partir de la medida directa de 100-200 nanopartículas sobre diferentes micrografías tomadas en distintas posiciones de la gradilla portamuestra. El tamaño medio de nanopartículas (d_T) se calculó como media ponderada por superficie según la ecuación:

$$d_T = \frac{\sum_i n_i (d_i)^3}{\sum_i n_i (d_i)^2}$$

VI.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, acrónimo del término anglosajón *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica de caracterización

TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

superficial de carácter no destructivo que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de las especies químicas en superficie con una capacidad de penetración de hasta unos 6 nm. La técnica se fundamenta en el análisis de las energías cinéticas de los electrones emitidos por la muestra cuando la superficie de esta se bombardea con radiación de rayos X. La energía cinética (EK) de los electrones desprendidos de un átomo se relaciona con la energía de enlace (EE) y con la energía de los fotones de rayos-X incidentes ($h\nu$) mediante el balance energético recogido en la ecuación (4):

$$E_K = (h\nu) - E_E - \phi$$

donde ϕ es la función de trabajo del espectroscopio, la cual es función, entre otras variables, del nivel de vacío en la cámara de análisis.

En los espectros de XPS se registra la señal recogida en un analizador en función de la energía de enlace (EE) para los electrones despedidos. Por un lado, los espectros de XPS permiten obtener información cuantitativa de la composición superficial de la muestra. Por otro lado, la energía de enlace es una función del estado de oxidación del átomo del que son emitidos los electrones [1]. En el presente trabajo, la técnica de XPS se empleará para estudiar la composición superficial de las nanopartículas en los catalizadores TMS e híbridos homólogos, así como para conocer la composición superficial, el estado de oxidación y la carga electrónica parcial de las NPs en los catalizadores.

Los espectros de XPS se obtuvieron en un equipo *SPECS* equipado con un detector *Phoibos 150 9MCD*, empleando radiación monocromática de la línea $K\alpha$ -Mg (1253.6 eV) y manteniendo una energía de paso constante en el analizador de 50 eV.

Las muestras se molieron y se conformaron en pastillas auto-soportadas y se evacuaron en la pre-cámara del equipo a 1.3×10^{-7} Pa.

El análisis de XPS de las muestras de nanopartículas de Au se realizó en un *Leybold-Hereus LHS-10/10* equipado con analizador multicanal EA 200 con una irradiación Al $K\alpha$ -1486 eV. Para evitar la fotorreducción de las especies de oro, el análisis se realizó a 77 K y bajo flujo de rayos X (12kV y 10 mA). Todas las energías de enlace fueron corregidas con la referencia C 1s (BE 284.5 eV). La data cruda fue

deconvolucionada para cuatro sub-espectros con las energía de enlace correspondientes a Au (0) (84.0 y 87.70 eV) y Au₂O₃ (85.8 y 89.5 eV).

VI.8. Espectroscopia laser-Raman (LRS).

La espectroscopia Raman se fundamenta en la dispersión inelástica que sufren los fotones de una fuente de radiación monocromática, normalmente LASER, al interactuar con una muestra. Esta técnica permite obtener información acerca de estados vibracionales y rotacionales de los sólidos analizados, así como acerca de modos de vibración cuantizados de redes cristalinas como los fonones.

La espectroscopia Raman tiene una especificidad química muy alta y se utiliza rutinariamente para diferenciar entre los diferentes polimorfos del mismo compuesto, por ejemplo. Cuando se utiliza junto con análisis de imagen estática, proporciona un medio poderoso de la medición de la identidad química de las partículas dispersas individualmente dentro de una muestra [1].

En el presente trabajo se empleó la espectroscopia Raman para estudiar las propiedades de los sistemas híbridos además de los cambios de estos en función de la temperatura de calcinación de los catalizadores (evolución estructural en función de la temperatura de calcinación).

Los espectros fueron adquiridos en un equipo Renishaw Raman In Via equipado con un microscopio Leika DM LM y un diodo laser ($\lambda=514$ nm) como fuente de radiación. El laser fue enfocado sobre regiones de la muestra de 3-5 μm de diámetro, empleando un objetivo 50X y una longitud óptica de 8 mm. Se registraron los espectros en la región de desplazamiento Raman de 100-3000 cm^{-1} , con una resolución <4 cm^{-1} , acumulando 10 barridos en un tiempo total de acumulación de 100 s.

VI.9. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja es una técnica ampliamente utilizada para el estudio y caracterización de catalizadores sólidos. La técnica se fundamenta en el estudio de las vibraciones que modulan el momento dipolar en las moléculas. Un

TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

espectro de infrarrojo muestra unas bandas específicas, correspondientes a vibraciones características de tensión o flexión, para cada grupo de átomos, que se caracterizan por la intensidad y rango de frecuencia a las que se producen [1].

La espectroscopia infrarroja de absorción se basa en la medida de absorción de radiación infrarroja por la materia. La radiación absorbida origina cambios en los estados de vibración y de rotación de los grupos funcionales presentes en las moléculas de la muestra sólida [1].

Para analizar las muestras, éstas se pueden mezclar con bromuro potásico y formar una pastilla. El espectro de radiación analizado en esta técnica será entre 500 a 4000 cm^{-1} . Los estudios de infrarrojo se realizarán en un equipo Nicolet 710 FTIR.

VI.10. Espectroscopia UV/VIS

La espectroscopia UV/VIS de absorción es una técnica física que se basa en la absorción de radiación emitida a una determinada longitud de onda por parte de la muestra a analizar. La intensidad de la radiación que llega al detector se analiza y se compara con la intensidad de radiación inicial. La intensidad de radiación absorbida puede relacionarse con la concentración según la ley de Lambert y Beer, la cual se expresa como:

$$A = a l c$$

donde, A es la absorbancia, a la absorptividad, l es el espesor de la capa o camino óptico y c la concentración.

Las muestras serán analizadas mediante espectroscopia ultravioleta/visible de absorción, utilizando un equipo JASCO UV/VIS Spectrophotometer, modelo V-530, para las muestras líquidas y para las muestras sólidas, se usará un Shimadzu UV-Vis scanning.

VI.11. Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

A veces denominado como dispersión de luz cuasi-elástica (QELS), es un método no-invasivo, para medir la distribución de tamaño y número de las moléculas y partículas típicamente en la región nanométrica, inferior a 1 nm.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Las aplicaciones típicas de dispersión dinámica de luz son la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas, que han sido dispersos o disueltos en un líquido. El movimiento browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser que se dispersa en diferentes intensidades. El análisis de estas fluctuaciones de la intensidad se obtiene la velocidad del movimiento browniano y por lo tanto el tamaño de partícula utilizando la relación de Stokes-Einstein [1].

Los análisis de distribución de tamaño de partícula a través de DLS (*Dinamic Light Scatering*) se realizaron es un equipo Zetasizer Malver Instrument Nano Series 2S. Se prepararon soluciones entre 5-8 ppm (40 mL), usando una microbalanza. Se adicionan 5 gotas del surfactante Tripton X-100 al 20% peso y se expone en un sistema de ultrasonido durante 5 min antes de realizar la medida.

VI.12. Referencias Bibliográficas

1. M. faraldos, C. Goberna, Técnica de análisis y caracterización de materiales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, (2002).
2. Pecharsky, V. K. and Zavalij, P. Y. "Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials." Springer Science + business Media, Inc. 2005
3. E. Lifshin, X-ray characterization of materials, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, (1999)
4. Cullity, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. Ed. Addison-Wesley Inc. (1967).
5. Scherrer P., Göttinger Nachrichten Gesell., vol. 2 (1918) 98.
6. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.

www.bdigital.ula.ve

**CAP. VII RESULTADOS Y DISCUSIÓN
PRELIMINAR – SÍNTESIS DE CATALIZADORES**

ULA-ITQ-UPV-CSIC

Juan-C. Díaz, PhD



Índice

VII. Resultados y Discusión preliminar – Síntesis de Catalizadores	150
VII.1. Precursores catalíticos no soportados en presencia del poliol (sistemas monometálicos y bimetálicos)	154
VII.1.1. Importancia del solvente	155
VII.1.2. Velocidad de adición de los sustratos	158
VII.1.3. Temperatura de reacción	159
VII.1.4. Precursor del sulfuro	160
VII.2 Sulfuros de metales de transición no soportados	161
VII.2.1. Sulfuro de Renio	161
VII.2.2. Sulfuro de Rutenio	165
VII.2.3. Sulfuro de Rodio	167
VII.2.4. Sulfuro de molibdeno	169
VII.2.5. Sulfuro de oro	170
VII.2.5.1. Caracterización de partículas y sulfuros de Au	172
VII.2.6. Sulfuros de cobalto	175
VII.2.7. Sulfuros de Níquel	177
VII.2.8. Sulfuro de tungsteno	180
VII.2.9. Sulfuro bimetálico de Níquel-Molibdeno, NiMoSx	182
VII.2.10. Sulfuro bimetálico de Cobalto-Molibdeno, CoMoSx	187
VII.2.11. Resumen de las propiedades físicas de los sulfuros de metales de transición en fase metálica y bimetálica	192
VII.2.12. Nanopartículas de oro soportadas en óxidos metálicos	194
VII.2.12.1. Composición de las nanopartículas	195
VII.2.12.2. Distribución de tamaño de partículas, análisis TEM	196
VII.2.12.3. Análisis XRD de las nanopartículas de oro soportadas	197
VII.2.12.4. Análisis XPS de las Nanopartículas de oro soportadas	200
VII.2.12.5. Análisis UV/Visible de las nanopartículas de oro soportadas	202
VII.2.12.6. Análisis S_{BET} de las nanopartículas de oro soportadas	203
VII.2.12.7. Resumen y discusión de resultados	204
VII.3. Precursores catalíticos de MoS ₂ no soportados en presencia de un surfactante y usando como solvente etilenglicol	205
VII.3.1. Selección del Surfactante	206
VII.3.1.1. Síntesis del sulfuro de molibdeno en presencia de PVP	208
VII.3.1.2. Síntesis del sulfuro de molibdeno en presencia de CTAB	211
VII.3.1.2.1. Análisis XRD del sulfuro de molibdeno	213
VII.3.1.2.2. Análisis TEM del sulfuro de molibdeno	214

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

VII.3.1.2.3. Análisis XPS del sulfuro de molibdeno	216
VII.3.2. Evolución estructural del sulfuro de molibdeno con el tiempo de calcinación	217
VII.3.2.1. Estudio XRD del sulfuro de molibdeno	218
VII.3.3. Evolución estructural del sulfuro de molibdeno con el temperatura de calcinación	219
VII.3.3.1. XRD del sulfuro de molibdeno	221
VII.3.3.2. Área superficial S_{BET} del sulfuro de molibdeno	222
VII.3.3.3. Cambio morfológico del sulfuro de molibdeno	223
VII.3.3.4. Estudio Raman del sulfuro de molibdeno	223
VII.3.3.5. Resumen y discusión - Evolución estructural del sulfuro de molibdeno con la temperatura de calcinación	228
VII.3.4. Sulfuro de molibdeno no soportado sintetizado en presencia del surfactante CTAB, sujeto a extracción con mezcla de solventes y posterior reducción pirolítica con N_2 a alta temperatura	229
VII.3.4.1. XRD del sulfuro de molibdeno	231
VII.3.4.2. Evolución del área S_{BET} del sulfuro de molibdeno	231
VII.3.4.3. TEM del sulfuro de molibdeno	232
VII.3.4.4. Análisis comparativo del Raman del sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia del CTAB y sujeto a extracción con mezcla de solventes	233
VII.3.4.5. Resumen y discusión - cambio morfológico del sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia de CTAB sujeto a extracción por mezcla de solventes	235
VII.3.5. Óxido de molibdeno a partir de sulfuro de molibdeno no soportado, sintetizado en presencia de surfactantes por reducción pirolítica del sulfuro metálico y posterior oxidación in situ a altas temperaturas	235
VII.3.5.1. Análisis XRD de óxido de molibdeno	237
VII.3.5.2. Análisis TEM y SEM del óxido de molibdeno	238
VII.3.5.3. Análisis IRFT y Raman del óxido de molibdeno	239
VII.3.5.4. Análisis XPS del óxido de molibdeno	240
VII.3.5.5. Resumen y Discusión - óxido de molibdeno	241
VII.3.6. Conclusiones preliminares - Sulfuros y óxido de molibdeno obtenidos en presencia de CTAB	242
VII.4. Precursores catalíticos $NiMoS_xCy$ y $CoMoS_xCy$ no soportados en presencia del surfactante CTAB, usando como solvente un poliol (co-surfactante)	245
VII.4.1. Síntesis del precursor $NiMoS_xCy$ en presencia del CTAB y etilenglicol	245
VII.4.1.1. XRD del sulfuro bimetálico $NiMoS_xCy$	246
VII.4.1.2. Área SBET del sulfuro bimetálico $NiMoS_xCy$	247
VII.4.1.3. SEM y TEM del sulfuro bimetálico $NiMoS_xCy$	248

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

VII.4.1.4. Estudio Raman del sulfuro bimetalico $NiMoS_xC_y$	250
VII.4.1.5. Resumen y discusión – sulfuro bimetalico $NiMoS_xC_y$ sintetizado en presencia de CTAB	252
VII.4.2. Evaluación estructural del sulfuro $NiMoS_xC_y$ en función de la temperatura de calcinación	252
VII.4.2.1. XRD y Raman de la fase bimetalica $NiMoS_xC_y$	254
VII.4.2.2. Área SBET de la fase bimetalica $NiMoS_xC_y$	256
VII.4.2.3. Resumen y discusión de la evolución estructural de la fase bimetalica $NiMoS_xC_y$ en función de la temperatura de calcinación	257
VII.4.3. Síntesis del precursor $NiMoO_x$, obtenido por oxidación en aire a alta temperatura del sulfuro bimetalico	258
VII.4.3.1. Análisis XRD del óxido bimetalico	259
VII.4.3.2. Análisis TEM y SEM del óxido bimetalico	260
VII.4.3.3. Análisis Raman e infrarrojo del óxido bimetalico	261
VII.4.3.4. Análisis XPS del óxido bimetalico	262
VII.4.3.5. Resumen y discusión – óxido bimetalico $NiMoO_x$	263
VII.4.4. Síntesis del precursor $CoMoS_xC_y$ en presencia de de CTAB y etilenglicol	264
VII.4.4.1. Análisis XRD del sulfuro $CoMoS_xC_y$	265
VII.4.4.2. Área S_{BET} del sulfuro $CoMoS_xC_y$	267
VII.4.4.3. Análisis TEM y SEM del sulfuro $CoMoS_xC_y$	267
VII.4.4.4. Análisis Raman del sulfuro $CoMoS_xC_y$	268
VII.4.4.5. Resumen y discusión – Síntesis del sulfuro $CoMoS_xC_y$	270
VII.4.5. Síntesis del precursor $CoMoO_x$, obtenido por oxidación en aire a alta temperatura del sulfuro bimetalico	270
VII.4.5.1. Análisis XRD del óxido bimetalico	271
VII.4.5.2. Análisis TEM y SEM del óxido bimetalico	272
VII.4.5.3. Análisis Raman e infrarrojo del óxido bimetalico	273
VII.4.5.4. Análisis XPS del óxido bimetalico	274
VII.4.5.5. Resumen y discusión – óxido bimetalico $CoMoO_x$	276
VII.5. Conclusiones Preliminares	276
VII.6. Referencias Bibliográficas	280

VII. Resultados y Discusión Preliminar

Aunque las fases soportadas de MoS₂ y WS₂ promovidas por la presencia de Co o Ni forman la base para la mayoría de los catalizadores en el proceso de hidrodesulfuración, hay un creciente interés en la comprensión de las propiedades de las otras fases de sulfuros de metales de transición [1, 2]. Los primeros estudios sistemáticos de sulfuros metálicos de transición no soportados (monometálicos) fueron hechos por Pecorado y Chianelli [3], quien encontró que la actividad para la HDS de dibenzotiofeno (DBT) varía sistemáticamente con la naturaleza del metal a través de la serie de transición.

Chianelli *et al.*, desarrollaron un método donde usando halogenuros del metal de transición en fase no acuosa era precipitado en la presencia de sulfuro de litio [9]. Este método proporciona una síntesis uniforme obteniéndose catalizadores que tienen área de superficiales razonables en el intervalo de 40-90 m²/g.

VII.1. Precursores catalíticos no soportados en presencia del polioliol (Sistemas monometálicos y bimetálicos)

A través del método del polioliol, se hicieron ajustes a la propuesta de Chianelli *et al.*, [4] con el fin de sintetizar diversos sulfuros de metales de transición, TMS, con algunas variaciones, ajustándonos al protocolo ya establecido de síntesis en presencia de un glicol, en la que se destacan el uso del solvente orgánico. Por efectos comparativos se mantuvieron las demás variable con mínimos ajustes, tal como la velocidad de adición de los reactantes, temperatura de reacción, protocolo de calcinación, entre otras; en la búsqueda de obtener los sistemas coloidales estabilizados por el polioliol.

Para establecer las mejores condiciones de síntesis, se uso como sustrato modelo el halogenuro de molibdeno, MoCl₅ en presencia del sulfuro de litio haciendo extensibles las condiciones establecidas a los demás precursores metálicos. Para tal efecto, se hizo seguimiento a distintas propiedades físicas y químicas, valiéndonos de algunas técnicas experimentales de caracterización, particularmente tamaño hidrodinámico de partícula, DLS y microscopía de transmisión, TEM.

VII.1.1. Importancia del Solvente

La mayoría de las investigaciones sobre la síntesis de sulfuros metálicos considera los solventes orgánicos como medio de reacción, puesto que en fase acuosa, es probable la hidrólisis de los precursores metálicos y la deshidratación de los hidróxidos para formar óxidos del metal no deseados. El método del poliol establece la necesidad de usar algún glicol. Comparado con los métodos acuosos, los resultados obtenidos a través del método del poliol, en la síntesis de nanopartículas de metales, el glicol absorbido protege la superficie de la nanopartícula, por lo que se minimiza el problema de la oxidación. En general, el uso de un disolvente no acuoso tal como los polioles también reducen aún más el problema de la hidrólisis de partículas metálicas finas que a menudo ocurre en el caso acuoso. Descartamos la posibilidad de usar alcoholes, por la posibilidad de hidrólisis.

En nuestro caso específico, decidimos trabajar con polietilenglicol (PEG), dietilenglicol (DEG) y etilenglicol como solventes para la síntesis del sulfuro de molibdeno (MoS_2). El MoCl_5 y Li_2S son solubles a temperatura ambiente, aun cuando la disolución del precursor de molibdeno es ligeramente exotérmica. Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

Se mezclaron a través de las bombas perfusoras 150 mL de solución 0.0415 molar de MoCl_5 (42 $\mu\text{L}/\text{seg}$) con 50 mL de solución 0.2596 molar de Li_2S (15 $\mu\text{L}/\text{seg}$, exceso del 50%) usando para cada test un solvente a la vez (polietilenglicol, PEG, dietilenglicol, DEG y etilenglicol). Una vez completada la adición, la solución era de color marrón oscuro, bajo fuerte agitación. Esta mezcla fue refluada durante 4h a 160°C ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) a presión atmosférica. La solución resultante a temperatura ambiente es coloidal sin la presencia de precipitados. Para eliminar el solvente fue necesario coagular, de manera controlada a la solución coloidal, con la adición de 0.1 mL de HClO_4 al 12% en peso y agitándolo durante 30 min (1000 rpm/min), se observó la formación de un sólido suspendido (grumos) que fue posible aislar a través de ultra-centrifugación (25.000 rpm/min, 20°C). En un sistema de filtración al vacío con membrana de poliamida Whatman (0.2 $\mu\text{m}/47\text{mm}$ diámetro), el sólido recuperado fue lavado con varias porciones de 100 mL de HAC, al 10% en volumen para eliminar

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

el exceso de sulfuro de litio y luego lavado nuevamente con varias porciones de agua desionizada, hasta que el pH era neutro, para eliminar la presencia de Cl^- y del ácido. El sólido fue secado en estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24h. El sólido seco fue macerado y calcinado nuevamente en un reactor tubular con frita de cuarzo a $450\text{ }^\circ\text{C}$ en corriente de N_2 (50 mL/min), durante 4h, con una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C/min}$, presión de 1 atm. Nuevamente el precursor seco es macerado en un mortero y almacenado seco para su posterior caracterización y uso como precursor catalítico.

Los respectivos coloides formados, una vez refluja las mezclas de reacción, fueron analizados por DLS y TEM, para establecer el tamaño coloidal de los agregados en solución y de partícula respectivamente, formados; además del material seco al terminar la reacción, tal como se muestra en la Figura 5 y 6, respectivamente.

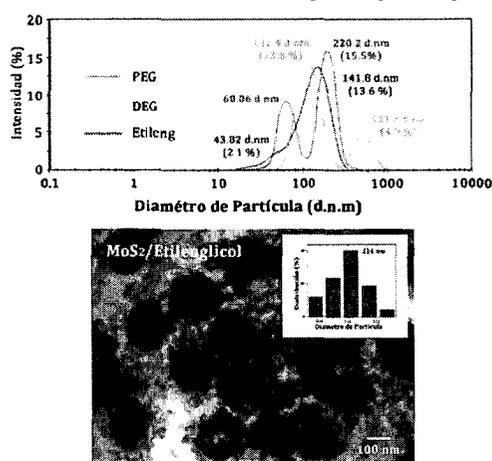


Figura 5. Dependencia del tamaño hidrodinámico y morfología de las partículas del MoS_2 en función del solvente (glicol) usado para la síntesis. (a) Análisis DLS en solución acuosa en presencia del defloculante Triptón al 20% en peso de las soluciones madres que contienen los coloides. (b) Micrografía de la solución coloidal del licor madre y análisis de distribución de tamaño, las partículas de MoS_2 , en presencia del solvente etilenglicol.

La Figura 5 muestra la distribución de tamaños de partícula obtenida a través de la técnica DLS en función de los solventes usados. Este análisis demuestra que el uso de los diversos glicoles como solventes no tiene una influencia marcada en la estabilización de los coloides, de los licores madres, pues no se observa un cambio

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

significativo, en tales distribuciones. En todos los casos se formaron agregados de partículas vesiculares con tamaños en el orden de 200 nm. Un análisis detallado a través de las micrografías TEM confirma lo observado a través de la observación del tamaño hidrodinámico, DLS.

En los materiales calcinados (Figura 6), al igual que los coloides de los licores madres (efecto de estabilización post-síntesis), no se observó una dependencia clara en el tamaño y la morfología final de los agregados formados de MoS₂. Los materiales finales tienen forma de nano-hojuelas (capas superpuestas) con tamaños, en muchos casos, en el orden micrométrico.

Basado en este resultado se tomó etilenglicol como solvente, pues resulta ser más económico que los demás glicoles.

Para todos los sistemas sintetizados se hizo extensible las características de esta síntesis, con algunas variaciones en la concentración de los precursores, debido básicamente a su solubilidad en el solvente etilenglicol, y la velocidad de adición de los precursores, con el objeto de obtener soluciones coloidales estables.

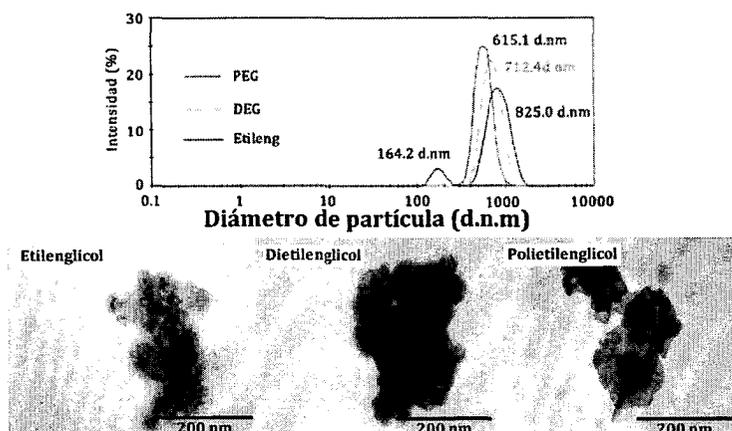


Figura 6. Dependencia del tamaño de partícula del MoS₂ en función del solvente (glicol) usado para la síntesis. Análisis DLS en solución acuosa en presencia del desfloculante Triptón al 20% en peso de las partículas post-calcinación de MoS₂. Micrografías TEM de las partículas de MoS₂, siguiendo el mismo protocolo de calcinación.

VII.1.2. Velocidad de adición de los sustratos.

Para la adición de los sustratos se usaron dos bombas perfusoras, con jeringas de vidrio de 100 mL, con cánulas adosadas de teflón de 1 mm de diámetro y 30 cm de largo. Al final de dichas cánulas se colocaron agujas de acero, para la adición final de los sustratos. Las bombas perfusoras usadas permiten controlar de manera muy precisa la adición de los sustratos a diversas velocidades, que además asegura que el proceso de síntesis de los materiales, sea más reproducible.

Para verificar como cambia el tamaño de los coloides en función de la velocidad de adición, se siguió el mismo procedimiento mostrado en la sección V.2.1.3.1, pero ajustando la velocidad de adición de la solución metálica, básicamente para cinco (5) velocidades tal como se muestra en la Tabla 3. El tamaño de partícula del coloide fue monitoreado a través de DLS (Figura 7).

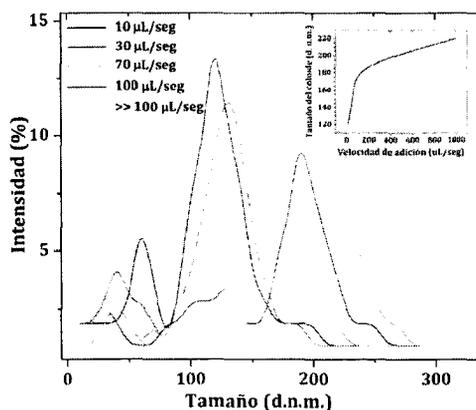


Figura 7. Análisis DLS del tamaño hidrodinámico de los coloides de sulfuro de molibdeno en función de la velocidad de adición de la solución de MoCl_5 /etilenglicol, para una adición constante del sulfuro de Litio (Li_2S) de $40 \mu\text{L}/\text{seg}$. Las soluciones coloidales del sulfuro de molibdeno fueron estabilizadas con 5 gotas del desfloculante Triptón (20% en peso).

La Figura 7, demuestra que para bajas velocidades de adición del sustrato metálico, dentro de un rango de $10\text{-}40 \mu\text{L}/\text{seg}$, es posible formar soluciones coloidales con tamaños menores a 160 d. nm . Dentro de este rango es posible obtener sistemas coloidales monodispersos, que es lo más deseable, pues en gran medida la estabilidad

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

y el tamaño coloidal determinan el tamaño de las nanoestructuras formadas una vez hecho el tratamiento térmico.

Tabla 1. Dependencia del tamaño coloidal de sulfuro de molibdeno con la velocidad de adición del precursor metálico/etilenglicol

Velocidad de Adición de la solución de MoCl ₅ /etilenglicol (μL/seg)	Tamaño hidrodinámico del coloide formado (d. nm)
10	120
30	130
70	160
100	189
120	220

VII.1.3. Temperatura de reacción.

Análogo al análisis mostrado en la sección anterior, siguiendo el procedimiento de la sección V.2.1.3.1., fue posible establecer la dependencia del tamaño coloidal del sulfuro de molibdeno con la temperatura de reacción (temperatura de reflujo), tal como se muestra en la Figura 8.

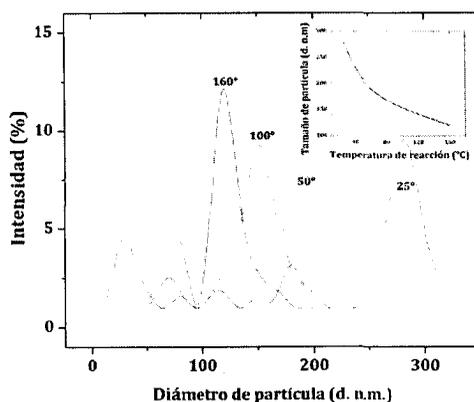


Figura 8. Dependencia del tamaño hidrodinámico del coloide de sulfuro de molibdeno con la temperatura de reacción.

Para temperaturas de reacción por encima de 100°C, se observa una disminución gradual del tamaño hidrodinámico de la partícula, y se obtiene en general, para el sulfuro de molibdeno, un sistema monodisperso. Por otro lado, a

temperaturas mayores la reproducibilidad en cuanto a la carga metálica es mayor, esto último observado a través de ICP.

VII.1.4. Precursor de sulfuro.

Dado que en general, los sulfuros de metales de transición, en particular el MoS_2 , son compuestos laminares conformados por losas "conectadas" por solo interacciones del tipo van der Waals, el MoS_2 puede alojar "intra-laminas" entre sus capas. A pesar de esto, el MoS_2 evita la intercalación directa excepto para el litio. Este elemento favorece la intercalación de diversas especies tales como naftaleno, aminas, polímeros, entre otros.

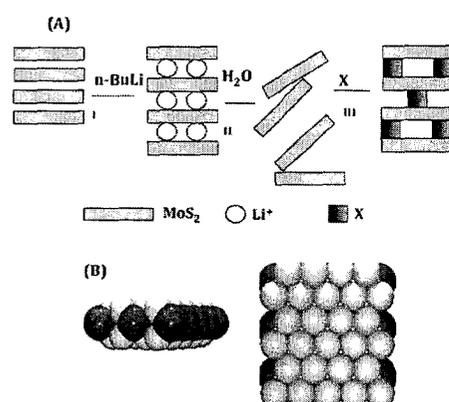


Figura 9. (A) Principio general de la técnica de exfoliación y re-apilamiento. (B) Estructura de una losa de MoS_2 hexagonal perpendicular al plano (100) (izquierda) y perpendicular al plano (001) (derecha). Las bolas grises representan a los átomos de azufre y las blancas a los átomos de molibdeno.

La intercalación química en el MoS_2 ha sido recientemente revisada [5-8]. Este proceso se denomina exfoliación. En general la exfoliación y el esquema de re-apilamiento (Figura 9) implica en primer lugar la interacción del sulfuro del metal con un precursor de litio, que permite la intercalación de litio (probablemente como Li^0), entre la losa de MoS_2 (Figura 9(A)), luego el material intercalado en presencia de un oxidante (alcohol, agua, entre otros), oxida al litio, que genera hidrógeno y permite

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

que las lozas del sulfuro sean exfoliadas, así obtener lozas de sulfuro exfoliadas, generando monocapas del mismo.

En muchos casos, dependiendo del camino de síntesis, suele colocarse reactivos que permiten el re-apilamiento, denominados agentes coagulantes. Este agente básicamente permite mantener las lozas del sulfuro unidas.

El uso del sulfuro de litio como promotor contribuye a la exfoliación durante el proceso de calcinación de manera que la presencia de agentes estabilizadores tales como los surfactantes y co-surfactantes permite la exfoliación de monocapas que favorecen el aumento del área superficial de los materiales sintetizados.

Basado en esta premisa, para efecto de la preparación de los sulfuro establecimos como precursor de sulfuro, al sulfuro de Li, Li_2S .

VII.2. Sulfuros de metales de transición no soportados

Basados en el protocolo de síntesis mostrado en la sección V.2.1.3.1. (Síntesis de sulfuros de metales de transición a través del método del poliol), se sintetizaron sulfuros monometálicos de Re, Au, Ru, Mo, Ni, W, Co y Rh. Para tal efecto se usó etilenglicol como solvente. Todos los sulfuros fueron analizados por diversas técnicas que fueron antes presentadas en la sección VI, con la salvedad de espectroscopia de foto-electrones, XPS, por el riesgo de contaminación de la cámara de alto vacío. Los análisis TG se realizaron a todos los sulfuros excepto a los sulfuros de molibdeno mono y bimetálicos por problemas de sublimación del material a altas temperaturas.

VII.2.1. Sulfuro de Renio

Se mezclaron 60 mL de solución 0.046 molar ($15\mu\text{L}/\text{seg}$) con 60 mL de solución 0.093 molar de Li_2S ($15\mu\text{L}/\text{seg}$, exceso del 50%) usando como solvente etilenglicol. Una vez comenzada la reacción se observó la formación de un coloide de color amarillo, que al final de la reacción se torna marrón oscuro. Después del protocolo de síntesis y calcinación ($450^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{N}_2$) el sulfuro obtenido fue triturado en un mortero y almacenado seco para su posterior caracterización. El rendimiento de la reacción fue de 68.71 %.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

El análisis ICP-OES y AE (CHNS) revelaron que el polvo negro obtenido contiene un 70,51% de Re para el material que fue calcinado a 450°C/4h en corriente de N₂, que difiere ligeramente de la estequiometría esperada (74.38% Re, para ReS₂). Cuando el material fue calcinado a 200°C/4h en corriente de N₂, el análisis ICP mostró una composición menor de Re de 53.02 %, aun más alejada de la estequiometría esperada para los dos probables sulfuros de Renio susceptibles a formarse bajo estas condiciones ReS₂ y Re₂S₇, 74.38% Re y 62.46% de Re, respectivamente.

El análisis TG-DTG para el material calcinado a 200°C (Anexo 1, Cap. VII) muestra cinco (5) pérdidas de masa para un total de 99.32%. La primera pérdida de 8.39%, entre temperatura ambiente y 288.70°C es atribuida a la presencia de agua y etilenglicol absorbidos. La segunda pérdida de 16,54% que ocurre entre 289 y 421°C es atribuida probablemente a la salida de carbono y el agua estructural como consecuencia de la descomposición parcial del etilenglicol remanente. La tercera pérdida de 25.85% que ocurre entre 421 y 582°C es atribuida a la descomposición del Re₂S₇ formado durante la síntesis. La descomposición del Re₂S₇ esta reportada en la literatura que ocurre a 460°C [9]. La cuarta pérdida de 39.65% que ocurre entre 583 y 693°C es atribuida al re-arreglo del remanente estructural del Re₂S₇ a ReS₂ y descomposición del ReS₂ [10]. La quinta pérdida de 4.07% que ocurre entre 693 y 989°C corresponde a la descomposición térmica del restante estructural del ReS₂.

El análisis TG-DTG para el material calcinado a 400°C (Anexo 1, Cap. VII) muestra tres (3) pérdidas de masa para un total de 55.22%. La primera pérdida de 34.20% entre temperatura ambiente y 396°C es atribuida a la presencia de etilenglicol absorbido. La segunda pérdida de 16,95% que ocurre entre 396 y 895°C es atribuida a: (i) la descomposición del Re₂S₇ en una pequeña porción, pues es observable aun, entre 400 y 500 °C, un pequeño hombro atribuible a este efecto y (ii) a la descomposición del ReS₂, que continúa a mas altas temperaturas, correspondiente a pérdidas no observables a temperaturas mayores.

Este análisis de TG-DTA a ambas temperaturas permite explicar las diferencias estequiométricas obtenidas para el material calcinado a 400°C, pues es probable que aun persista una pequeña parte del Re₂S₇ que a esa temperatura no haya sido descompuesta y/o transformada en ReS₂.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

La micrografía TEM y la distribución de tamaño coloidal de sulfuro de renio se muestran en la Figura 10(A). Por la observación del TEM, demuestra que el solvente etilenglicol favorece la formación y estabilización de las nanopartículas de sulfuro de renio. Las partículas de sulfuro tienen forma cercanamente esférica con un diámetro promedio de de 3 nm. En algunos casos se observa la formación de pequeños agregados en el orden de 50 nm. Cuando el material es calcinado (Figura 10(B)) se generan nano-hojuelas que tienen tamaños promedios en el orden de 13 nm, aunque con tendencia a agregarse con tamaños de partículas de unos cientos de nm. Para conocer la composición de las nanopartículas de renio, se realizó análisis de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, EDX (Figura 10(B)). Los resultados indicaron que hay 37.30 mol% de Renio y 62.70 mol% de azufre en las nanopartículas de renio, lo que sugiere una composición cerrada de ReS_2 .

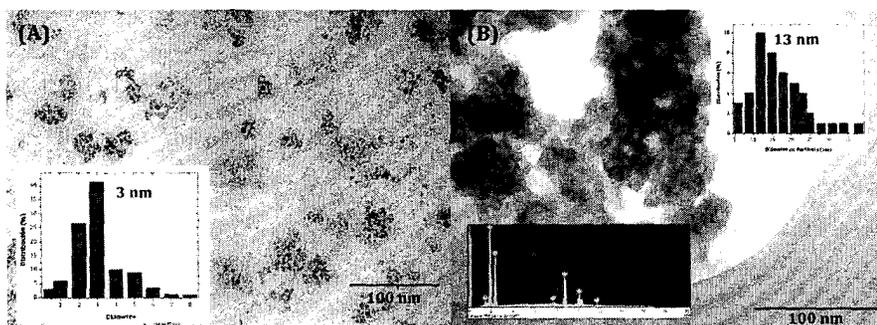


Figura 10. (A) Fotografía TEM e histograma de las nanopartículas coloidales de sulfuro de renio sintetizadas usando etilenglicol como solvente. (B) Nanopartículas en forma de nano-hojuelas sobrepuestas de sulfuro de renio después de la calcinación a 400 °C en corriente de N_2 durante 4h

El patrón de difracción de rayos X de las nanopartículas de sulfuro de renio se muestra en la Figura 11. Se encontró que hay dos “picos” muy ensanchados que son característicos de partículas amorfas nanoestructuradas [11]. El análisis del difractograma sugiere la presencia de los dos sulfuros de renio. Uno es el disulfuro ReS_2 (PDF 01-082-1379) y el otro el heptasulfuro Re_2S_7 (PDF 00-012-0659). Los picos de difracción característicos del ReS_2 son a $2\theta = 11.44, 29.49, 32.53, 37.48, 38.12, 41.04, 44.72, 52.21, 52.59^\circ$, sistema cristalino anórtico, grupo espacial $P-1$ ($a(\text{Å}) = 6.4170, b(\text{Å}) = 6.5100, c(\text{Å}) = 6.4610$ y $\alpha(^\circ)=121.1000, \beta(^\circ)=88.3800, \gamma(^\circ)= 106.4700$);

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Los picos de difracción del Re_2S_7 son a $2\theta = 17.63, 31.67, 35.09, 36.69, 41.71, 48.53, 51.93$ y 54.74° , sistema cristalino tetragonal, grupo espacial E ($a=b(\text{Å}) = 13.70, c(\text{Å}) = 10.24$ y $\alpha=\beta=\alpha(^\circ)=90$). El análisis de XRD en función de la temperatura de calcinación, no muestra cambios importantes en las fases presentes, al igual que el tamaño del cristal (1.63 nm), calculado según la ecuación de Debye-Scherrer (Figura 11). Un análisis DLS demostró que el tamaño hidrodinámico de los coloides era entre 3-7 nm en los licores madres y el material calcinado era de 180 nm.

La micrografía de los polvos frescos (Figura 12) muestra partículas muy amorfas de tamaños muy dispersos. Partículas en el orden de 5-10 μm de longitud y 2-5 μm de ancho, aun cuando se observan partículas de unos cientos de nanómetros hasta unos pocos μm . De acuerdo al análisis SEM la composición no varía sustancialmente para las diversas partículas analizadas.

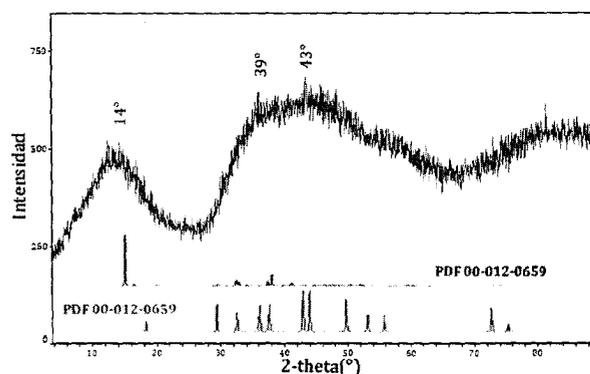


Figura 11. Patrón de difracción del sulfuro de renio del material calcinado a 400°C durante 4h en corriente de N_2 .

El área superficial medida S_{BET} con el método BET sobre los polvos preparados fue de $6.3499 \pm 0.0313 \text{ m}^2/\text{g}$.

A través del método del poliol es posible sintetizar nanopartículas coloidales con diámetros promedios de 3 nm, usando como solvente etilenglicol. En principio se obtienen dos sulfuros ReS_2 y Re_2S_7 . Este último, es transformado en ReS_2 durante el protocolo de calcinación y se obtiene un polvo marrón oscuro con tamaño de partícula

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

en el orden nm y μm , por efecto de la agregación durante el secado y calcinación del material obtenido.

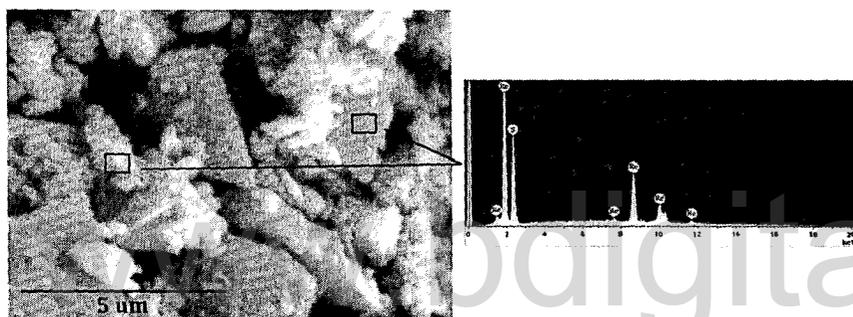


Figura 12. Micrografías SEM de los polvos frescos de ReS_2 calcinados a $400^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{N}_2$

VII.2.2. Sulfuro de Rutenio

Se mezclaron 95 mL de solución 0.05 molar ($15\mu\text{L}/\text{seg}$) con 95 mL de solución 0.152 molar de Li_2S ($15\mu\text{L}/\text{seg}$, exceso del 50%) usando como solvente etilenglicol. Una vez comenzada la reacción se observó la formación de un coloide de color negro. Al final del protocolo de síntesis y calcinación el sulfuro ($400^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{N}_2$) obtenido fue triturado en un mortero y almacenado seco para su posterior caracterización. El rendimiento de la reacción fue de 54.54%.

El análisis ICP-OES no fue posible realizarlo puesto que el material no se disgregó. El análisis AE (CHNS) revelaron que el polvo negro obtenido contiene un 56% de S, para el material que fue calcinado a $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ en corriente de N_2 , que difiere ligeramente de la estequiometría esperada (51.27% de S, para RuS_2). El análisis EDX del material mostró una composición de 65.87 mol% de S y 33.01 mol% de Ru (con una mínima concentración de Cl, 1.13 mol%), lo que sugiere de manera inequívoca una estequiometría ajustada a la formación de RuS_2 .

El análisis TG-DTG para el material calcinado a 400°C (Anexo 2, Cap. VII) muestra (3) pérdidas de masa para un total de 45.71%. La primera pérdida de 10.97%, entre temperatura ambiente y 315.81°C es atribuida a la presencia de etilenglicol y agua absorbidas. La segunda pérdida de 25.91% que ocurre entre 315.81 y 500.56°C es atribuida a la fusión del RuS_2 . La tercera pérdida de 9.53% que ocurre

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

entre 501.58 y 988.84°C es consecuencia de la descomposición de RuS_2 , que prosigue aun a mas altas temperaturas.

La micrografía TEM y la distribución de tamaño coloidal de sulfuro de rutenio se muestran en la Figura 13(A). Tal como se muestra, las partículas de sulfuro tienen forma cercanamente esférica con un tamaño promedio de diámetro de 54 nm. Cuando el material es calcinado (Figura 13(B)) se generan nano-hojuelas que tienen tamaños promedios en el orden de unos cientos de nanómetros (ca. 250 nm).

A partir de la difracción de rayos-X (Anexo 2, Cap. VII) es posible identificar la fase presente del sulfuro. Mucho de los picos de difracción pueden asignarse con la ayuda del PDF 00-019-1107 (Laurite), sistema cristalino cúbico, grupo espacial $Pa-3$ ($a=b=c(\text{Å})=5.6095$ y $\alpha=\beta=\gamma(^{\circ})=90$), confirmando la estequiometría del material como RuS_2 . Los picos de difracción son característicos de un sistema muy cristalino. A través de la ecuación de Debye-Scherrer se encontró que el tamaño de los cristales es 56.08(1.5) nm.

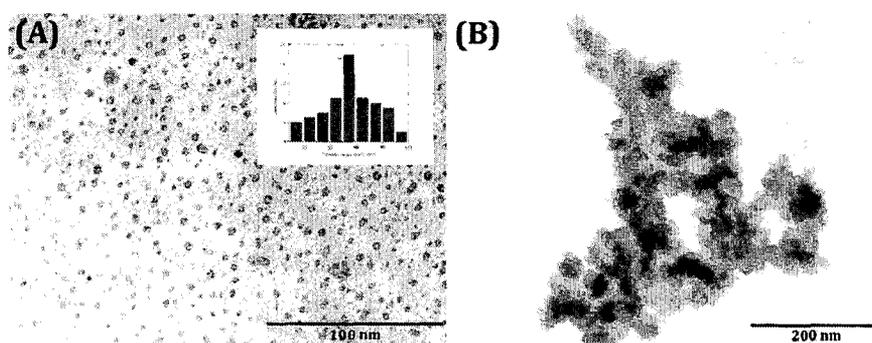


Figura 13. (A) Fotografía TEM e histograma de las nanopartículas coloidales de sulfuro de rutenio sintetizadas usando etilenglicol como solvente. (B) Nanopartículas en forma de nano-hojuelas sobrepuestas de sulfuro de rutenio después de la calcinación a 400 °C en corriente de N_2 durante 4h.

La micrografía de los polvos frescos (Anexo 2, Cap. VII) muestra partículas muy amorfas de tamaños muy dispersos. Partículas en el orden de 1-5 μm de longitud y 1-3 μm de ancho, aun cuando se observan partículas de unos cientos de nanómetros hasta unos pocos μm . De acuerdo al análisis SEM la composición no varía sustancialmente para las diversas partículas analizadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

El área superficial medida S_{BET} sobre los polvos preparados fue de $35.6359 \pm 0.0828 \text{ m}^2/\text{g}$.

VII.2.3. Sulfuro de Rodio

Se mezclaron 60 mL de solución 0.0796 molar ($15 \mu\text{L}/\text{seg}$) de RhCl_3 con 65 mL de solución 0.166 molar de Li_2S ($15 \mu\text{L}/\text{seg}$, exceso del 50%) usando como solvente etilenglicol. Una vez comenzada la reacción se observó la formación de un coloide de color amarillo que rápidamente se tornó de color negro. Al final del protocolo de síntesis y calcinación el sulfuro ($400^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{N}_2$) obtenido fue triturado en un mortero y almacenado seco para su posterior caracterización. El rendimiento de la reacción fue de 96.03%.

El análisis ICP-OES no fue posible realizarlo puesto que el material no se disgregó. El análisis AE (CHNS) revelaron que el polvo negro obtenido contiene un 32.95% de S, para el material que fue calcinado a $450^\circ\text{C}/4\text{h}$ en corriente de N_2 , que difiere ligeramente de la estequiometría esperada (31.85% de S, para Rh_2S_3). El análisis EDX del material mostró una composición de 63.26 mol% de S y 36.74 mol% de Rh (sin la presencia de Cl), lo que sugiere de manera inequívoca una estequiometría ajustada a la formación de Ru_2S_3 (Anexo 3, Cap. VII).

El análisis TG-DTG para el material calcinado a 450°C (Anexo 3, Cap. VII) muestra (3) pérdidas de masa para un total de 29.36%. La primera pérdida de 5.13%, entre temperatura ambiente y 132.25°C es atribuida a la presencia agua absorbida. La segunda pérdida de 19.14% que ocurre entre 132.25 y 344.94°C es atribuida a la pérdida de etilenglicol absorbido. La tercera pérdida de 5.09% que ocurre entre 344.94 y 797.11°C es consecuencia de la descomposición de Rh_2S_3 , que prosigue aun a mas altas temperaturas.

La micrografía TEM y la distribución de tamaño coloidal de sulfuro de rutenio se muestran en la Figura 14. Las partículas de sulfuro tienen forma cercanamente esférica con un tamaño promedio de diámetro de 13 nm. Cuando el material es calcinado (Figura 14(B)) se generan nano-hojuelas que tienen tamaños promedios en el orden de unos cientos de nanómetros ($> 100 \text{ nm}$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

El patrón de difracción de rayos X de las partículas de sulfuro de rodio (Anexo 3, Cap. VII). Los picos de difracción se ajustan al patrón PDF 00-021-1017 (Sulrhodita), sistema cristalino ortorrómbico grupo espacial *Pbcn* ($a(\text{Å})=8.4620$, $b(\text{Å})=5.9850$, $c(\text{Å})=6.1380$ y $\alpha=\beta=\gamma(^{\circ})=90$), confirmando la estequiometría del material como Rh_2S_3 . Los picos de difracción son característicos de un sistema cristalino. A través de la ecuación de Debye-Scherrer se encontró que el tamaño promedio del cristal es de $15.8(0.3)$ nm.

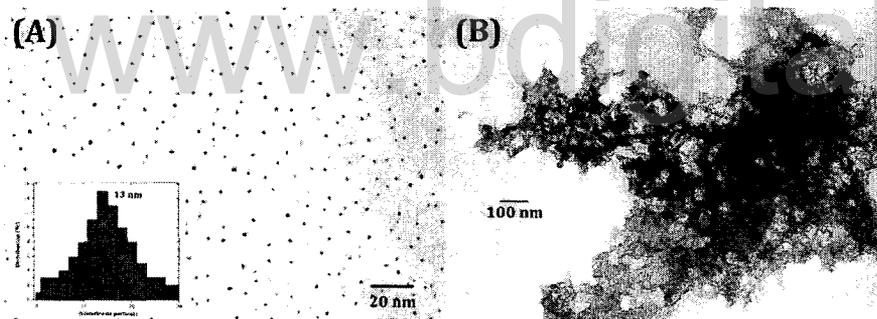


Figura 14. Fotografía TEM e histograma de las nanopartículas coloidales de sulfuro de rodio sintetizadas usando etilenglicol como solvente. Nanopartículas en forma de nano-hojuelas sobrepuestas de sulfuro de rodio después de la calcinación a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ en corriente de N_2 durante 4h.

La micrografía de los polvos frescos (Anexo 3, Cap. VII), muestra partículas muy amorfas de tamaños muy dispersos. Partículas en el orden de varios micrómetros. De acuerdo al análisis SEM la composición no varía sustancialmente para las diversas partículas analizadas.

El área superficial medida S_{BET} con el método BET sobre los polvos preparados fue de $20.9633 \pm 0.0757\text{ m}^2/\text{g}$.

VII.2.4. Sulfuro de Molibdeno

Se mezclaron 150 mL de solución 0.0415 molar ($42\text{ }\mu\text{L}/\text{seg}$) de MoCl_5 con 50 mL de solución 0.2596 molar de Li_2S ($15\text{ }\mu\text{L}/\text{seg}$, exceso del 50%) usando como solvente etilenglicol, tal como se mostró en la sección VII.1.1. Una vez comenzada la reacción se observó la formación de un coloide de color marrón que rápidamente se

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

torno de color negro. Al final del protocolo de síntesis y calcinación el sulfuro (450°C/4h/N₂) obtenido, fue triturado en un mortero y almacenado seco para su posterior caracterización. El rendimiento de la reacción fue de 71.20%.

El análisis ICP-OES y AE (CHNS) revelaron que el polvo negro obtenido contiene un 51.25% de Mo y 46.13% de S, respectivamente (1.98% C, 0.64% H), para el material que fue seco a 100°C/4h, que difiere ligeramente de la estequiometría esperada (59.96% Mo, para MoS₂). El análisis EDX muestra una composición de 6.82 mol% de Mo y 18,18 mol% de S. Este resultado sugiere la presencia de diversas fases de sulfuro de molibdeno (Anexo 4, Cap. VII).

El análisis TG-DTG para el material seco a 110 °C (Anexo 4, Cap. VII), muestra (3) pérdidas de masa para un total de 26.07%. La primera pérdida de 5.93%, entre temperatura ambiente y 362.10°C es atribuida a la presencia etilenglicol absorbido. La segunda pérdida de 6.98% que ocurre entre 363.13 y 440.48°C es atribuida a la descomposición del MoS₃ en pequeños cristales de MoS₂ [11]. La tercera pérdida de 11.69% que ocurre entre 440.48 y 746.13°C es consecuencia de la sublimación del MoS₂. La cuarta pérdida de 1.51% que ocurre entre 746.13 y 1001.62°C es consecuencia de la fusión del metal a altas temperaturas.

La micrografía TEM y la distribución de tamaño coloidal de sulfuro de rutenio se muestran en la sección VII.1.1 (Figura 5), como agregados coloidales vesiculares de hasta 250 nm. La revisión cuidadosa demuestra que dichos materiales son agregados particulados. Estas vesículas son de forma esférica. El material calcinado, tiene forma de hojuelas o capas superpuestas que tienen tamaños en el orden de unos cientos de nanómetros (> 100 nm) (Figura 6).

Para el patrón de XRD de las partículas de sulfuro de molibdeno (Anexo 4, Cap. VII), los picos de difracción se ajustan al patrón PDF 00-017-0744 (molibdenita), cuyo sistema cristalino es romboedral, grupo espacial $R3m$ ($a=b(\text{Å})=3.16$, $c(\text{Å})=18.33$ y $\alpha = \beta$ (°) = 90°, γ (°) = 120 que sugiere una estequiometría del material de MoS₂ para el producto calcinado. Los picos de difracción son característicos de un sistema de baja cristalinidad. A través de la ecuación de Debye-Scherrer se encontró que el tamaño de los cristales está en el orden de los 4.0(0.1) nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

La micrografía de los polvos frescos (Anexo 4, Cap. VII) muestra partículas muy amorfas de tamaños muy dispersos. Partículas en el orden de varios micrómetros de longitud. De acuerdo al análisis SEM la composición no varía sustancialmente para las diversas partículas analizadas, y sugiere una estequiometría de MoS_2 .

El área superficial medida S_{BET} sobre los polvos frescos preparados fue de $82.95 \pm 0.79 \text{ m}^2/\text{g}$.

VII.2.5. Sulfuro de oro

Se mezclaron 50 mL de solución 0.086 molar (50 $\mu\text{L}/\text{seg}$) de AuCl con 50 mL de solución 0.126 molar de Li_2S (15 $\mu\text{L}/\text{seg}$, exceso del 50%) usando como solvente etilenglicol. Una vez comenzada la reacción se observó la formación de un coloide de color marrón claro que rápidamente se tornó de marrón oscuro (no se observó la formación de oro metálico). Al final del protocolo de síntesis y calcinación el sulfuro ($180^\circ\text{C}/3\frac{1}{2}\text{h}/\text{N}_2$) obtenido, fue triturado en un mortero y almacenado seco para su posterior caracterización. El rendimiento de la reacción fue de 23.21%.

El análisis ICP-OES y AE (CHNS) revelaron que el polvo marrón-negro obtenido contiene un 83,34 % de Au para el material que fue calcinado a $180^\circ\text{C}/3\frac{1}{2}\text{h}$ en corriente de N_2 , y 16.66 % de S. Los análisis de ICP y AE (CHNS) sugieren la posibilidad de haber formado una mezcla de $\text{Au}_2\text{S}/\text{Au}_3\text{S}$. El análisis EDX muestra una composición variable de: región (a) 92.96 mol% de Au y 7,04 mol% de S región (b) 90.49 mol% de Au y 9.51% de S. Este resultado sugiere la presencia de diversas fases de sulfuro de oro (Anexo 5, Cap. VII). En algunos casos se observó aumento de la relación atómica en términos de Au, quizás como consecuencia de la reducción del material, que sugiere la posibilidad de formación Au° .

El análisis TG-DTG para el material seco a 110°C (Anexo 5, Cap. VII) muestra (3) pérdidas de masa para un total de 18.41%. La primera pérdida de 2.53%, entre temperatura ambiente y 226.86°C es atribuida a la presencia solvente y a la descomposición de Au_2S_3 formado durante la reacción. La segunda pérdida de 13.75% que ocurre entre 226.86 y 370.17°C es atribuida a la descomposición del Au_2S . La

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

tercera pérdida de 2.14% que ocurre entre 371.20 y 1003.13°C es consecuencia de la fusión de Au metálico a altas temperaturas.

La micrografía TEM y la distribución de tamaño de sulfuro de oro se muestran en la Figura 15. La micrografía 15(A) muestra el sulfuro coloidal con tamaño de partícula promedio cerca de 4 nm, cercanamente esféricas y un sistema muy monodisperso. El material calcinado (Figura 15(B)) presenta forma de nano-hojuelas con un tamaño promedio de cerca de 40 nm, siendo este mucho más polidisperso.

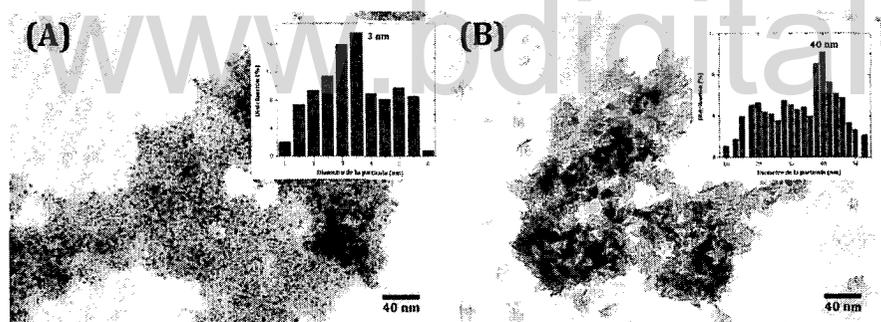


Figura 15. (A) Fotografía TEM e histograma de las nanopartículas coloidales de sulfuro de oro sintetizadas usando etilenglicol como solvente. (B) Nanopartículas en forma de nano-hojuelas sobrepuestas de sulfuro de oro después de la calcinación a 200 °C en corriente de N₂ durante 3½h.

El patrón de XRD (Figura 16) del sulfuro de oro calcinado a 200°C en corriente de N₂ durante 3½h, muestra una mezcla de sulfuro de oro (Au₂S) con nanopartículas de Au. Estas dos fases son susceptibles a la temperatura de calcinación. Esto explica las variaciones observadas en el análisis ICP y TG (Anexo 5, Cap. VII). Los picos de difracción del sistema Au₂S son ensanchados y de baja cristalinidad y las nanopartículas de Au son fases muy cristalinas. A través de la ecuación de Debye-Scherrer se encontró que el tamaño promedio de los cristales de Au₂S y Au están en el orden de los 32.2(1.7) nm para una temperatura de calcinación de 200°C.

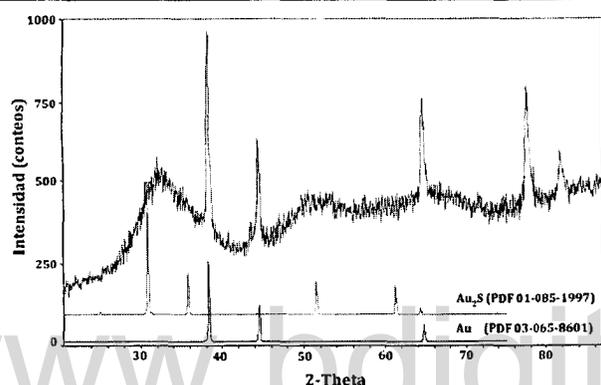


Figura 16. Difracción de rayos X, junto con los patrones PDF de Au_2S y Au, 01-085-1997 y 03-065-860, respectivamente.

La micrografía de los polvos frescos (Anexo 5, Cap. VII), muestra partículas muy amorfas de tamaños variables. Partículas en el orden de varios micrómetros. De acuerdo al análisis SEM la composición no varía sustancialmente para las diversas partículas analizadas, y sugiere una estequiometría de Au_2S .

El área S_{BET} de los polvos preparados fue de $6.0721 \pm 0.0119 \text{ m}^2/\text{g}$. La presencia de nanopartículas de Au fue caracterizada por otras técnicas, tal como se muestra en la siguiente sección, pero fue necesario establecer la temperatura de calcinación.

VII.2.5.1. Caracterización de Nanopartículas y Sulfuros de Au

La Figura 17(A), muestra un análisis UV/visible tomado después de mezclar las soluciones antes mencionadas de Li_2S con AuCl en etilenglicol como solvente, luego de 30 min de reacción. Se observaron dos bandas ensanchadas de absorción, consecuencia del efecto plasmón, a 520 y 800 nm correspondientes a nanopartículas de Au (cerca de 4 nm en diámetro) y el último pico atribuido a nanopartículas de Au recubiertas con Au_2S (cerca de 40 nm de diámetro), respectivamente. Las nanopartículas formadas descomponen lentamente (varias semanas) a nanopartículas de Au en atmósfera de aire en las condiciones de luz del laboratorio. Sin embargo, si las partículas son almacenadas en un lugar oscuro bajo atmósfera de N_2 son estables

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

por varios meses. Presumimos que la adsorción de CO₂ del aire baja el pH e induce la reacción mostrada adelante:



El análisis XRD mostrado en la Figura 17(B) sugiere la presencia de dos fases: nano-Au y nano-Au₂S y/o la presencia de un sistema core@shell. Un análisis XRD a temperatura variable (Figura 17(B)) demuestra cómo puede controlarse la formación de la nanopartícula core@shell de Au₂S@Au por reducción pirolítica durante el protocolo de calcinación. El análisis del tamaño del cristal a través de la ecuación de Debye-Scherrer demuestra cómo cambia este en función de la temperatura: desde cerca de 1 nm (material seco a 100°C) hasta 32.2 nm (material calcinado a 200°C), como consecuencia de la agregación y sinterización que ocurre durante el proceso de calcinación.

El análisis UV/visible (Figura 17(A)) indica que ambas fases son formadas durante el proceso de síntesis, pero es posible controlar la abundancia de una fase en función de la temperatura de calcinación (por debajo de la temperatura de descomposición de las mismas < 230°C, según análisis TG) (Anexo 5, Cap. VII).

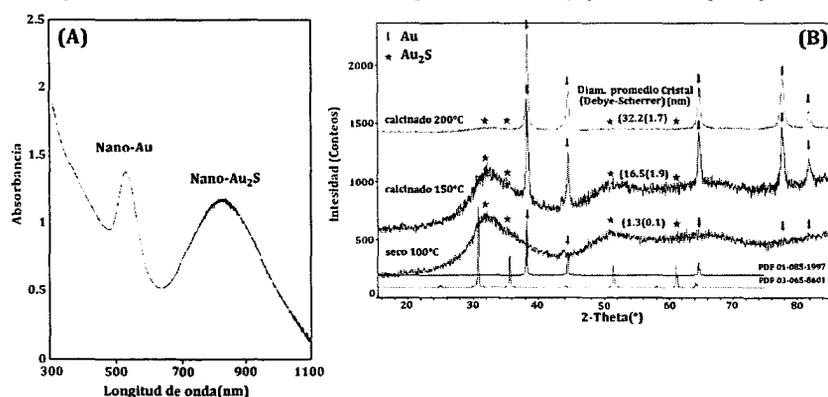


Figura 17. (A) Espectro UV/Visible 30 min después de mezclar la solución en etilenglicol de Li₂S y AuCl. (B) Análisis XRD en función de la temperatura de calcinación del sulfuro obtenido, en corriente de N₂ durante 3½h.

A temperaturas mayores de calcinación (Figura 17(B)) se observa una disminución de la fase del sulfuro metálico, basado en la disminución de intensidades

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

del difractograma. Aun a 200°C persiste una concentración considerable, pues es observada a través de AE (CHNS) y análisis EDX, correspondiente a una estequiometría cercana a Au_2S . Esta evidencia sugiere efectivamente la presencia de un sistema core@shell que puede ser observada través de un análisis HRTEM.

La Figura 18(A) muestra nanopartículas con un tamaño promedio de 3.5 nm, con una desviación estándar 0.3 nm, respectivamente. La micrografía de HRTEM en la Figura 18(A) muestra que las partículas son cristales regulares con estructuras cristalinas perfectamente definidas con un núcleo de Au confirmado por el difractograma digital mostrado en la parte inferior derecha de la Figura 18(B). Las partículas de Au cristalizan en un sistema cúbico $Fm-3m$ con un parámetro de celda de 4.072(22) (PDF 03-065-8601).

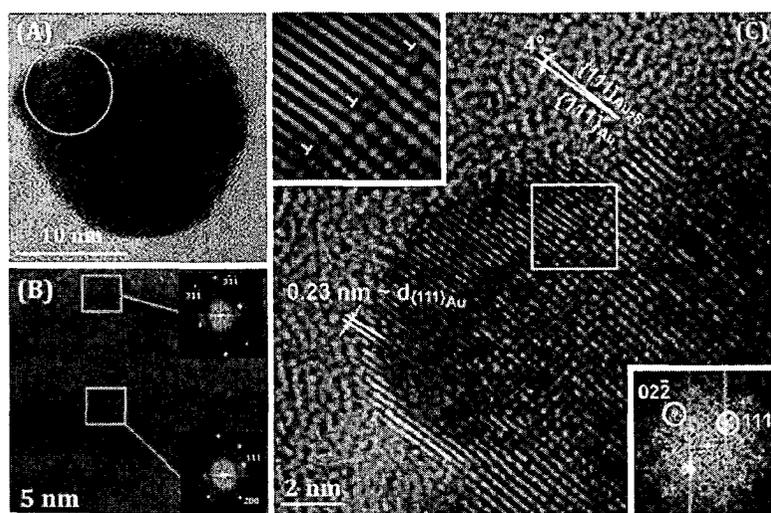


Figura 18. (A) HRTEM mostrando la morfología típica de las partículas de core@shell $\text{Au}_2\text{S}@Au$ sintetizado por la mezcla de AuCl y Li_2S en presencia de etilenglicol como solvente, en la ausencia de surfactantes. (B) HRTEM de nanopartícula $\text{Au}_2\text{S}@Au$, incluyendo difractograma digital de la fase sulfurada y de la fase metálica, en el recuadro superior e inferior respectivamente. (C) Micrografía HRTEM ilustrando el crecimiento epitaxial de la cobertura de Au_2S sobre la nanopartícula de Au. La dislocación de la red es presentada en el recuadro superior izquierdo, y la desviación epitaxial es de 4° para este ejemplo en particular

El sistema de cobertura de la nanopartícula está formado por Au_2S y cristaliza en un sistema cúbico $Pn3m$ con un parámetro de celda de 5.02057(80) (PDF 01-085-

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

1997). También se puede observar la presencia de una red de dislocalización perpendicular al plano de interface entre el núcleo y la concha (sistema core@shell). Aparentemente el material más blando, el oro en este sistema, favorece la creación de dislocaciones para que coincida con el desajuste reticular entre los dos materiales en lugar de deformar elásticamente. La variación de red $\Delta a/a$ tiene un valor de desajuste reticular de alrededor de 18%, y está de acuerdo con la presencia de una dislocación para cada cinco o seis planos reticulares como puede verse en la Figura 18(C).

VII.2.6. Sulfuro de Cobalto

Se mezclaron 50 mL de solución 0.219 molar (50 $\mu\text{L}/\text{seg}$) de CoCl_2 con 75 mL de solución 0.152 molar de Li_2S (20 $\mu\text{L}/\text{seg}$, exceso del 50%) usando como solvente etilenglicol. Una vez comenzada la reacción se observó la formación de un coloide de color negro. Al final del protocolo de síntesis y calcinación el sulfuro ($450^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{N}_2$) obtenido, fue triturado en un mortero y almacenado seco para su posterior caracterización. El rendimiento de la reacción fue de 10.20%.

El análisis ICP-OES y AE (CHNS) revelaron que el polvo negro obtenido contiene un 57.50 % de Co para el material que fue calcinado a $450^\circ\text{C}/4\text{h}$ en corriente de N_2 , y 42.50 % de S, con una mínima presencia de carbono e hidrógeno. Los análisis de ICP y AE (CHNS) sugieren la posibilidad de haber formado un compuesto de fórmula empírica Co_3S_4 . El análisis EDX muestra una composición en peso de 41.75% de S y 58,25% de Co y, un porcentaje atómico de 56.84 mol% de S y 43,16 mol% de Co. Este resultado sugiere de manera inequívoca que el compuesto obtenido fue de estequiometría Co_2S_4 (Anexo 6, Cap. VII).

El análisis TG-DTG para el material seco a 100°C (Anexo 6, Cap. VII) muestra (4) pérdidas de masa para un total de 71.86% y una ganancia de 5.76%. La primeras dos pérdidas de cerca del 20%, entre temperatura ambiente y 229.83°C es atribuida a la presencia del agua y el solvente etilenglicol, estos dos aparecen como pequeños picos ensanchados de baja intensidad. Entre 229.83 y 364.44°C ocurre una pérdida de masa de 8.65% de la fase orgánica presente (contenido de carbón) en la matriz de sulfuro. Este valor coincide con lo observado en el análisis EA (CHNS). En la etapa 4 se

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

observa una ganancia de masa, que ocurre entre 364 y 758 °C, probablemente como consecuencia de la pirólisis con la fase orgánica presente, de estequiometría desconocida. La cuarta pérdida de 43.28% corresponde a la reducción de sulfuro, correspondiendo con mucha precisión al contenido observado a través del análisis AE.

La micrografía TEM y la distribución de tamaño de sulfuro de cobalto se muestran en la Figura 19. La micrografía 19(A) muestra el sulfuro coloidal con tamaño de partícula promedio cerca de 2 nm, cercanamente esféricas y un sistema muy monodisperso. El material calcinado (Figura 19(B)) muestra el sulfuro de cobalto una vez calcinado, este tiene forma de nano-hojuelas con un tamaño promedio de cerca de 34 nm, siendo este mucho más polidisperso, que el material coloidal. El análisis SEM del material calcinado (Anexo 6, Cap. VII), y se evidencia la formación de partículas en escala micrométrica consecuencia de la agregación durante el protocolo de calcinación, con la presencia de pequeñas partículas muy fracturadas (en escala nanométrica).

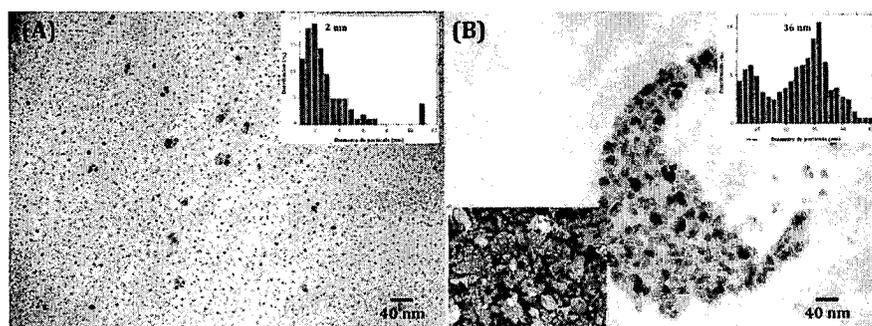


Figura 19. (A) Fotografía TEM e histograma de las nanopartículas coloidales de sulfuro de cobalto sintetizadas usando etilenglicol como solvente. (B) Nanopartículas en forma de nano-hojuelas sobrepuestas de sulfuro de cobalto después de la calcinación a 450 °C en corriente de N_2 durante 4h.

El patrón de XRD (Figura 20) del sulfuro de cobalto calcinado a 450°C en corriente de N_2 durante 4h, muestra dos fases con una mezcla de sulfuros de Cobalto, CoS y Co_3S_4 , que se ajusta a los patrones PDF 00-001-1279 y PDF 00-042-1448, respectivamente. La fase del CoS es más cristalina, cuyo plano más significativo es el (102). El tamaño promedio del cristal obtenido por la ecuación de Debye-Scherrer es

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

de 22.8(0.4) nm. La fase de Co_3S_4 es pobremente cristalina, cuyo plano más significativo es el (220).

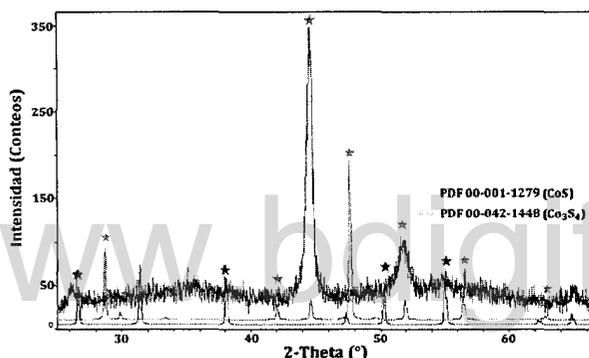


Figura 20. Difracción de rayos X del sulfuro de cobalto obtenido, una vez calcinado el material a 450°C/4h/N₂.

El área superficial S_{BET} sobre los polvos preparados calcinados fue de 12.0502 ± 0.0548 m²/g.

VII.2.7. Sulfuro de Níquel

Se mezclaron 50 mL de solución 0.220 molar (50 µL/seg) de NiCl_2 con 50 mL de solución 0.329 molar de Li_2S (15 µL/seg, exceso del 50%) usando como solvente etilenglicol. Una vez comenzada la reacción se observó la formación de un coloide de color negro. Al final del protocolo de síntesis y calcinación el sulfuro (450°C/4h/N₂) obtenido, fue triturado en un mortero de ágata y almacenado seco para su posterior caracterización. El rendimiento de la reacción fue de 81.45%.

El análisis ICP-OES y AE (CHNS) revelaron que el polvo negro obtenido contiene un 64.67 % de Ni para el material que fue calcinado a 450°C/4h en corriente de N₂, y 36.26 % de S, con una mínima presencia de carbono e hidrógeno (<0.05%). Los análisis de ICP y AE (CHNS) sugieren la posibilidad de haber formado un compuesto de fórmula empírica NiS. El análisis EDX muestra una composición en peso de 32.11% de S y 67,89% de Ni y un porcentaje atómico de 46.41 mol% de S y 53.59 mol% de Ni. Este resultado sugiere de manera inequívoca que el compuesto obtenido fue de estequiometría NiS (Anexo 7, Cap. VII).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

El análisis TG-DTG para el material seco a 110 °C (Anexo 7, Cap. VII) muestra (6) pérdidas de masa para un total de 49.31%. La primeras dos pérdidas de cerca del 10%, entre temperatura ambiente y 259.51°C es atribuida a la presencia del agua y el solvente etilenglicol, estos dos aparecen como pequeños picos ensanchados de baja intensidad. Entre 259.51 y 400.86°C ocurre una pérdida de masa de 5.65% de la fase orgánica presente (contenido de carbón) en la matriz de sulfuro. En la etapa 4 se observa una pérdida de 4.93% que es consecuencia de la descomposición del sulfuro meta-estable Ni_3S_4 a NiS_2 , que ocurre entre 400.86 y 556.60 °C. La cuarta pérdida de 16.89% corresponde a la fusión del Ni_3S_4 (mp. 787°C), que ocurre a menos temperatura a la esperada (690°C) propiedad característica de los materiales nanoestructurados con respecto a los materiales en bulk. Por último se observa una pérdida de 6.87%, que corresponde a la fusión del NiS (mp. 976°C), presente en el precipitado seco. Al igual que el sistema anterior, ocurre a menos temperatura por sus características estructurales (860°C) (Anexo 7, Cap. VII).

El Análisis TG-DTG evidencia la presencia de diversas fases: Ni_3S_4 , NiS , Ni_3S_2 y NiS_2 , este último formado durante el proceso de calcinación por efecto de la descomposición.

El análisis XRD (Figura 21) del sólido calcinado a 450°C en corriente de N_2 durante 4h, muestra cuatro fases que se ajustan al difractograma obtenido experimentalmente. La fase que se tiene en mayor concentración es $\text{NiS}_{1.19}$ (PDF 00-002-1277) cuyo plano más significativo es (102) (tamaño de cristal 40.5(0.4) nm), con un sistema cristalino hexagonal. Además está presente un polimorfo del NiS (PDF 00-012-0041) (Millerita) cuyo sistema cristalino es romboedral con grupo espacial $R3m$. Otras fases están presentes en mucho menor proporción: NiS_2 (PDF 00-011-0099) (sistema cúbico, grupo espacial $Pa-3$) y Ni_3S_4 (PDF 00-014-0357). Las fases obtenidas a través del análisis de XRD se ajustan con bastante precisión a lo sugerido por el análisis de TG-DTG.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

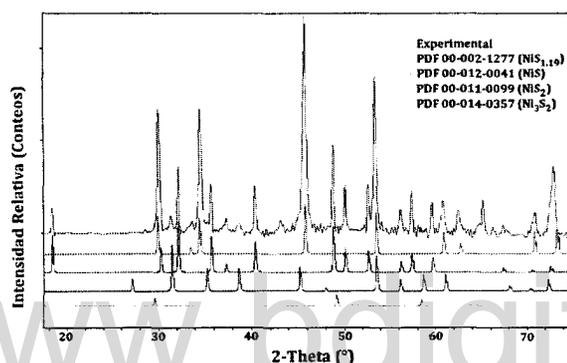


Figura 21. XRD de los polvos frescos de la síntesis del sulfuro de níquel calcinado a 450°C en corriente de N₂, durante 4h.

La micrografía TEM y la distribución de tamaño de sulfuro de níquel se muestran en la Figura 22. La micrografía 22(A) muestra el sulfuro coloidal con tamaño de partícula promedio cerca de 2 nm, cercanamente esféricas. El material calcinado (Figura 22(B)) muestra el sulfuro de níquel una vez calcinado, en forma de nano-hojuelas con un tamaño promedio de cerca de 31 nm, este mucho más polidisperso, que el material coloidal. El análisis SEM del material calcinado (Anexo 7, Cap. VII), evidencia la formación de partículas en escala micrométrica consecuencia de la agregación durante el protocolo de calcinación, pero con la presencia de pequeñas partículas muy fracturadas (en la escala nanométrica).

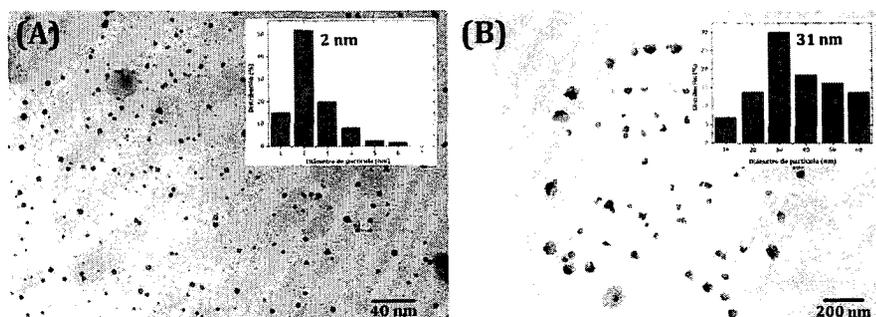


Figura 22. (A) Fotografía TEM e histograma de las nanopartículas coloidales de sulfuro de níquel sintetizadas usando etilenglicol como solvente. (B) Nanopartículas en forma de nano-hojuelas sobrepuestas de sulfuro de níquel después de la calcinación a 450 °C en corriente de N₂ durante 4h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

El área superficial medida S_{BET} sobre los polvos preparados calcinados fue de $17.0863 \pm 0.0242 \text{ m}^2/\text{g}$.

VII.2.8. Sulfuro de Tungsteno

Se mezclaron 50 mL de solución 0.080 molar (50 $\mu\text{L}/\text{seg}$) de WCl_4 con 50 mL de solución 0.248 molar de Li_2S (15 $\mu\text{L}/\text{seg}$, exceso del 50%) usando como solvente etilenglicol. Al principio de la reacción, una vez mezclados los sustratos la solución era de color amarillo y posteriormente se tornó marrón y por último la solución era de color negro. Al final del protocolo de síntesis y calcinación el sulfuro (450°C/4h/ N_2) obtenido, fue triturado en un mortero de ágata y almacenado seco para su posterior caracterización. El rendimiento de la reacción fue de 42.40%.

El análisis ICP-OES y AE (CHNS) revelaron que el polvo negro obtenido contiene un 71.10 % de W para el material que fue calcinado a 450°C/4h en corriente de N_2 , y 26.90 % de S, con una mínima presencia de carbono e hidrógeno (ca. 2%). Los análisis de ICP y AE (CHNS) sugieren la posibilidad de haber formado un compuesto de fórmula empírica WS_2 . El análisis EDX (Anexo 8, Cap. VII) muestra una composición en peso de 47.04% de S y 52,21% de W y, un porcentaje atómico de 48.04 mol% de S y 56.21 mol% de W. Este resultado sugiere la presencia de diversas fases con estequiometrias variables.

El análisis TG-DTG para el material seco a 110 °C (Anexo 8, Cap. VII) muestra (4) pérdidas de masa para un total de 34.70%. Las primeras dos pérdidas de cerca del 10%, entre temperatura ambiente y 281.48°C es atribuida a la presencia de humedad y etilenglicol, estos dos aparecen como pequeños picos: el primero de mayor intensidad correspondiente a la pérdida de agua (ligeramente por encima de 100°C) y el segundo como un pequeño hombro (ca. 250°C). Entre 281.48 y 381.75°C (3) se observa una pérdida de 6.36 % de masa, que corresponde a la descomposición de la fase orgánica presente (contenido de carbón) en la matriz de sulfuro. Las pérdidas a mayores temperaturas corresponden a la descomposición del sulfuro.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

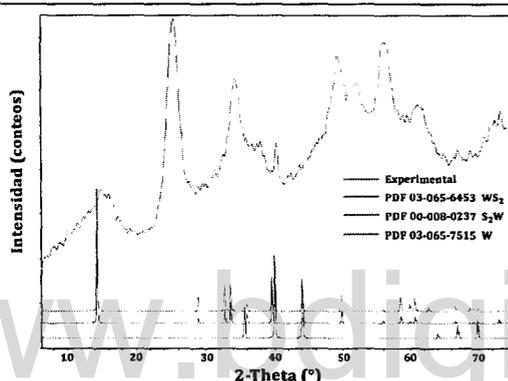


Figura 23. XRD de los polvos frescos de la síntesis del sulfuro de tungsteno calcinado a 450°C en corriente de N₂, durante 4h.

El análisis XRD del sólido calcinado a 450°C en corriente de N₂ durante 4h (Figura 23), muestra tres fases que se ajustan al difractograma obtenido experimentalmente. La fase que se tiene en mayor concentración relativa es W (PDF 03-065-6453) cuyo plano más significativo es (110) (tamaño promedio del cristal 37(1) nm), es un sistema cristalino cúbico, grupo espacial $Pm-3n$, a (Å) = 5.04. La otra fase con una concentración relativamente grande es WS₂ (PDF 00-008-0237) donde el plano más significativo es el (002), en un sistema hexagonal, grupo espacial $P63/mmc$, $a = b$ (Å) = 3.1540 y c (Å) = 12.3620. Las diferencias en la estequiometría obtenidas son relativas a la concentración de tungsteno metálico en el sólido, aun cuando prevalece la estequiometría del material calcinado como WS₂.

La micrografía TEM y la distribución de tamaño de sulfuro de níquel se muestran en la Figura 24. La micrografía 24(A) muestra un sulfuro coloidal polidisperso de tungsteno con tamaño de partícula promedio entre 4 - 8 nm, cercanamente esféricas. El material calcinado (Figura 24(B)) muestra el sulfuro de tungsteno una vez calcinado, en forma de nano-hojuelas sobrepuestas con un tamaño promedio de cerca de 60 nm. En el recuadro inferior izquierdo de la Figura 24(B) muestra una micrografía SEM del material calcinado, y evidencia un material muy fracturado, con granos muy pequeños y sin cavidades.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

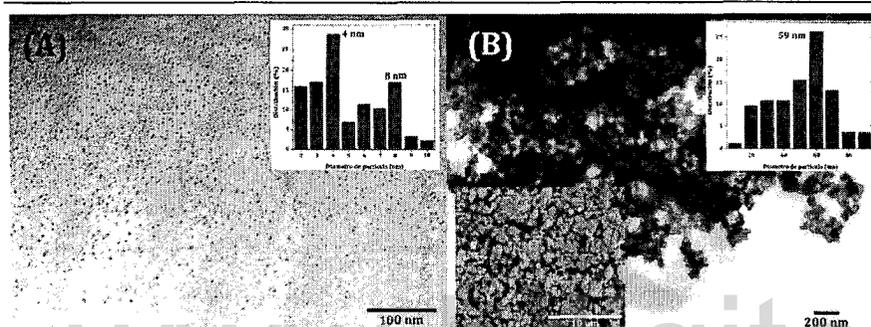


Figura 24. (A) Fotografía TEM e histograma de las nanopartículas coloidales de sulfuro de tungsteno sintetizadas usando etilenglicol como solvente. (B) Nanopartículas en forma de nano-hojuelas sobrepuestas de sulfuro de tungsteno después de la calcinación a 450 °C en corriente de N₂ durante 4h. Micrografías SEM del material calcinado (recuadro inferior izquierdo).

El área superficial medida S_{BET} sobre los polvos preparados calcinados fue de $54.8249 \pm 0.1959 \text{ m}^2/\text{g}$.

VII.2.9. Sulfuro bimetálico de Níquel-Molibdeno, NiMoS_x

Los catalizadores basados en molibdeno, han sido usados extensivamente para la hidrodesulfuración en el proceso de refinamiento de petróleo durante muchos años. En las últimas décadas se ha incrementado la atención en mejorar la actividad catalítica de estos catalizadores hacia la desulfuración profunda. El incremento en la actividad para HDS con la adición de Co y Ni dentro del catalizador de Mo ha atraído mucho la atención en los estudios de HDS. El efecto sinérgico de la promoción de en la actividad de los sulfuros de molibdeno ha sido reportado en la literatura [12]. El efecto de promoción que ocurre sobre la actividad del catalizador del sulfuro de Mo ha sido atribuido a la cantidad de átomos promotores que pueden ser acomodados sobre los bordes de las capas de MoS₂ y también a la transferencia electrónica que el átomo promotor induce sobre los átomos de Mo localizados en estos sitios. La concentración de los promotores ha sido ampliamente estudiada, y se observó que la relación en masa Ni/Mo, donde se obtiene los mejores efectos sinérgicos es variable, cercana a una relación en masa de 0.48. Es por ello, que para efectos de esta Tesis Doctoral, se

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

estudio, el efecto de la relación óptima para Ni/Mo, haciéndola extensible al sulfuro bimetálico. Se predeterminó, para efecto de optimización de síntesis, de los sulfuros bimetálicos, una relación en masa de 0.48.

Se mezclaron 150 mL de una solución 0.0536 molar de NiCl_2 y 0.0820 molar de MoCl_2 (75 $\mu\text{L}/\text{seg}$) (relación en peso Ni/Mo = 0.48) con 50 mL de solución 0.70 molar de Li_2S (20 $\mu\text{L}/\text{seg}$, exceso del 50%), usando como solvente etilenglicol. Inmediatamente mezcladas las soluciones se formó una suspensión de color negro, que se mantuvo a lo largo de toda la reacción. Al final del protocolo de síntesis y calcinación el sulfuro ($450^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{N}_2$) obtenido, fue triturado y almacenado seco para su posterior caracterización. El rendimiento de la reacción fue de 76.90%.

El análisis ICP-OES y AE (CHNS) revelaron que el polvo negro obtenido contiene un 37.48% de Mo, 13.86% de Ni, para el material que fue calcinado a $450^\circ\text{C}/4\text{h}$ en corriente de N_2 , y 48.12% de S, con una mínima presencia de carbono e hidrógeno (ca. 0.05%). La relación en peso experimental de Ni/Mo es de 0.37. Los análisis de ICP y AE (CHNS) sugieren la posibilidad de haber formado un compuesto de fórmula empírica $\text{NiMo}_{1.65}\text{S}_{6.35}$. El análisis EDX (Figura 34, recuadro superior derecho) muestra una composición en peso de 44.08% de S, 14,12% de Ni y 41.80% de Mo, un porcentaje atómico de 67.03 mol% de S, 11.73 mol% de Ni y 21.24 mol% de Mo. El análisis SEM-EDX sugiere una relación Ni/Mo 0.34 y una estequiometría $\text{NiMo}_{1.81}\text{S}_{5.71}$. Este resultado apunta a la presencia de diversas fases con estequiometrías variables del compuesto bimetálico NiMoS_x formado.

El análisis TG-DTG para el material seco a 110°C (Anexo 8, Cap. VII) muestra (4) pérdidas de masa para un total de 8.04%. La primera pérdida de cerca del 2%, entre temperatura ambiente y 190.91°C es atribuida a la presencia de humedad y etilenglicol, esta aparece como un pequeño pico ensanchado. Entre 190.91 y 397.26°C (2) se observa una pérdida de 2.28% de masa, que corresponde a la descomposición de la fase orgánica presente (contenido de carbón) en la matriz de sulfuro. La tercera pérdida de 2.08% que ocurre entre 397.26 y 463.07°C es atribuida a la descomposición del MoS_3 en pequeños cristales de MoS_2 [11]. La cuarta pérdida corresponde a la sublimación parcial del Mo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

El análisis XRD del sólido calcinado a 450°C en corriente de N₂ durante 4h (Figura 25), muestra básicamente tres fases que se ajustan al difractograma obtenido experimentalmente. La fase que se tiene en mayor concentración relativa es NiMo₂S₄ (PDF 00-021-1273) cuyos planos más significativo son (102), 13.99°, (131) 40.58° y (502) 58.88°. Un análisis minucioso demuestra que el material puede ser indexado a fases diversas de NiMoS_x con variadas estequiometrias tales como Mo₆Ni_{1.38}S₈ (PDF 00-030-0847), Mo₃Ni_{0.7}S₄ (PDF 01-071-0011), Mo₃NiS₄ (PDF 01-088-1802) y Mo₆Ni_{1.38}S₈ (PDF 03-065-3682); todos con un sistema cristalino romboedral y grupo espacial *R-3* (tamaño promedio del cristal 13(1) nm). Además, es posible indexar NiS_{1.19} (PDF 00-002-1279) y MoS₂ (PDF 00-009-0312), tal como se muestra en la Figura. Este análisis demuestra además que el sulfuro obtenido es de baja cristalinidad. Los picos debido al sulfuro de níquel fueron menos significativos en el patrón de XRD, lo que indica que el níquel fue altamente dispersado sobre el MoS₂ o en su defecto se formaron muy pequeñas partículas de baja cristalinidad.

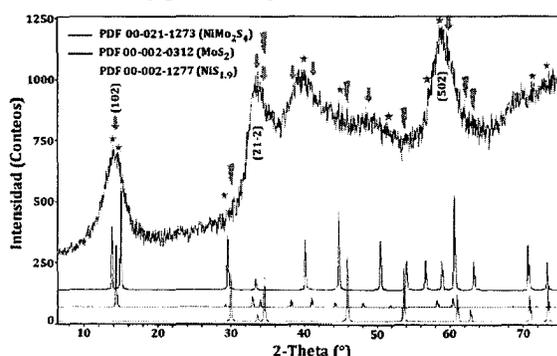


Figura 25. XRD de los polvos frescos de la síntesis del sulfuro bimetalico NiMoS_x calcinado a 450°C en corriente de N₂, durante 4h.

La micrografía TEM y la distribución de tamaño de sulfuro bimetalico se muestran en la Figura 26. La micrografía 26(A) muestra un sulfuro coloidal polidisperso bimetalico con tamaño de partícula promedio entre 30–50 nm, cercanamente esféricas. El material calcinado (Figura 26(B)) muestra el sulfuro bimetalico NiMoS_x una vez calcinado, en forma de nano-hojuelas con un tamaño promedio entre 100-150 nm. En el recuadro inferior izquierdo de la Figura 26(B)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

muestra una micrografía SEM del material calcinado, y evidencia un material microgranular muy fracturado de unos pocos micrómetros. La estructura no es porosa, sin cavidades.

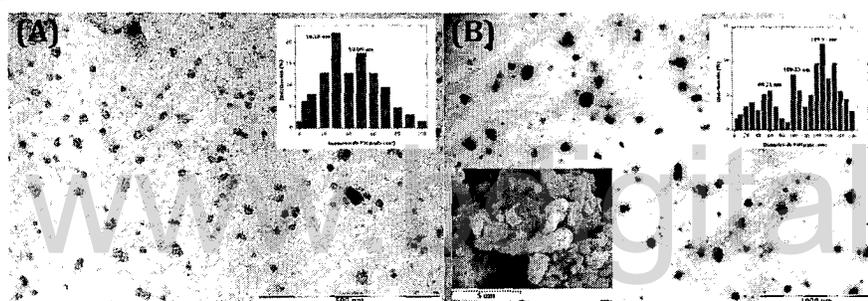


Figura 26. (A) Fotografía TEM e histograma de las nanopartículas coloidales de sulfuro bimetalúco NiMoSx sintetizados usando etilenglicol como solvente. (B) Nanopartículas en forma de nano-hojuelas del sulfuro mixto de NiMoSx después de la calcinación a 450 °C en corriente de N₂ durante 4h. Micrografías SEM del material calcinado (recuadro inferior izquierdo).

El área superficial medida S_{BET} sobre los polvos preparados calcinados fue de $44.2888 \pm 0.2025 \text{ m}^2/\text{g}$.

La Figura 27, muestra una serie de espectros RAMAN sobrepuestos, para los sulfuros de molibdeno, níquel y el sulfuro bimetalúco NiMoSx. Un análisis detallado permite evidenciar las diferencias en las bandas del espectro del sulfuro bimetalúco con la de los sulfuros de Ni y Mo, respectivamente, obtenidos bajo el mismo protocolo de síntesis: aparición de las bandas a 185.14 nm (vs), 237.77 nm (vs), 287.11 nm (vs), 803.52 nm (m) y 993.45 (nm). La aparición o desplazamiento de estas bandas sugiere la formación de un sulfuro bimetalúco. Es importante destacar la ausencia de la banda en el sulfuro bimetalúcos a 474.69 nm (vs), muy significativa para el sulfuro de níquel. Otro evidencia importante es la desaparición de la banda a 1411.72 nm para el sulfuro de molibdeno en el espectros Raman del sulfuro bimetalúco. Estos cambios quizás son consecuencia de la alta dispersión de los sulfuros que conforman el sulfuro bimetalúco resultante; este hecho es coherente con la disminución relativa en la intensidad de las bandas del sulfuro de molibdeno y aumento en las bandas del sulfuro de níquel.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

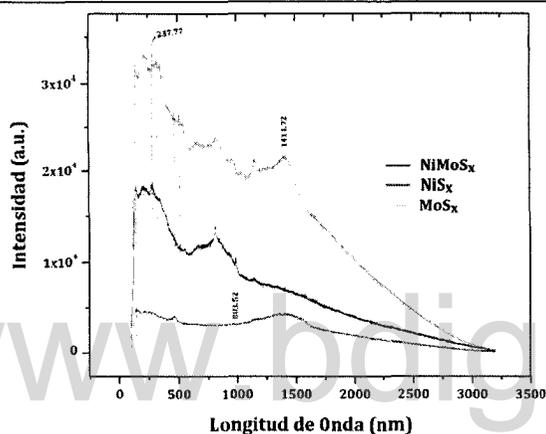


Figura 27. Espectro RAMAN de sulfuros de molibdeno, níquel y sulfuro bimetalico NiMo, calcinados a 450°C durante 4h

El análisis XPS de los sulfuros calcinados (Figura 28) muestra la formación de MoS₂, NiS y NiMoS, de acuerdo al análisis químico mostrado antes, la relación $\frac{Pr}{(Pr+Mo)}$ donde Pr es el promotor es de aprox. 0.27. El MoS₂ (Figura 28(A)) fue identificado según Mo3d_{5/2}: 229.4 eV; S2p_{3/2}: 162.2 eV. La fase mixta de NiMoS (Figura 28(B)) fue identificada a 853.9 eV así como también el NiO_x (856.0 eV) y el NiS (852.9 eV).

El análisis cuantitativo del XPS se muestra en la Tabla 2. La relación de Ni en la fase mixta es de 45%, que explica los cambios observados en el espectro Raman para la fase mixta y los sulfuros metálicos independientes.

Tabla 2. Caracterización XPS del sulfuro bimetalico NiMoSx: energía enlazante (eV) para varios elementos (S2p_{3/2}, Mo3d_{5/2}, Ni2p_{3/2})

	S2p _{3/2} (eV)	Mo3d _{5/2} (eV)	Ni2p _{3/2} (eV)		
			NiS	NiMoSx	NiO _x
MoS ₂	162.2	229.4	-	-	-
NiMoS _x	162.2	229.4	852.9 (34%)	853.9 (45%)	856.0 (21%)

Contribución relativa (en paréntesis) de las varias fases

Los diversos análisis realizados sugiere la presencia de un sulfuro bimetalico mixto de estequiometria no definida, con la presencia en menor proporción de sulfuro de molibdeno y sulfuro de níquel.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

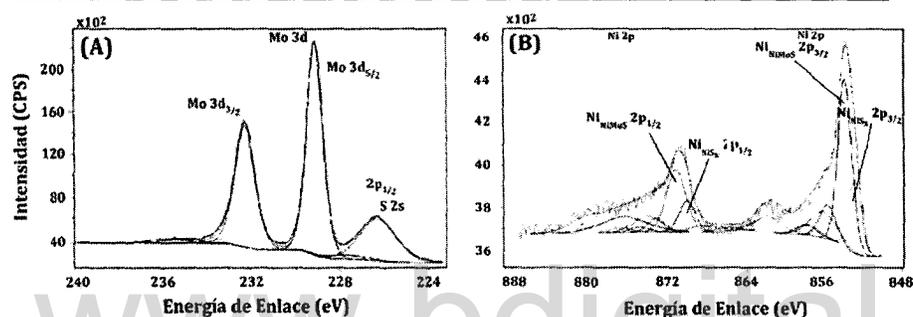


Figura 28. Espectro XPS del sulfuro bimetálicos NiMoSx no soportados.

VII.2.10. Sulfuro bimetálico de Cobalto-Molibdeno, CoMoSx

Se mezclaron 150 mL de una solución 0.0536 molar de CoCl_2 y 0.0819 molar de MoCl_2 (75 $\mu\text{L}/\text{seg}$) (relación en peso Ni/Co = 0.40) con 50 mL de solución 0.70 molar de Li_2S (20 $\mu\text{L}/\text{seg}$, exceso del 50%) usando como solvente etilenglicol. Inmediatamente mezcladas las soluciones se formó una suspensión de color negro, que se mantuvo a lo largo de toda la reacción. Al final del protocolo de síntesis y calcinación el sulfuro (450°C/4h/ N_2) obtenido, fue triturado en un mortero de ágata y almacenado seco para su posterior caracterización. El rendimiento de la reacción fue de 80.55%.

El análisis ICP-OES y AE (CHNS) revelaron que el polvo negro obtenido contiene un 38.26% de Mo, 12.75% de Ni, para el material que fue calcinado a 450°C/4h en corriente de N_2 , y 48.12% de S, con una mínima presencia de carbono e hidrógeno (ca. 1%). La relación Co/Mo observada experimentalmente fue de 0.33. Los análisis de ICP y AE (CHNS) sugieren la posibilidad de haber formado un compuesto de fórmula empírica $\text{CoMo}_{1.84}\text{S}_{6.93}$. El análisis EDX (Figura 38, recuadro superior derecho) muestra una composición en peso de 50.28% de S, 13.08% de Co y 36.64% de Mo, un porcentaje atómico de 72.30 mol% de S, 10.22 mol% de Co y 17.58 mol% de Mo. El análisis SEM-EDX sugiere una relación Co/Mo 0.36 y una estequiometría $\text{CoMo}_{1.73}\text{S}_7$. Este resultado sugiere la presencia de diversas fases con estequiometrías variables del compuesto bimetálico CoMoSx formado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

El análisis TG-DTG para el material seco a 100°C (Anexo 10, Cap. VII) muestra (5) pérdidas de masa para un total de 47.86%. La primera pérdida de cerca del 3%, entre temperatura ambiente y 134.86°C es atribuida a la presencia de humedad, esta aparece como un pequeño pico ensanchado. Entre 134.86 y 369.61°C (2 y 3) se observan dos pérdidas de cerca de 28% de masa, que corresponde la presencia de etilenglicol y a la descomposición de la fase orgánica presente (contenido de carbón) en la matriz de sulfuro. La cuarta pérdida de 13.59% que ocurre entre 368.87 y 493.24°C es atribuida a la descomposición del MoS₃ en pequeños cristales de MoS₂, análogo al sistema NiMoSx [11].

El análisis XRD del sólido calcinado a 450°C en corriente de N₂ durante 4h (Figura 29), muestra básicamente tres fases que se ajustan al difractograma obtenido experimentalmente: la presencia del sulfuro de cobalto, sulfuro de molibdeno y dos fases muy similares de sulfuros mixtos de CoMoSx. Las fases que relativamente tienen mayor concentración son las fases mixtas de CoMoSx (Co_{1.62}Mo₆S₄, PDF 00-030-0450 y CoMo₂S₄, PDF 00-021-0870) cuyos planos más significativo son (101) 14.13°, (121) 33.58°, y (131) 40.14°. El análisis minucioso demuestra que el material puede ser indexado a fases diversas de CoMoSx con variadas estequiometrias; ambos con un sistema cristalino romboedral y grupo espacial *R-3* (tamaño promedio del cristal 18(1) nm). Además, es posible indexar CoS (PDF 00-002-1279) y MoS₂ (PDF 00-009-0312), tal como se muestra en la Figura. Este análisis demuestra que el sulfuro obtenido es de baja cristalinidad. Los picos debido al sulfuro de cobalto fueron menos significativos en el patrón de XRD, lo que indica que este fue altamente dispersado sobre el MoS₂ o en su defecto se formaron muy pequeñas partículas de baja cristalinidad.

La micrografía TEM y la distribución de tamaño de sulfuro bimetálico se muestran en la Figura 30. La micrografía 30(A) muestra un sulfuro coloidal polidisperso con tamaño de partícula promedio de 5 nm, cercanamente esféricas. Este material tiende a agregarse, con tamaños en la escala micrométrica, tal como se muestra en el recuadro inferior derecho de la Figura 30(A). El material calcinado (Figura 30(B)) muestra el sulfuro CoMoSx una vez calcinado, en forma de nano-hojuelas con un tamaño promedio 300 nm. En el recuadro inferior izquierdo de la

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Figura 30(B) se observa una micrografía SEM del material calcinado, y evidencia un material microgranular muy fracturado de unos pocos micrómetros de tamaños muy diversos. La estructura no es porosa, sin cavidades.

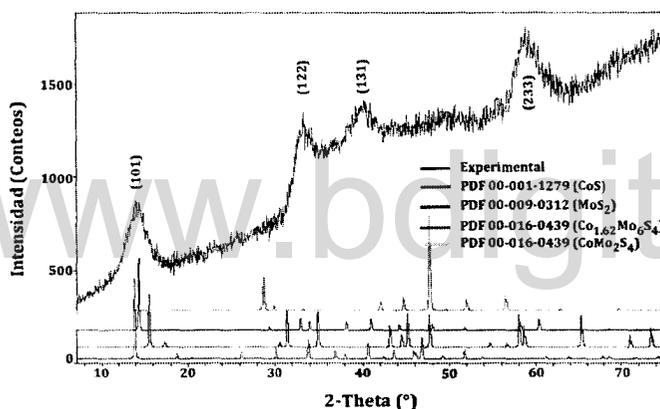


Figura 29. XRD de los polvos frescos de la síntesis del sulfuro de bimetalico CoMoSx calcinado a 450°C en corriente de N₂, durante 4h.

Un análisis Raman comparativo del sulfuro de molibdeno y sulfuro de cobalto, preparado bajo las mismas condiciones de reacción, con la fase mixta de CoMoSx (Figura 31), permite evidenciar las diferencias en las bandas del espectro del sulfuro bimetalico con sus sulfuros similares de Co y Mo, respectivamente. Al igual que para el análisis Raman comparativo del sistema NiMoSx (sección anterior), se observa que las bandas en la fase mixta del sistema CoMoSx, son desplazadas ligeramente o desaparecen con respecto a las bandas más relevantes de los sulfuros de molibdeno (257.69, 1155, 1180 nm) y cobalto (167.07, 540.40 nm), respectivamente.

El área superficial medida S_{BET} sobre los polvos preparados calcinados fue de $12.0502 \pm 0.0548 \text{ m}^2/\text{g}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

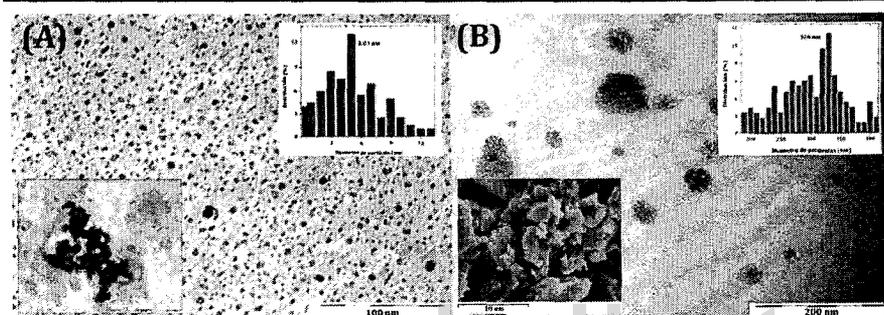


Figura 30. (A) Fotografía TEM e histograma de las nanopartículas coloidales de sulfuro bimetálico CoMoS_x sintetizados usando etilenglicol como solvente. (B) Nanopartículas en forma de nano-hojuelas del sulfuro de fase mixta CoMoS_x después de la calcinación a 450 °C en corriente de N₂ durante 4h. Micrografías SEM del material calcinado (recuadro inferior izquierdo).

La aparición o desplazamiento de estas bandas sugiere la formación de un sulfuro bimetálico que genera un cambio del entorno químico, con respecto a las fases metálicas de sulfuro de molibdeno y cobalto, respectivamente. Estos cambios son consecuencia de la alta dispersión de los sulfuros que conforman la fase mixta de sulfuro resultante; este hecho es coherente con la disminución relativa en la intensidad de las bandas del sulfuro de molibdeno y aumento en las bandas del sulfuro de cobalto.

El análisis XPS de los sulfuros calcinados (Figura 32) muestra la formación de MoS₂, Co₉S₈ y CoMoS, de acuerdo al análisis químico mostrado antes, la relación $\frac{Pr}{(Pr+Mo)}$ donde *Pr* es el promotor es de aprox. 0.25, que se ajustan a los valores esperados. El MoS₂ (Figura 32(A)) fue identificado según Mo3d_{5/2}: 229.4 eV; S2p_{3/2}: 162.2 eV. La fase mixta de CoMoS (Figura 32) fue identificada a 779.1 eV así como también el Co₉S₈ fue identificado a 778.4 eV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

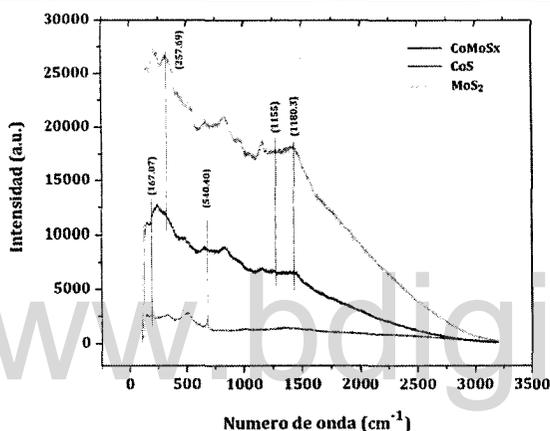


Figura 31. Espectro RAMAN de sulfuros de molibdeno, cobalto y sulfuro bimetalico CoMo, calcinados en corriente de N₂ a 450°C durante 4h

El análisis cuantitativo del XPS se muestra en la Tabla 3. La relación de Co en la fase mixta es de 18%, que explica los cambios observados en el espectro Raman para la fase mixta y los sulfuros metálicos de molibdeno y cobalto, respectivamente.

Tabla 5. Caracterización XPS del sulfuro bimetalico CoMoSx: energía enlazante (eV) para varios elementos (S2p_{3/2}, Mo3d_{5/2}, Co2p_{3/2})

	S2p _{3/2} (eV)	Mo3d _{5/2} (eV)	Co2p _{3/2} (eV)	
			Co ₉ S ₈	CoMoSx
MoS ₂	162.2	229.4	-	-
CoMoS _x	162.2	229.4	778.4 (82%)	779.1 (18%)

Contribución relativa (en paréntesis) de las varias fases

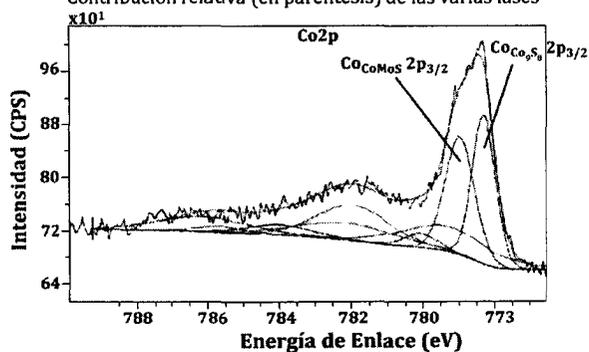


Figura 32. Espectro XPS del sulfuro bimetalicos CoMoSx no soportados

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Los diversos análisis realizados sugieren la presencia de un sulfuro bimetálico mixto de estequiometría no definida, con la presencia en mayor proporción del MoS_2 , Co_9S_8 y en menor proporción la del sulfuro mixto CoMoS_x .

VII.2.11. Resumen de las propiedades físicas de los Sulfuros de Metales de Transición en fase metálica y bimetálica.

Los sulfuros de metales de transición sintetizados bajo el método del polirol, usando como solvente orgánico etilenglicol, son en general materiales amorfos, pobremente cristalinos, que en su forma coloidal tienen tamaños de partículas en la escala nanométrica. Estos materiales sufren agregación durante el protocolo de calcinación, que conduce a un aumento considerable en el tamaño de las partículas micrométrico. Sus estequiometrías son variables, pero en general se ajustan, a las reportadas en la literatura para métodos similares, aun para la síntesis usando como solvente agua. La síntesis para las fases mixtas forma compuestos con estequiometrías variables, sustentadas por las diversas evidencias. Este método de síntesis no permitió mejorar el área superficial, para materiales análogos ya reportados. El sulfuro, en el que se observó el mayor cambio en el área superficial, fue el sulfuro de molibdeno.

El análisis minucioso del sulfuro de oro calcinado, basado en el análisis de XRD y HRTEM, permitió evidenciar la presencia de nanopartículas $\text{Au}_2\text{S}@\text{Au}$. También se puede observar la presencia de una red de dislocalización perpendicular al plano de interface entre el núcleo y la concha. Aparentemente el material más blando, el oro en este sistema, favorece la creación de dislocaciones para que coincida con el desajuste reticular entre los dos materiales en lugar de deformar elásticamente.

En la Tabla 6, se muestra un resumen de las características más relevantes de los sulfuros de metales de transición no soportados, obtenidos a través del método del polirol, usando como solvente etilenglicol.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Tabla 6. Propiedades físicas de los sulfuros de metales de transición y sulfuros de fases mixtas, sintetizados a través del método del poliol, usando como solvente etilenglicol, para los sólidos calcinados a 450°C en corriente de N₂, durante 4h.

Sulfuro Metálico	Estequiometría	Relación en masa Ni/Mo	Relación de promotor con respecto al MoS ₂ (†)	hkl	Tamaño de partícula (nm) (*)	Tamaño de partícula (nm)(‡)	S _{BET} (m ² /g)	Rendimiento (%)
Renio	ReS ₂ , Re ₂ S ₇	---	---	(110)	16.3(0.1)	13	6.35(0.03)	68.71
Rutenio	RuS ₂	---	---	(311)	56.08(1.5)	89	35.64(0.08)	54.54
Rodio	Rh ₂ S ₃	---	---	(420)	15.8(0.3)	>100	20.96(0.08)	96.03
Molibdeno	MoS ₂	---	---	(101)	4.0(0.1)	44	82.95(0.79)	71.20
Oro	Au ₂ S	---	---	(111)	32.2(1.7)	40	6.07(0.01)	23.21
Cobalto	CoS, Co ₂ S ₄	---	---	(102)	22.8(0.4)	36	26.87(0.04)	10.20
Níquel	NiS ₂	---	---	(102)	40.5(0.4)	31	17.09(0.02)	81.45
Tungsteno	WS ₂	---	---	(110)	37(1)	59	54.82(0.20)	42.40
Bimetálicos								
NiMo	NiMo ₂ S ₄	0.37	0.23	(101)	13(1)	>100	44.29(0.20)	76.90
CoMo	CoMo ₂ S ₄	0.33	0.25	(101)	18(1)	>100	12.05(0.05)	80.55

(†) Relación atómica = Pr/(Pr + Mo)

(*) Obtenido a través de la ecuación de Debye-Scherrer

(‡) Obtenido a través del histograma de distribución de tamaño de partículas

La relación preestablecida de Ni/Mo para la síntesis fue de 0.48, en masa

La relación preestablecida de Co/Mo para la síntesis fue de 0.48

VII.2.12. Nanopartículas de oro soportados en óxidos metálicos

Las nanopartículas metálicas en bulk y/o soportadas sobre óxidos metálicos, son de mucho interés por sus propiedades catalíticas [13]. Las mismas cubren un rango intermedio entre un régimen atómico/molecular y los sistemas bulk [14]. Gracias a los recientes avances en preparación y caracterización de nanopartículas, hay un gran interés en estudiar la reactividad química y sus efectos del tamaño [15]. El oro en bloque es un metal noble. Sin embargo, Haruta y Date [16] descubrieron que catalizadores de oro en escala nano, bien dispersos, son extremadamente activos para oxidación de CO. Se ha encontrado que la actividad catalítica del oro es marcadamente sensible al tamaño de partícula, al método de preparación [17] y a la naturaleza del soporte [18]. El tamaño óptimo, para tener tal actividad, de los nanocatalizadores de Au es de cerca de 3 nm [19].

Estas propiedades catalíticas son un poco complejas, pues dependen del tamaño de las AuNp's, del tipo de soporte y de los métodos de preparación del catalizador [17]. Este trabajo muestra un método novedoso y sencillo de obtener AuNp's soportada en diversos óxidos y su actividad catalítica en la oxidación de CO.

Siguiendo el protocolo mostrado en la sección V.2.1.3. (*Nanopartículas de oro soportadas sobre diversos óxidos*), fue posible obtener materiales nanoestructurados muy cristalinos sobre diversos óxidos, tales como γ -Al₂O₃, CeO₂ y TiO₂.

Un novedoso método de preparación ha sido desarrollado. Este está basado en la formación de un precipitado de sulfuro de oro en presencia de los soportes, en medio no acuoso, y su posterior reducción controlada en presencia de N₂ y diluciones H₂/N₂ (10/90 en volumen).

Una solución de HAuCl₄/etilenglicol (5% peso de Au), se mezcló con una suspensión de Li₂S/óxido/etilenglicol durante 1h, con un exceso de 20/1 S/Au. La suspensión resultante fue agitada durante 3h y luego fue añadida una mínima cantidad de HClO₄ al 70% en peso y se dejó en agitación durante 4h. La muestra fue centrifugada a 10.000 rpm/min durante 15 min para eliminar el solvente. El material resultante es filtrado y lavado en agitación, con suficiente solución de HAc al 10%. El sólido fue secado en estufa por 24 h/100°C, y luego calcinado en un reactor tubular

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

con fritas de cuarzo a 350°C/N₂/4h, con una rampa de 5°C/min, presión de cerca de 1 atm. Algunos catalizadores fueron calcinados en las mismas condiciones, salvo que se realizaron con una dilución 90/10 de N₂/H₂.

VII.2.12.1. Composición de las nanopartículas

En la Tabla 7, se muestra AE (CHNS) y EA (ICP), S_{BET} , de los materiales sintetizados. Las síntesis de las nanopartículas de Au, se logro por la precipitación de sulfuro de oro y posterior reducción en corriente de N₂, a 350°C durante 4h con una presión de cerca de 1 atm, además de condiciones homólogas que se muestran en la Tabla. Al adicionar la solución del tetracloroaurato AuCl₄/etilenglicol, a la suspensión de sulfuro/óxido/etilenglicol, reaccionan rápidamente, para formar un precipitado marrón que se dispersa en la suspensión que contiene al soporte. Una vez seco y calcinado el material se observaron sus colores característicos de las nanopartículas soportadas en cada óxido (*vino* Au/Al₂O₃, *vino* Au/TiO₂ y *verde manzana* Au/CeO₂).

Tabla 7. Composición química, elemental, área superficial, distribución de tamaño de partícula de las nanopartículas de Au en diversos soportes y a diversas concentraciones de la fase metálica

Nanopartículas Au/óxido	Carga metálica de Au (%)	Contenido de Azufre (%)	Tamaño de partícula (nm)(*)	Tamaño del cristal (nm) (**)	S_{BET} (m ² /g)
Au/TiO ₂ 5%	5.01	n.o.	5.2	11.6(0.7)	66.38
Au/TiO ₂ 2%	1.96	n.o.	n.d.	12.8(0.4)	n.d.
Au/TiO ₂ 1%	0.98	n.o.	n.d.	11.5(0.9)	n.d.
Au/TiO ₂ 5% [†]	4.98	n.o.	49.9	58.9(1.7)	63.23
Au/TiO ₂ 5% [‡]	4.96	0.98	18.3	10.5(0.2)	61.32
Au/TiO ₂ 5% N ₂ /H ₂ [§]	4.99	n.o.	37.6	18.5(0.6)	65.56
Au/TiO ₂ 2% N ₂ /H ₂ [§]	1.98	n.o.	n.d.	16.8(0.3)	n.d.
Au/Al ₂ O ₃ 5%	5.03	n.o.	3.8	16.6(0.3)	128.22
Au/CeO ₂ 5%	4.99	n.o.	20.2	25.3(0.4)	124.5

Condiciones de reacción: Todas las reacciones de síntesis se realizaron a 160°C, bajo una agitación de 1000 rpm/min. Con un protocolo de calcinación de 5°C/min, 4h de calcinación (350 °C) en corriente reductora de N₂ (50 mL/min), a 1 atm de presión

[†] Con un protocolo de calcinación de 5°C/min, 4h de calcinación (350 °C) en corriente reductora de N₂ (50 mL/min), a 1 atm de presión

[‡] Seco a 100°C, en aire

[§] Con un protocolo de calcinación de 2°C/min, 4h de calcinación (350 °C) en corriente reductora de N₂/H₂ 90/10 % en volumen (20 mL/min), a 1 atm de presión

* Obtenido de la distribución de tamaño de partícula a partir de la medida directa de 100-200 nanopartículas sobre diferentes micrografías. El tamaño promedio de partícula se calculó como media ponderada por superficie.

** Obtenido de los difractogramas de las muestras a través de la ecuación de Debye-Scherrer, usando el software MDI Jade.

n.o. no se observó

n.d. no determinado

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

La concentración de la fase metálica son bastante cercanas a las esperadas. En ninguno de los casos se observó la presencia de sulfuro salvo en el material que no fue calcinado, tal como se esperaba.

VII.2.12.2. Distribución y tamaño de partícula, Análisis TEM

La Figura 33, muestra las micrografías TEM y la distribución de tamaño de partícula de las nanopartículas de oro soportadas en los diversos óxidos metálicos, que se muestran en la Tabla 7. La distribución de tamaño de partícula (en los recuadros superiores derechos, respectivamente) revela distintas dispersiones, donde las Nano-Au/ γ -Al₂O₃ (~3.8 nm) posee una menor dispersión, ligeramente desplazada a tamaño de partículas mas pequeños, con partículas esféricas y muy homogéneas; Au/TiO₂ (~5.2 nm) y Au/CeO₂ (~20.2 nm) que tienen mayores dispersiones respectivamente, con tendencia de tamaño de partículas mas grandes.

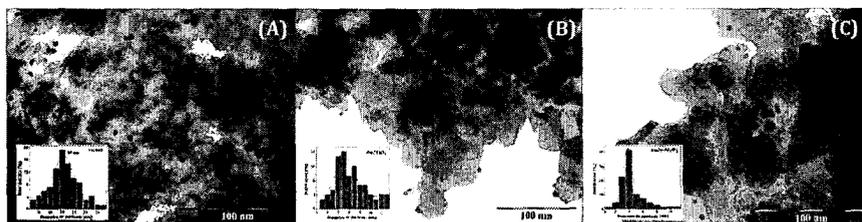


Figura 33. TEM de Nano-Au soportada sobre CeO₂ (A), TiO₂ (B) y γ -Al₂O₃ (C). Distribución de tamaño de partícula (recuadro superior izquierdo, respectivamente) (A) Nano-Au/CeO₂ (20,2 nm), (B). Nano-Au/TiO₂ (5,2 nm) y (C). Nano-Au/Al₂O₃ (3,8 nm)

Se observan cambios importantes en el tamaño de partícula con el soporte. Las diferencias de tamaño observadas, de las partículas, probablemente son consecuencia de los cambios de difusión por efecto de la interacción de las nanopartículas con el soporte, durante el proceso de nucleación del metal impuesto por cada soporte. La Figura 34 y la Tabla 7, muestra los cambios en el tamaño de partícula de Au soportadas sobre TiO₂, por efecto de: *a. un aumento de temperatura de calcinación (450°C)*, y *b. de la presencia de H₂ en la corriente reductora de N₂*. La calcinación del material a una temperatura mayor (450 °C) en corriente de N₂, genera nanopartículas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

de Au con mayor tamaño (ca. 49.9 nm), por efecto de la sinterización del material y la reducción del sulfuro precipitado; *b. en presencia de una dilución 10/90 (en volumen) de H₂/N₂*, conduce a la formación de nanopartículas con mayor tamaño (ca. 37,58 nm) que las obtenidas en corriente de N₂, pero con menor tamaño que las observadas en corriente de N₂ calcinadas a 450°C.

Estos resultados demuestran que el tamaño de partícula depende de manera importante del protocolo de calcinación, particularmente de la temperatura y la concentración de H₂. En general, la corriente de nitrógeno N₂, actúa como agente reductor y la estabilización de la misma, es determinada por el sulfuro y el soporte, al igual que como se ha reportado para los organotioles [20] y el soporte presente, que evita el colapso de las nanopartículas de Au, por efecto de la sinterización, que promueve la generación de partículas de mayor tamaño.

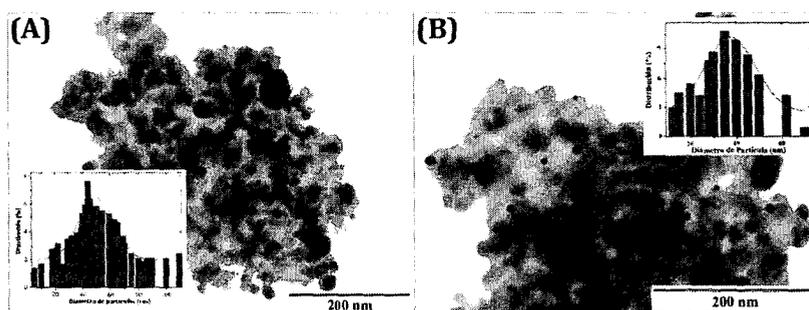


Figura 34. TEM de Nano-Au soportada sobre TiO₂ y su distribución de tamaño de partícula. (A) Micrografías del sistema calcinado a 350°C y B. Calcinado en corriente de H₂/N₂ 10/90 en volumen a 350°C

VII.2.12.3. Análisis XRD de las Nanopartículas de oro soportadas

La Figura 35, muestra la XRD, de todas las nanopartículas de Au soportadas en los diversos óxidos, con una concentración de la fase metálica de 5% en peso, para el material calcinado a 350°C/4h/N₂. Los nanocristales de Au soportados son cristalinos con bandas de difracción bien definidas ligeramente ensanchadas por efecto del tamaño de los cristales, que puede ser indexada como nanopartículas de Au (PDF 03-065-8601) en sistema cúbico, grupo espacial *Fm-3m*, donde $a=b=c$ (Å)=4.0702 y $\alpha=\beta=\gamma$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

(°)=90. Los picos de difracción corresponden a 38,25° (111), 44,46° (200), 64,69° (220), 77,71° (311) y 81,885° (222). La tendencia del tamaño de partícula obtenidos a través de la ecuación de Debye-Scherrer, revela que el tamaño de cristal promedio para Au/ γ -Al₂O₃ esta en un orden de 16.6(0.3)nm, ligeramente mayor que el encontrado a través de el análisis de distribución de tamaño de partícula obtenido por TEM. Para el sistema Au/TiO₂, se obtuvo un valor de 18.5(0.6) nm y para Au/CeO₂ 25.(0.4) nm. Las diferencias entre el tamaño de partículas y el tamaño del cristal, son consecuencia de las altas dispersiones en el tamaño de partícula, obtenidas a través de TEM.

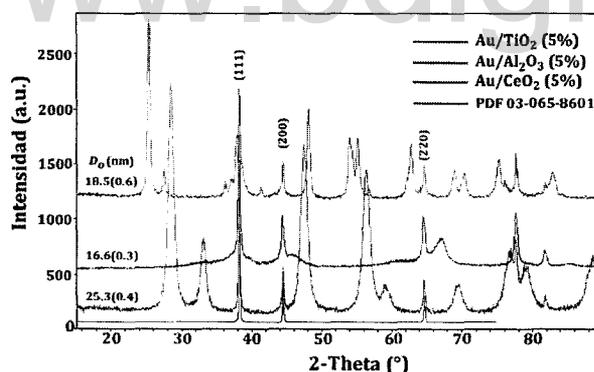


Figura 35. Análisis XRD de Nano-Au/óxidos (5% carga metálica). Todas las muestras fueron calcinadas a 350°C/N₂/4h

Por otro lado, para establecer la temperatura de calcinación y descartar la presencia del sulfuro, se realizaron dos experiencias. En primer lugar, se sintetizó las Nano-Au/óxido bajo las mismas condiciones de reacción, salvo que el producto no fue calcinado, solo fue secado en la estufa (aire) a 100°C. El material final era de color ligeramente marrón. A través de XRD se observó la presencia de solo Au₂S (PDF 01-085-1997), tal como se muestra en la Figura 36, con picos de difracción muy difusos, pobremente cristalinos, caracterizados por bandas ensanchadas asimétricas: 30.82° (111), 35.74°(200), 51.46° (220) y 61.19° (311). A esta temperatura de calcinación no se evidenció, la presencia de nanopartículas de Au, puesto que los picos de difracción

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

fueron solapados con los del soporte TiO_2 y el análisis elemental mostró la presencia del sulfuro (0.28% de S, Tabla 7).

Para observar la aparición de las nanopartículas de Au en función de la temperatura de calcinación, sin la presencia del sulfuro, ó aun a bajas concentraciones del mismo, se sintetizó el bulk de Au_2S en las mismas condiciones de reacción, pero en ausencia del soporte (siguiendo el esquema de síntesis de la sección V.2.1.2.5.), y se obtuvieron los difractogramas a las distintas temperaturas de calcinación 100, 150 y 200°C (Figura 17(B)) en corriente reductora de N_2 (el sulfuro de oro no soportado descompone a temperaturas mayores de 250°C, formándose oro metálico). A 100°C, se observa básicamente la presencia de Au_2S . A temperaturas mayores de calcinación, se observa claramente la aparición de los picos de difracción de Au (PDF 03-065-8601) característicos: ligeramente ensanchados por efecto del tamaño de partícula y la progresiva desaparición de Au_2S , generando a 200°C, en corriente de N_2 , las partículas de Au, en la casi total ausencia de sulfuro metálico.

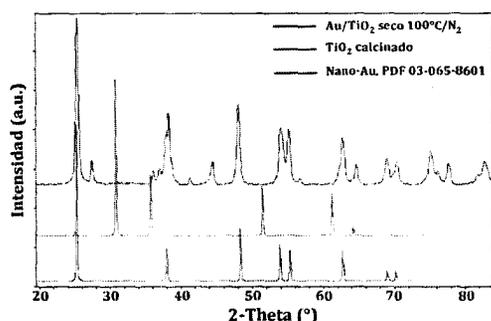


Figura 36. XRD de $\text{Au}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ del sólido seco en estufa.

Cuando esta experiencia de precipitación del sulfuro se realiza en presencia del soporte TiO_2 , calcinando en corriente de N_2 a 350°C, no se observa la presencia del sulfuro metálico, puesto que la alta dispersión del mismo en el soporte, favorece la reducción y al mismo tiempo evita la sinterización por efecto difusional, formando las nanopartículas de Au. Para temperaturas de calcinación por encima de 350°C, permite la formación de partículas de oro de mayor tamaño por efecto de la sinterización del metal, tal como se muestra en la Figura 34(A).

VII.2.12.4. Análisis XPS de las Nanopartículas de oro soportadas

La espectroscopia de fotoelectrones, XPS, fue usada para obtener la composición de la superficie de las Nanopartículas de Au soportadas y su ambiente químico, el cual fue estimado por ajuste de las curvas en los espectros de Au(0) y Au³⁺, correspondiente a las transiciones Au4f_{5/2} y Au4f_{7/2}, que se muestran en la Tabla 8 y Figura 37. El análisis de XPS de los tres sistemas de Nano-Au/soportadas estudiados, mostró un esquema de dos señales, Au(0), correspondientes a las transiciones Au4f_{5/2} y Au4f_{7/2}, con ligeros desplazamientos en la energía de enlace, y dos bandas menos intensas, para los sistemas Au4f_{5/2} y Au4f_{7/2} de Au³⁺, como se señala en cada Figura.

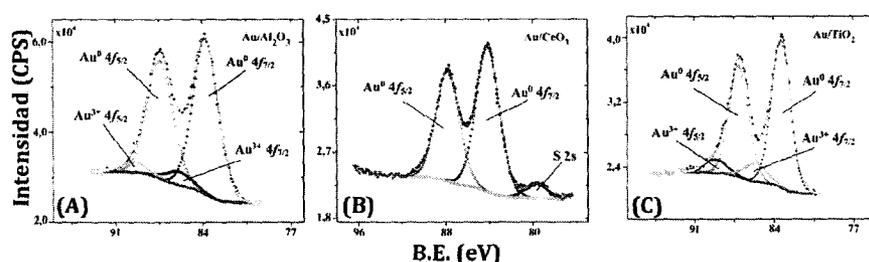


Figura 37. XPS de las Nano-Au soportadas en los diversos óxidos metálicos. Se muestra la deconvolución para cuatro sub-espectros con las energías de enlace correspondientes a Au(0) y Au³⁺.

Los análisis XPS revelan características interesantes de los materiales sintetizados. Las bandas de mayor intensidad, en todos los sistemas, indica de manera inequívoca la presencia de Au(0) [21]. Los desplazamientos observados a mayor energía, no son lo bastante grandes como para sugerir la presencia de Au⁺¹. Estos desplazamientos quizás sean consecuencia de la fuerte interacción con el soporte [22].

Estos resultados demuestran (Tabla 8) que el soporte que ofrece una mayor interacción con las Nano-Au es el dióxido de titanio, con desplazamientos de hasta 0.57-0.67 eV para Au(0) y 0.25 eV para Au³⁺. Las bandas de menor intensidad, sugiere la presencia de Au³⁺, como Au₂S₃, para los sistemas Au/ γ -Al₂O₃ y Au/TiO₂. El desplazamiento de las bandas correspondiente a Au³⁺, es como consecuencia de la transferencia electrónica de átomos de S con los átomos de Au, en los sulfuros de oro

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

de la superficie, puesto que el enlace conformado en dicho sulfuro es covalente. Además, es probable, que estos desplazamientos ocurran por las interacciones entre las partículas de Au⁰ y Au³⁺, con especies polisulfuro, que se forman debido a la descomposición del sulfuro de oro, durante el período de calcinación en presencia de N₂, que se mantienen en la superficie de la nanopartícula [22].

Tabla 8. Energía de enlace de los sistemas Nano-Au/óxido y desplazamientos (shift) determinado por XPS, para Au(0) y Au³⁺.

Sistema Au(0)	4f _{5/2} (eV)	Shift 4f _{5/2} (eV)	4f _{7/2} (eV)	Shift 4f _{7/2} (eV)
Au/γ-Al ₂ O ₃	87.39	- 0.31	83.79	- 0.21
Au/TiO ₂	87.13	- 0.57	83.33	- 0.67
Au/CeO ₂	87.81	+ 0.11	84.21	+ 0.21
Sistema II, Au ³⁺	4f _{5/2} (eV)	Shift 4f _{5/2}	4f _{7/2} (eV)	Shift 4f _{7/2}
Au/γ-Al ₂ O ₃	89.59	+ 0.09	86.19	+ 0.39
Au/TiO ₂	89.23	- 0.27	85.73	- 0.07
Au/CeO ₂	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.

n.o. no se observó

Los análisis de XPS se realizaron a las muestras calcinadas a 350°C en corriente de N₂ durante 4h (5°C/min)

Por otro lado, la coexistencia de partículas de Au⁰ y los sulfuro de Au, tal como Au₂S o Au₂S₃, puede permitir la transferencia electrónica, entre dichos sistemas, generando desplazamiento en las energía de enlace. Para el sistema Au/CeO₂, no se observa la presencia de Au³⁺, y las energía de enlace son menos desplazados que los demás sistemas. Conviene destacar que el sistema Au/TiO₂ tiene fuerte desplazamientos de la energía de enlace, como consecuencia de la fuerte interacción de las Nano-Au con dicho soporte, dada por la transferencia electrónica desde el soporte a la partícula. El sistema Au/CeO₂, presenta una pequeña banda a 74,40 eV, correspondiente a S2s, probablemente como consecuencia de formación iones SO₄⁻, en la superficie.

VII.2.12.5. Análisis UV/visible de las Nanopartículas de oro soportadas

La Figura 38, muestra los picos de absorción UV-Vis característico debido a las bandas de resonancia de plasmón para nanopartículas de Au [23]. El desplazamiento del máximo en dichas bandas, es consecuencia de la distribución de tamaños promedios de de las partículas soportadas sobre cada material.

Esta resonancia cerca de 530 nm, es consecuencia, principalmente, de la absorción de las nanopartículas con tamaños en el orden de 10 nm, es por ello que la intensidad de las bandas de absorción de Au/TiO₂ y Au/γ-Al₂O₃ son mayores, dado que los tamaños de partícula y de cristal, observados por TEM y la ecuación de Debye-Scherrer, respectivamente, están dentro de este rango. La banda de absorción para Au/CeO₂, presenta menor intensidad, pues hay menor distribución de nanopartículas de Au en el rango de 5-20 nm. El tamaño promedio de Nano-Au/soportadas es de 20,2 nm, pero con una tendencia a partículas de mayor tamaño. Por otro lado, el desplazamiento del máximo de las bandas con el incremento del diámetro de la partícula es consecuencia del efecto batocrómico, sin una tendencia clara. Las bandas producto de los sulfuros no se muestran, pues son de muy baja intensidad y están por encima de los 800 nm.

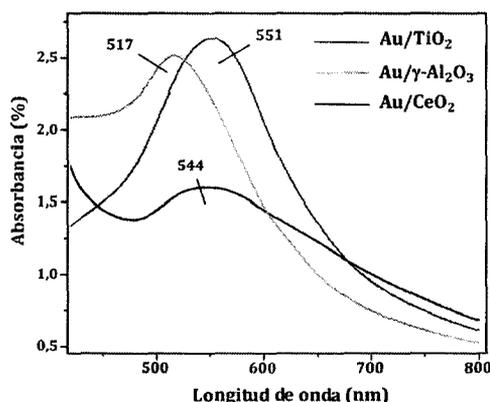


Figura 38. UV/Visible de las Nano-Au/óxidos. La absorbancia observada cerca de los 520 nm es consecuencia del efecto plasmón. Los UV/Visible fueron tomados a los sólidos calcinados a 350°C en corriente de N₂ durante 4h.

VII.2.12.6. Análisis S_{BET} de las Nanopartículas de oro soportadas

La Figura 39, muestra las isothermas de adsorción-desorción obtenidas para los catalizadores sintetizados, cuya temperatura de calcinación fue de 350°C en corriente de N_2 , para los diversos soportes. En la Tabla 7, se muestran las S_{BET} de cada sistema Au/óxido obtenida. Las isothermas de adsorción-desorción de las nanopartículas soportadas, no muestran cambios significativos, con respecto a los soportes. El área superficial en todos los casos muestra un aumento relativamente pequeño de S_{BET} , salvo en el catalizador Au/ CeO_2 , donde hay una importante pérdida de área. El proceso de sinterización de los materiales calcinados a mayor temperatura (350°C) en corriente de N_2 y los obtenidos por calcinación en corrientes diluida de H_2/N_2 10/90 en volumen a 350°C, muestran una mínima disminución de área por efecto de sinterización de las nanopartículas de oro, comparado a las áreas obtenidas para los sistemas calcinados a menor temperatura.

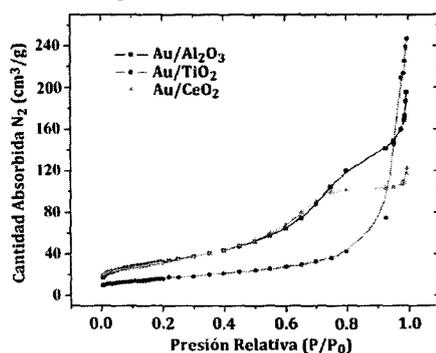


Figura 39. S_{BET} de las nanopartículas de Au soportadas en diversos óxidos, con carga metálica de 5% en peso, con un protocolo de calcinación de 5°C/min, a 350°C y 4h en corriente reductora de N_2 (50 mL/min) a 1 atm de presión

VII.2.12.7. Resumen y discusión de resultados

En la composición de las partículas, aun bajo las condiciones menos reductoras, no se observó la presencia de sulfuro (salvo la seca a 100°C/aire) (a través de ICP). El análisis XRD deja abierta la posibilidad de la coexistencia, al igual que en los sistemas no soportados, la presencia de bajas concentraciones del sulfuro de oro. El análisis XPS demuestra la presencia de Au⁰ y Au³⁺ que son las nanopartículas de Au y especies polisulfuro que se forman debido a la descomposición del sulfuro de oro durante el periodo de calcinación, respectivamente.

Por otro lado, la síntesis de las nanopartículas de Au soportadas sobre los diversos óxidos, en las mismas condiciones de reacción, se observó una distribución de partícula que varía con respecto al soporte, donde las partículas de menor tamaño de partícula se observaron cuando el soporte fue Au/Al₂O₃ (3.8 nm). Estas diferencias, son probablemente consecuencia por las diferencias de difusión de las partículas dada las diversas interacciones de estas con el sólido.

La exposición a una corriente reductora de H₂/N₂ conduce a la sinterización de las nanopartículas aun a bajas temperaturas de calcinación, formando nanopartículas de mayor tamaño. De manera, que el tamaño de las partículas puede ser controlado, básicamente con la temperatura de calcinación, la corriente reductora, cuando estas partículas son sintetizadas en presencia del sulfuro de litio.

VII.3. Precursores catalíticos de MoS₂ no soportados en presencia de un surfactante y usando como solvente etilenglicol

La síntesis de los TMS mostrada en la sección V.2.1.3.2., donde se obtuvo una serie de sulfuros de diversos metales a través del método del poliol, en ningún caso se logro mejorar el área superficial S_{BET} , comparado a los sistemas bulk clásicos reportados en fase acuosa y/o orgánica, usando en este último acetato de etilo como solvente [3]. Se observaron algunos cambios estructurales relevantes. Solo el material MoS₂, mostró un cambio considerable en el área superficial, pero no suficiente para lograr el objetivo de esta Tesis Doctoral (Tabla 7), de obtener materiales con altas áreas superficiales, $S_{BET} > 100 \text{ m}^2/\text{g}$.

La síntesis controlada de nanomateriales con la asistencia de surfactantes es un campo que se está desarrollando rápidamente. La selección del surfactante apropiado es un factor clave. La interacción entre el surfactante y el nanomaterial se sugiere que sea moderada, lo que permitiría una estabilización intermedia del material y en consecuencia una actividad relativa alta [24]. Es por ello necesario incluir la presencia de un surfactante durante el proceso de síntesis. Afanasiev y colaboradores estudiaron el efecto de la adición del cloruro de cetil trimetil amonio, CTAB, en la síntesis de MoS₂, obteniendo materiales de una alta área superficial $210 \text{ m}^2/\text{g}$ [25]. Partículas con tamaño controlable y forma determinada pueden ser obtenidas variando los parámetros experimentales. La síntesis de nanoestructuras empleando microemulsiones inversas es una herramienta ampliamente empleada en la preparación de catalizadores con una distribución de tamaño de nanopartículas estrecha y controlable.

Su estructura y composición varía sustancialmente con el tipo de surfactante y sustrato a ser embebido. Una representación moderna de una partícula embebida se muestra en la Figura 40.

El procedimiento basado en la micro-emulsión reversa para las síntesis de partículas inorgánicas está basado en el supuesto de que la piscina interna que forma

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

la micro emulsión inversa representa un nano-reactor cerrado para la producción de la partícula.

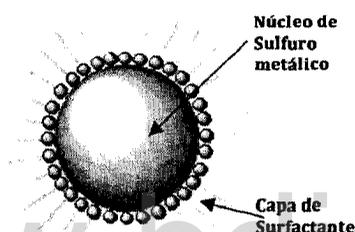


Figura 40. Representación esquemática de una nanopartícula estabilizada por un surfactante

Una de las principales características del uso de surfactantes es la estabilización de la fase inorgánica dentro de la fase carbónica generada durante el proceso de descomposición. El sulfuro metálico queda embebido en la matriz carbónica y disperso de manera homogénea en dicha fase, que generalmente, de acuerdo a las características del surfactante genera una fase carbónica de alta área superficial, que es la característica más relevante deseada para esta síntesis.

Un aumento sustancial en el área superficial permite un incremento en la actividad del material. De esta manera, el uso de estos surfactantes se convierte en una oportunidad para modificar a los catalizadores tradicionales no soportados como consecuencia del aumento del área S_{BET} .

VII.3.1. Selección del surfactante

Para este estudio se realizó la síntesis del sulfuro de MoS_2 en presencia de diversos agentes surfactantes, siguiendo el método mostrado en la sección V.2.1.3.2, y etilenglicol como co-surfactante:

Polivinil pirrolidona K30 (Aldrich), peso molecular promedio 55000, PVP.

Bromuro de hexadecil trimetil amonio, $C_{19}H_{42}BrN$, Peso molecular 364.45 g/mol, CTAB.

Previo a la síntesis se verificó la solubilidad de los surfactantes en etilenglicol, y se observó que para homogenizar por completo estos surfactante fue necesario hacer

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

una adición de una mínima cantidad de agua a la mezcla del precursor metálico disuelto previamente en el co-surfactante, a 25°C.

Por otro lado, para establecer la temperatura de calcinación de los materiales sintetizados se realizó un análisis TG-DTG de los agentes surfactantes usados y verificar la temperatura de transición vítrea en el polímero, T_g para el surfactante PVP (ca. 440°C) ocurre a mayor temperatura que para CTAB (270°C). Basado en esta propiedad termodinámica se estableció como temperatura de calcinación 450°C, donde ambos materiales descomponen y se forma la matriz de carbón pirolítico que “dispersa al sulfuro metálico”.

Como criterios de selección del surfactante, hemos considerado algunas variables significativas y relevantes para cumplir con los objetivos de esta Tesis Doctoral:

1. Estabilizar al coloide durante el proceso de síntesis, para evitar la agregación del material, de manera que permita formar sistemas nanoestructurados dispersos, una vez calcinado el mismo.
2. Bajo la premisa anterior, los materiales nanoestructurados deben tener alta área superficial en el orden de, al menos, 100 m²/g.
3. En vista de que los materiales sintetizados serán usados como precursores catalíticos en diversas reacciones de interés comercial, tal como HDS, operarán bajo condiciones muy severas de temperatura y presión (típicamente 300-400°C), en reacciones en fase líquida y bajo condiciones reductoras, el precursor debe ser estable bajo estas condiciones catalíticas [26].
4. Debe dispersar de manera homogénea al sulfuro metálico en la matriz del carbón del producto calcinado.
5. El sulfuro metálico formado debe ser lo suficientemente “limpio” (puro) de una fase determinada (síntesis perfectamente reproducible), puesto que es muy deseable para las reacciones de interés comercial.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

VII.3.1.1. Síntesis del sulfuro de molibdeno en presencia de PVP

Siguiendo el procedimiento mostrado en la sección V.2.1.3.2., fueron sintetizados una serie de materiales en presencia del surfactante PVP, cambiando la relación en peso de MoS₂/PVP, tal como se muestra en la Tabla 9, con el fin de verificar cual es la concentración adecuada de este último, que cumpla con las condiciones antes mencionadas.

Tabla 9. Dependencia de las variables físicas del sistema MoS₂ en presencia del surfactante PVP

Relación MoS ₂ /PVP	Masa PVP (g)	AQ		EA (CHNS)			Tamaño de partícula (DLS, d. n.m)(f)	Tamaño del cristal (XRD, nm)(‡)
		Mo (%)	S (%)	Relación molar S/Mo	N (%)	C (%)		
1:0	0.0000	59.94	38.54	1.9	n.o.	0.642	127.81	33(2)
1:0.1	0.1797	54.14	36.79	2.0	0.830	7.366	119.71	27(2)
1:0.2	0.3593	47.81	35.10	2.2	1.70	14.51	111.21	26(2)
1:0.4	0.7186	44.47	29.76	2.0	2.81	22.08	102.31	25(1)
1:0.6	1.1160	40.65	24.14	1.8	4.00	30.33	97.12	24(1)
1:0.8	1.4372	39.13	22.42	1.7	4.32	33.25	93.14	24(1)
1:0.9	1.6169	38.23	21.54	1.7	4.56	34.79	91.14	21(1)
1:1	1.7965	34.40	20.65	1.8	4.71	36.36	90.09	22(1)

Condiciones de reacción: Precursor metálico/50 ml etilenglicol, masa Li₂S + 40 mL de etilenglicol + 10 mL H₂O + PVP, 160°, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de HClO₄, 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C, calcinación a 450°C en corriente de N₂, rampa de calentamiento, 5°C/min (Figura 4).

(†) Todas las caracterizaciones se realizaron para los materiales calcinados, excepto los análisis DLS, que se realizó sobre los coloides.

(‡) Se realizó el ajuste usando el software MDI Jade (FWHM curve) basado en la ecuación de Debye-Scherrer

n.o. no observado

El análisis de distribución de tamaños, a través de TEM, no arrojó cambios significativos, en los sulfuros obtenidos

Los resultados mostrados en la Tabla 9, demuestran que la adición controlada del surfactante en el sulfuro metálico, permite disminuir el tamaño de partícula y tamaño del cristal, puesto que la presencia del PVP en el coloide y en los polvos frescos, inhibe la agregación del material formado. La interacción entre el surfactante y el sulfuro metálico inhibe la reorganización estructural durante el proceso de descomposición. El análisis de las micrografías TEM (Figura 41(A)), sugieren que la presencia del surfactante, puede estabilizar las nanopartículas de sulfuro, evitando su agregación, de manera que es posible observa nanopartículas con tamaño promedio

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

de ca. de 70 nm recubiertas con el surfactante, que forma una capa de hasta 7.5 nm, que varía levemente con la concentración del mismo. El sistema que fue sintetizado solo en presencia del etilenglicol tiene tamaños de partículas (agregados) de hasta 250 nm. Cuando el material es calcinado (Figura 41(B), se formaron varillas nanoestructuradas con tamaños en el orden de unos cientos de nanómetros hasta unos pocos micrómetros.

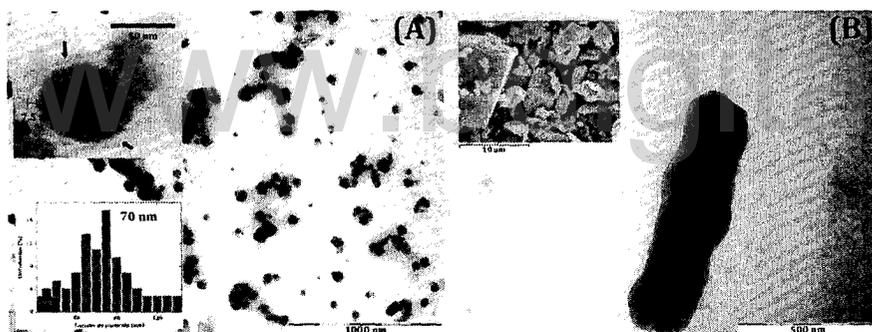


Figura 41. (A) Micrografía TEM de los coloides de sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia del surfactante PVP (Relación MoS₂/PVP 1:0.4). El recuadro superior izquierdo muestra una nanopartícula de MoS₂ estabilizada por PVP de cerca de 80 nm con una cobertura de estabilización de aprox. 7.5 nm. El recuadro inferior izquierdo muestra la distribución de tamaño de partícula, con un tamaño promedio de aprox. 70 nm. (B) Nanovarilla de sulfuro de molibdeno de cerca de 270 nm de ancho con 950 nm de largo. Recuadro superior izquierdo muestra análisis EDX-SEM del material calcinado

La relación molar, obtenida del EA (CHNS) e ICP de S/Mo, respectivamente, varía entre 1.7 y 2.2 y es consistente con la obtenida en el análisis EDX de estos materiales tratados térmicamente (1.7). La presencia de átomos de oxígeno podría explicarse por la oxidación de la superficie en especies sulfatos (SO₄²⁻) cuando el sulfuro es expuesto al aire en condiciones ambientales. Este análisis permite proponer la formación de un sistema híbrido no estequiométrico que se ajusta a una estequiometría MoS_{2-x}C_y [27]. Las impurezas presentes podrían ser atribuidas al surfactante que no ha sido completamente eliminado desde el precursor (C₆H₉NO)_n (PVP).

Los patrones de difracción (Figura 42) de las muestras tratadas térmicamente, mostrarán ser materiales pobremente cristalinos con picos de difracción que pueden

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

ser asignados a MoS_2 - $(2H)$ (PDF 00-017-0744). Es interesante hacer notar la ausencia de la reflexión (002) en todos los materiales sintetizados. El pico de difracción (002) es observado cuando hay más de dos capas de MoS_2 apiladas [28]. Aun para todas las concentraciones de relaciones en peso, no se observa un cambio marcado en las fases, con un mínimo desplazamiento en los picos de difracción. Se podría sugerir que los materiales están compuestos por capas únicas moleculares de MoS_2 o estructuras altamente defectuosas (pequeñas lozas de MoS_2 , producto de la exfoliación, por la presencia del surfactante). Los picos de difracción observados $2\theta < 30^\circ$ podrían ser asignados a especies oxidadas de molibdeno (MoO_{3-x}), que está de acuerdo con las impurezas detectadas por los análisis de EDX-SEM.

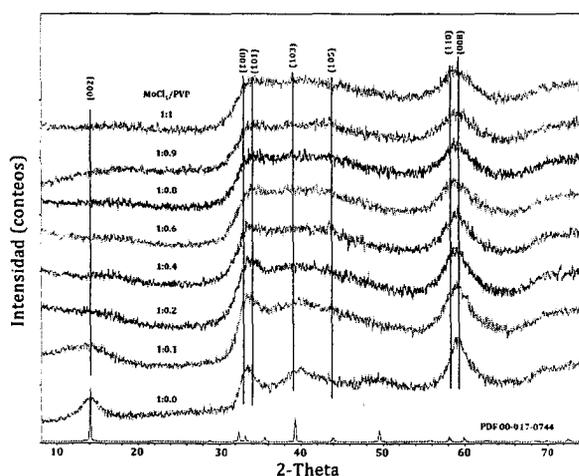


Figura 42. Análisis XRD de los polvos frescos calcinados de MoS_2 precipitado en presencia de PVP, para diversas relaciones en peso de Mo/PVP. Todos los materiales fueron calcinados a 450°C en corriente de N_2 , durante 4h.

El análisis S_{BET} , no fue posible hacerlo pues las pastillas no fueron autoconsistentes, lo que no permitió hacer sus respectivas medidas.

Aun cuando no fue posible medir el área superficial de los sulfuros precipitados en presencia de PVP, expuestos al tratamiento térmico, los sólidos resultantes, en ninguna de las concentraciones fue observado el fenómeno de - sponge-like - (como esponja) a 450°C , que es el fenómeno de descomposición térmica,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

por efecto de formación de carbón pirolítico, que permite obtener altas áreas superficiales. Es probable que dicho fenómeno ocurra a mayores temperaturas, puesto que la temperatura de transición vítrea, para el PVP, es a 440°C, según el estudio TG-DTG realizado al material.

VII.3.1.2. Síntesis del sulfuro de molibdeno en presencia de CTAB

El bromuro de hexadeciltrimetil amonio, CTAB, de fórmula $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$, es un surfactante catiónico de peso molecular 364.45 g/mol, que forma micelas en solución acuosa a 25°C.

Siguiendo el procedimiento mostrado en la sección V.2.1.3.2, fueron sintetizados una serie de materiales en presencia del surfactante CTAB, cambiando la relación en peso de Mo/CTAB, tal como se muestra en la Tabla 10, con el fin de verificar cual es la concentración adecuada de este último, que cumpla con las condiciones antes mencionadas en la sección VII.2.1.

Tabla 10. Dependencia de las variables físicas y químicas del sulfuro MoS_2 en presencia del surfactante CTAB

Relación Mo/CTAB	AQ		EA (CHNS)				Tamaño hidrodinámico (DLS, d. nm)(†)	Tamaño del cristal (XRD, nm)(‡)	SBET (m^2/g)
	Masa CTAB (g)	Mo (%)	S (%)	Relación molar S/Mo	N (%)	C (%)			
1:0	0.0000	59.94	38.54	1.92	n.o.	n.o.	127.81	33(2)	82.95(0.79)
1:0.15	0.3085	50.15	32.23	1.92	0.40	12.36	119.71	28(2)	124.67(1.78)
1:0.30	0.6039	46.18	29.05	1.88	0.56	15.22	111.21	27(2)	158.56(2.44)
1:0.45	0.9013	39.91	27.08	2.03	0.64	17.47	102.31	29(2)	204.44(2.84)
1:0.50	1.0031	37.30	25.30	2.03	0.70	19.03	106.04	29(2)	196.45(3.35)

Condiciones de reacción: Precursor metálico/50 ml etilenglicol, masa Li_2S + 40 mL de etilenglicol + 10 mL H_2O + CTAB, 160°, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de $HClO_4$, 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C, calcinación a 450°C durante 4h, en corriente de N_2 , rampa de calentamiento, 5°C/min. La velocidad de adición de los sustratos se estableció en 50 $\mu L/min$.

(†) Todas las caracterizaciones se realizaron para los materiales calcinados, excepto los análisis DLS, que se realizó sobre los coloides.

(‡) Se realizó el ajuste usando el software MDI Jade (FWHM curve) basado en la ecuación de Debye-Scherrer

n.o. no observado

El análisis de distribución de tamaños, a través de TEM, no arrojó cambios significativos, en los sulfuros obtenidos.

En todas las muestras se observó la presencia de Br (obtenido a través de EDX-SEM)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Nuevamente, en los resultados mostrados en la Tabla 10, demuestran que la adición controlada del surfactante en el sulfuro metálico, permite disminuir gradualmente el tamaño de partícula y tamaño del cristal, puesto que la presencia del surfactante CTAB en el coloide y en los polvos frescos, inhibe la agregación del material formado. La relación S/Mo desde 1.90 hasta 2.21, pero con una variación importante en la relación C/Mo, que aumenta en función de la concentración del surfactante. Es importante destacar el acentuado aumento del área superficial del sulfuro de molibdeno disperso en la matriz pirolítica, en función del contenido de carbón (%), tal como se muestra en la Figura 43.

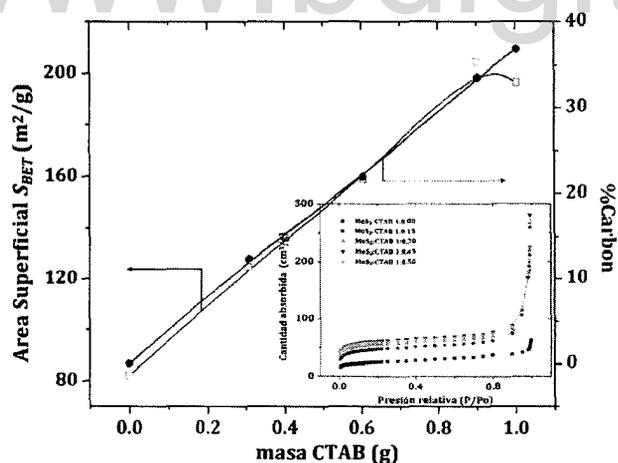


Figura 43. Dependencia del %C y área superficial con la masa CTAB durante la síntesis de sulfuro de molibdeno en presencia del surfactante. El %C y el área superficial S_{BET} fueron medidos en los polvos bajo tratamiento térmico a 450°C, durante 4h, en corriente de N_2 , con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

La grafica muestra que hay una dependencia lineal de la cantidad de carbón con el área superficial y la cantidad de surfactante usado para la síntesis, del sulfuro obtenido, una vez hecho el tratamiento térmico. Aun para mayores concentraciones de CTAB, no se observan cambios significativos del área superficial.

Comparado al área superficial del MoS_2 /etilenglicol (82.95(0.79) m^2/g), se observa un aumento considerable hasta un máximo de 204.44(2.84) m^2/g .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

VII.3.1.2.1. Análisis XRD del sulfuro de molibdeno

Análogo al sistema MoS_2/PVP , los patrones de difracción de los sulfuros de molibdeno preparados en presencia del surfactante CTAB (Figura 44) de las muestras tratadas térmicamente, mostraron ser materiales pobremente cristalino, aun a bajas concentraciones de CTAB (relación Mo/CTAB 1:0.15), con picos de difracción que pueden ser asignados a MoS_2 -(2H) (PDF 00-017-0744). Nuevamente, se observa la ausencia de la reflexión (002) en todos los materiales sintetizados. El pico de difracción (002) es observado cuando hay más de dos capas de MoS_2 apiladas [28]. Aun para todas las concentraciones, no se observa un cambio marcado en las fases, con un mínimo desplazamiento en los picos de difracción. Se podría sugerir que los materiales obtenidos están compuestos por capas únicas moleculares de MoS_2 con estructuras altamente defectuosas. El surfactante inhibe la reorganización estructural del sulfuro de molibdeno durante la descomposición, produciendo materiales altamente desordenados con pequeños dominios ordenados. El surfactante sirve como agente exfoliante, de manera que este inhibe el apilamiento de las lozas de MoS_2 .

Nuevamente, los picos de difracción observados $2\theta < 30^\circ$ podrían ser asignados a especies oxidadas de molibdeno (MoO_{3-x}), que están de acuerdo con las impurezas detectadas por los análisis de EDX-SEM.

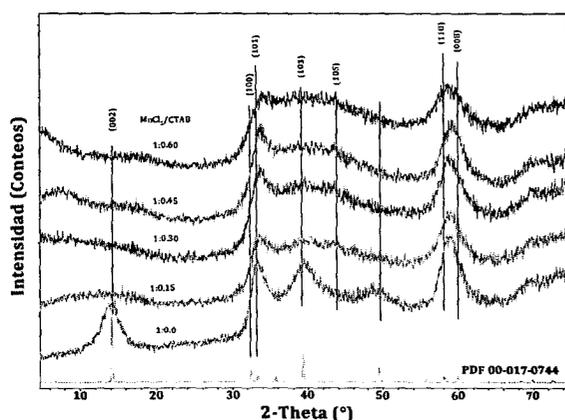


Figura 44. Análisis XRD de los polvos frescos calcinados de MoS_2 precipitado en presencia de CTAB, para diversas relaciones en peso de $\text{MoCl}_5/\text{CTAB}$. Todos los materiales fueron calcinados a 450°C en corriente de N_2 , durante 4h.

VII.3.1.2.2. Análisis TEM del sulfuro de molibdeno

Las imágenes TEM (Figura 45(A y B)) muestra para el sistema coloidal la presencia de partículas de tamaños promedio de ca. de 50 nm, estabilizadas por el surfactante pero con diversas morfologías. El análisis SAED, permite verificar que ambos materiales tienen la misma fase de MoS₂-(2H) (PDF 00-017-0744). Al igual que cuando fue usado el surfactante PVP, es posible medir la cobertura del CTAB sobre la partícula de MoS₂ (8 nm de ancho). La Figura 45 (C y D), también muestran dos tipos de morfologías obtenidas de los mismos precursores y el mismo tratamiento térmico. La imagen 45(C) son nano-hojas altamente irregulares muy desordenadas que no están apiladas, con la presencia de nanopartículas de MoS₂ (según análisis SAED). Este arreglo estructural se le denomina estructuras tipo "trapo" [29]. Se podría sugerir que los tubulenos fueron formados por el pliegue regular de estas nano-hojas policristalinas de MoS₂ (no está claro cuál es el mecanismo, para que este pliegamiento ocurra). Los tubulenos observados tienen diámetros desde 80 hasta 120 nm, con paredes irregulares de unos 8 nm de ancho y hasta varios micrones de longitud. Los tubulenos aislados exhiben principalmente el plano basal de lasas de MoS₂ que interactúan principalmente por interacciones tipo Van der Waals [30].

El estudio SAED de los tubulenos y las hojas con morfología de "trapo" muestran patrones característicos de materiales policristalinos (Figura 45(C y D)).

En la Figura 46, se muestra una fotografía del sulfuro de molibdeno en el que ha ocurrido el efecto sponge-like, por la formación del grafito pirolítico exfoliado, gracias a la descomposición térmica del surfactante CTAB, durante el protocolo de calcinación en corriente de N₂. El efecto de decapado y formación de esponja ocurre por encima de la temperatura de T_g del surfactante CTAB (T_g>350°C). El proceso de transición vítrea del surfactante permite desarrollar estas estructuras (B) similares a una esponja. Para los materiales sintetizados, ocurrió para concentraciones relativas altas (MoCl₅:CTAB 1:>0.45) y con temperaturas de calcinación por encima de los 450°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

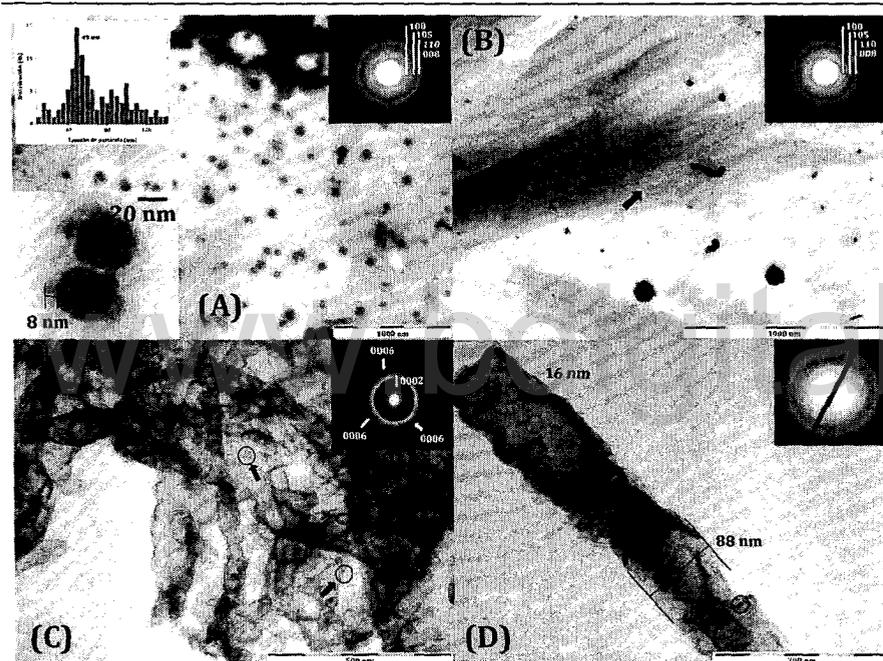


Figura 45. (A) Micrografía TEM de los coloides de sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia del surfactante CTAB (Relación MoS_2/CTAB 1:0.45). El recuadro superior izquierdo muestra la distribución de tamaño de partícula con un valor promedio de 49 nm. El recuadro inferior izquierdo es un HRTEM de una nanopartícula de MoS_2 embebida con el surfactante CTAB cuya cobertura de estabilización es de cerca de 8 nm. El recuadro superior derecho corresponde a un patrón difracción de área seleccionada de una partícula de MoS_2 . Los tres anillos difusos pueden ser indexados a picos de la estructura $\text{MoS}_2\text{-2H}$. (B) Micrografía TEM de los coloides de sulfuro de molibdeno, con estructuras en forma de nano-hojas, pero que tienen patrones de difracción similares a las nanopartículas cuasi-esféricas, de la Figura (A). (C) Micrografía TEM de los polvos frescos calcinados a 450°C del sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia del surfactante CTAB (Relación Mo/CTAB 1:0.45), en forma de nano-hojas. El recuadro superior derecho corresponde a un patrón difracción de área seleccionada de una partícula de MoS_2 calcinado, que muestra las reflexiones correspondientes a la distancia interlamina para la estructura $\text{MoS}_2\text{-2H}$ (la reflexiones (0002) y (0006) de una celda hexagonal) o las reflexiones (003) y (015) de la estructura $\text{MoS}_2\text{-2H}$. (D) Imágenes TEM de una muestra de MoS_2 formando tubulenos de aprox. 88 nm de ancho con pliegues en los bordes de hasta 16 nm. En el recuadro superior derecho se muestra un patrón SAED tomado para este sistema.

Este cambio morfológico es consecuencia de la formación de monocapas casi perfectas de MoS_2 tal como lo evidencia los análisis de XRD y TEM [31]. Este tipo de materiales, suelen tener altas áreas superficiales y se supone que el surfactante juega

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

un papel esencial en el andamiaje de las losas del sulfuro, antes y después de la activación térmica. Los análisis SEM-EDX, revelan que los sólidos formados son altamente homogéneos, manteniendo casi la misma relación S/Mo, en toda la estructura. Por otro lado, la adición del etilenglicol como solvente y co-surfactante es significativa pues su presencia sirve como agente solubilizante del surfactante y permite formar las deseadas micelas que estabilizan a la partícula orgánica (aun cuando es necesario una mínima presencia de agua, para la formación de la mezcla).

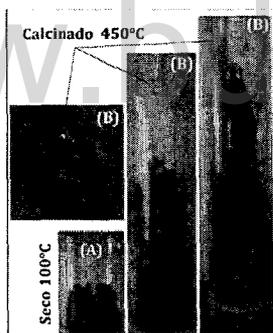


Figura 46. Morfología del sulfuro de molibdeno: (A) Sulfuro sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, seco en estufa a 100°C en corriente de N₂ durante 4h, (B) calcinado en corriente de N₂ durante 4h a 450°C.

VII.3.1.2.3. Análisis XPS del sulfuro de molibdeno

Las medidas de XPS de las muestras preparadas con una relación Mo:CTAB 1:0.45, indican que las energías de enlaces (BE) del Mo ($3d_{5/2}$) y Mo ($3d_{3/2}$) son cercanas a 228.1 y 331.1 eV, y las BE del S ($2p_{3/2}$) y S ($2p_{1/2}$) están cerca de 161.6 y 162.8 eV, la misma que para el 2H-MoS₂ [32]. El BE de S(2s) está cerca de 226.4 eV, que es característico del S²⁻. La Figura 47 muestra las BE del Mo3d (A) y S2p (B) del sulfuro sintetizado en presencia del surfactante CTAB bajo tratamiento térmico y una referencia 2H-MoS₂. Conviene mencionar que las otras muestras preparadas en diversas concentraciones de CTAB tienen similares espectros XPS. El análisis de la intensidad de los picos de Mo (3d) y S (2p) muestra una relación atómica S/Mo de 2.00. El análisis químico de las muestras (Tabla 9) da una relación atómica en el rango de 2.03, que está de acuerdo con la medida de XPS. Esto confirma, que las muestras preparadas es efectivamente sulfuro de molibdeno, con estequiometría MoS₂. El

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

ensanchamiento relativo de las bandas sugiere una interacción considerable del sulfuro de molibdeno con la red carbónica en la que este está embebido.

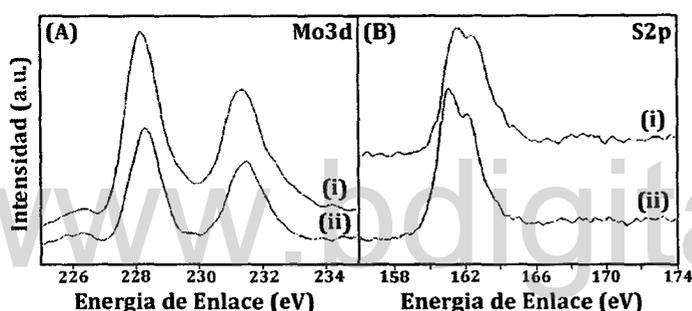


Figura 47. (i) Espectro XPS de la señal Mo3d (A) y S2p (B) del sulfuro de molibdeno, MoS₂, sintetizado en presencia del surfactante CTAB (MoCl₅:CTAB 1:0.45), calcinado a 450°C en corriente de N₂ durante 4h. (ii) Espectro XPS de la señal Mo3d (A) y S2p (B) del sulfuro de molibdeno, 2H-MoS₂ [76].

VII.3.2. Evolución estructural del sulfuro de molibdeno con el tiempo de calcinación

La síntesis con la adición de surfactantes permite modificar las propiedades físicas y químicas del sulfuro de molibdeno. El sulfuro precipitado, no solamente está constituido de MoS₂, sino que está enriquecido con carbón. La presencia del carbón permite una transformación topotáctica por efecto de la descomposición termal. Es por ello necesario establecer con precisión, entre algunas variables, el tiempo de calcinación. El ajuste fino de las variables, provee de un importante potencial en el control de la morfología final del sulfuro. Para verificar el efecto de dichos cambios, y precisar el tiempo de calcinación, t_{cal} , donde se tienen las características físicas deseadas, se evaluó el cambio de las propiedades más relevantes para diversos tiempos de reacción: 1, 2, 4 y 8h de calcinación, tal como se muestra en la Tabla 11.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Tabla 11. Evaluación estructural de las variables físicas más significativas en el sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia del surfactante CTAB y co-surfactante etilenglicol, en función del tiempo de calcinación.

Tiempo de Calcinación (h)	AQ				Relación molar S/Mo	Tamaño de cristal (nm) (†)	Área Superficial S_{BET} (m^2/g)
	Mo (%)	C (%)	N (%)	S (%)			
1	31.98	19.15	0.86	27.67	2.00	n.o. (§)	n.o.
2	36.54	18.27	0.63	27.56	2.03	29(2)	n.o.
4	39.91	17.47	0.56	27.05	2.02	33(2)	204.44
8	44.33	15.89	0.45	24.36	2.05	41(3)	191.98

Condiciones de reacción: Precursor metálico/50 ml etilenglicol, masa Li_2S + 40 mL de etilenglicol + 10 mL H_2O + CTAB, 160°C, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de $HClO_4$, 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C, calcinación a 450°C, en corriente de N_2 , rampa de calentamiento de 5°C/min. La velocidad de adición de los sustratos se estableció en 50 $\mu L/min$.

(†) Se realizó el ajuste usando el software MDI Jade (FWHM curve) basado en la ecuación de Debye-Scherrer.

n.o. no observado (las pastillas no fueron auto consistentes)

El análisis de distribución de tamaños, a través de TEM, no arrojó cambios significativos, en los sulfuros obtenidos

n.o. no fue observado pues las pastillas no fueron auto consistentes

n.o. (§) no fue posible establecer el valor FWHM curve plot del software MDI Jade 5.0 empleado para la determinación del tamaño de cristal.

Los resultados mostrados en la Tabla 11, demuestran que para tiempos de calcinación prolongados ($t_{cal} > 4h$), ocurre una disminución de ca. del 3% en el contenido carbónico en el sulfuro precipitado en presencia del surfactante. La alta concentración de la fase carbónica para $t_{cal} < 4h$, es quizás, la causante de la pérdida de consistencia para la preparación de las pastillas para la determinación del S_{BET} . Es probable que para estos tiempos de calcinación ($t_{cal} < 4h$), las áreas superficiales sean sensiblemente más bajas, puesto que la descomposición térmica no ha sido completa y eso contribuye a que no se observe el efecto sponge-like, que a esta temperatura y tiempo de reacción favorece la exfoliación pirolítica del sulfuro de molibdeno que está embebido en la matriz carbónica.

VII.3.2.1. Estudio XRD del sulfuro de molibdeno

El análisis XRD (Figura 48), muestra sulfuros de molibdenos (para todos los tiempos de calcinación) de muy baja cristalinidad, que aumenta sensiblemente,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

favorecido por la susceptibilidad a sinterizar las partículas para mayores tiempos de reacción, tal como lo demuestra el seguimiento del tamaño del cristal, para los diversos tiempos de calcinación.

El sulfuro de molibdeno, para t_{cal} largos, sinteriza, lo que trae como consecuencia inmediata la disminución parcial del área superficial.

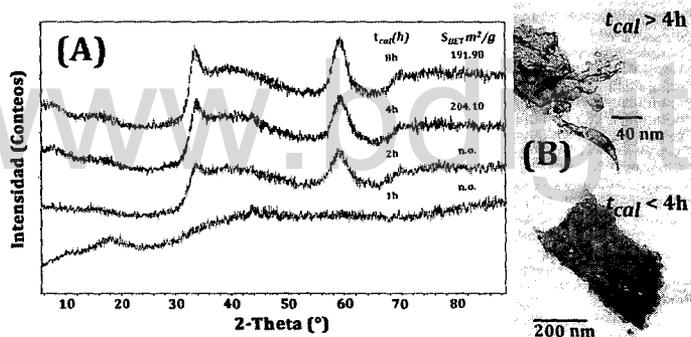


Figura 48. XRD del sulfuro de molibdeno a diferentes tiempos de calcinación. Área superficial S_{BET} . n.o. no observada. (B) Micrografías TEM del sulfuro de molibdeno calcinado 450°C, con diversos tiempos de calcinación

Para $t_{cal} < 4$ horas, en la Figura 48(B) (recuadro inferior derecho) no se observó la formación de las estructuras tipo trazo, son una suerte de hojas superpuestas apiladas. Para $t_{cal} > 4$, en ambos casos fue posible observar la formación de hojas muy delgadas, que suelen plegarse y en muchos casos formar estructuras tipo tabúlenos.

Bajo estas condiciones de síntesis, el tiempo de calcinación, que permite tener materiales con alta área superficial, son tiempos de calcinación por encima de 4h.

VII.3.3. Evolución estructural del sulfuro de molibdeno con la temperatura de calcinación

Puesto que los sulfuros preparados serán usados como precursores catalíticos en reacciones donde se opera a altas temperaturas (300–400°C), es necesario establecer la estabilidad relativa de estos materiales en función de la temperatura y observar su evolución estructural bajo estas condiciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Para verificar esta evolución estructural se preparó suficiente sulfuro de molibdeno, siguiendo el método mostrado en la sección V.2.1.3.2., y ajustándose a una relación Mo:CTAB de 1:0.45, tal como se muestra en la Tabla 10. Con esta relación en peso se obtuvo la mayor área superficial del sulfuro de MoS₂ policristalino (204.44(2.84) m²/g). La misma muestra fue sujeta al protocolo de calcinación, fijando como temperaturas de calcinación: 350, 450, 500 y 700°C, permitiendo calcinar el material durante 4h, respectivamente. Los cambios fueron monitoreados por diversas técnicas tales como AQ, EA(CNHS), XRD, área *S_{BET}*, EDX-SEM y RAMAN. La Tabla 12, muestra los resultados de este análisis y las condiciones establecidas.

Tabla 12. Evaluación estructural de las variables físicas mas significativas en el sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia del surfactante CTAB y co-surfactante etilenglicol, en función de la temperatura de calcinación.

Temp. de Calcinación (°C)	AQ		EA (CHNS)			Relación molar S/Mo	Tamaño de cristal (nm) (†)	Área Superficial <i>S_{BET}</i> (m ² /g)
	Mo (%)	C (%)	N (%)	S (%)	S			
350	41.40	18.32	0.74	27.67	2.03	27(2)	n.o.	
450	39.91	17.47	0.56	27.05	1.98	29(2)	204.44	
550	39.95	17.16	0.64	26.94	2.01	33(2)	196.13	
700	38.99	15.52	0.55	26.73	2.05	38(3)	181.58	

Condiciones de reacción: Precursor metálico/50 ml etilenglicol, masa Li₂S + 40 mL de etilenglicol + 10 mL H₂O + CTAB, 160°, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de HClO₄, 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C en corriente de N₂, calcinación a diversas temperaturas, en corriente de N₂, durante 4h, rampa de calentamiento de 5°C/min. La velocidad de adición de los sustratos se estableció en 50 µL/min.

(†) Se realizó el ajuste usando el software MDI Jade (FWHM curve) basado en la ecuación de Debye-Scherrer.

n.o. no observado (las pastillas no fueron auto consistentes)

El análisis de distribución de tamaños, a través de TEM, no arrojó cambios significativos, en los sulfuros obtenidos

En todas las muestras se observó la presencia de un porcentaje muy bajo de Br (0.1%), obtenido a través de los análisis de EDX-SEM.

El análisis ICP y análisis EA (CHNS) mostró que la relación molar S/Mo cambia en unas pocas décimas, desde 1.98 hasta 2.05 unidades. Esta variación es coherente con la observada a través del análisis EDX-SEM. El análisis químico EDX, de áreas discretas (1µm²) de los diversos sistemas sintetizados mostros que la composición tienen variaciones despreciables, de manera que la composición de los materiales sintetizados es muy homogénea.

VII.3.3.1. XRD del sulfuro de molibdeno

El análisis XRD (Figura 49) en función de la temperatura de calcinación, muestra que los sulfuros sintetizados en presencia de CTAB, todos son sólidos pobremente cristalinos. La Tabla 11, muestra que a mayor temperatura el sistema es ligeramente más cristalino como consecuencia de la sinterización, que conduce a un ligero aumento del tamaño del cristal, medido a través de la ecuación de Debye-Scherrer. Conviene destacar dos aspectos importantes: a. cuando el material no ha sido calcinado (seco a 100°C), se observan en el difractograma bandas muy ensanchadas consecuencia de la baja o ninguna cristalinidad. Por encima de $2\theta > 30^\circ$, no se observan los picos de difracción característicos del sulfuro metálico. A bajos ángulos ($2\theta < 30^\circ$) se observan dos bandas ensanchadas, a 10 y 18°, respectivamente, que son consecuencia de la presencia de CTAB no cristalino dispersado en el sulfuro; b. Cuando la temperatura de calcinación del sulfuro es de 350°C, el material tiende a ser más cristalino y se observan los picos característicos del sulfuro a $2\theta < 30^\circ$, pero sin la presencia del pico de difracción (002), característico a bajos ángulos del sulfuro de molibdeno (en ausencia del surfactante). Para esta temperatura no se observa la presencia del surfactante, pues el T_g del CTAB, ocurre cerca de los 250°C.

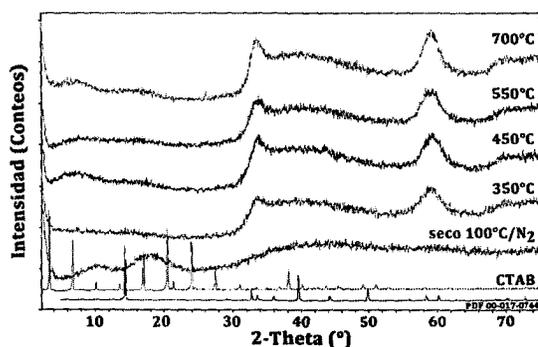


Figura 49. Análisis XRD en función de la temperatura de calcinación del sulfuro de molibdeno, sintetizado en presencia del surfactante CTAB.

VII.3.3.2. Area superficial S_{BET} del sulfuro de molibdeno

La temperatura de calcinación, t_{cal} , influye de manera considerable en el area superficial y se observa una correspondencia importante en el % de carbón (Figura 50). El material sintetizado que mostró mayor S_{BET} fue el calcinado a 450°C (204.44 m^2/g). Para temperaturas de calcinación mayores, el material tiende a sinteriza, lo que conduce a una disminución del area superficial efectiva del sulfuro. Por debajo de esta temperatura las pastillas para medir el area superficial no fueron autoconsistentes. A pesar de que hay una disminución en el area superficial los cambios de area, no son tan significativos, como ocurre en otros sistemas bulk homólogos, donde cambio similares de temperatura conducen a una disminución de hasta 80% del area superficial. Esta estabilidad intrínseca, sugiere la posibilidad de, a través de este método de síntesis, formar carburos o sistemas híbridos que suelen tener mucho mayor estabilidad [77], con formula del tipo MoS_xC_y .

La exfoliación de las lozas del sulfuro de molibdeno y la producción del carbón pirolítico, son consecuencia directa de la concentración inicial del surfactante y la temperatura de calcinación, durante el tratamiento termico. El área superficial, del sulfuro embebido en esta matriz, en consecuencia del %C presente, en su fase carbónica (reactiva).

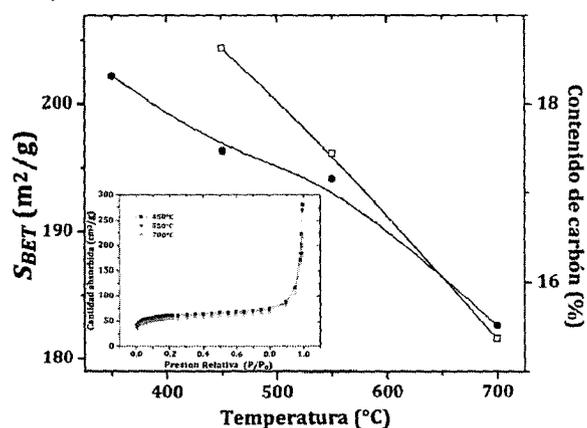


Figura 50. Dependencia del area S_{BET} y concentración de carbon [%] con la temperatura de calcinación. Recuadro inferior izquierdo. Isotermas de adsorción desorción de N_2 del sulfuro de molibdeno sintetizado a diversas temperaturas de calcinación

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

En el recuadro insertado en la parte inferior izquierda (Figura 50) muestra las isotermas de adsorción-desorción obtenidas para todos los materiales sintetizados en función del cambio de temperatura de calcinación. Las isotermas de adsorción pueden ser clasificadas como tipo II, según la clasificación IUPAC [78]. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. Este tipo de sistemas, muestra una total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, con la ausencia del lazo de histéresis.

VII.3.3.3. Cambio morfológico del sulfuro de molibdeno

En las micrografías del análisis SEM (Figura 51) para cada sulfuro calcinado a diversas temperaturas de calcinación, muestra, en general morfologías similares, donde se tienen sistemas altamente fracturados con tamaño de partículas en la escala nanométrica, sin la presencia de poros y cavidades. El sistema calcinado a 700°C, muestra la presencia de pequeñas burbujas como consecuencia de la emisión de gases, durante el protocolo de calcinación. El análisis químico en general, no tuvo variaciones significativas en la relación de S/Mo y fue entre 1.98 y 2.03, con la presencia de Br en todas las muestras (según análisis SEM-EDX).

VII.3.3.4. Estudio Raman del sulfuro de molibdeno

El análisis ICP, EA (CHNS) (Tabla 11) y análisis EDX, muestra que los materiales tienen una alta concentración de carbono que va desde 15-18% en peso. Esta variable es relevante pues algunas de las características físicas más importantes de los precursores sintetizados dependen grandemente del contenido de carbón. El análisis EDX demuestra que la relación S/Mo es muy homogénea. Los análisis SAED mostrados en la Figura 45, evidencian de que el sulfuro está disperso en toda la superficie. Basado en todas estas evidencias, es probable que ocurra, durante la calcinación del sulfuro, la formación de híbridos con estequiometría variable del tipo $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_y$, donde el carbono juega un papel muy importante pues dispersa al sulfuro y forma parte de la estructura, probablemente como un híbrido carbónico. La técnica Raman permite evidenciar tales propuestas. La Figura 52, muestra una serie de

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

espectros, donde se varía la temperatura de calcinación de sulfuro de molibdeno preparado en presencia del surfactante CTAB, además, incluyendo un patrón de carbón grafito y de sulfuro de molibdeno (molibdenita).

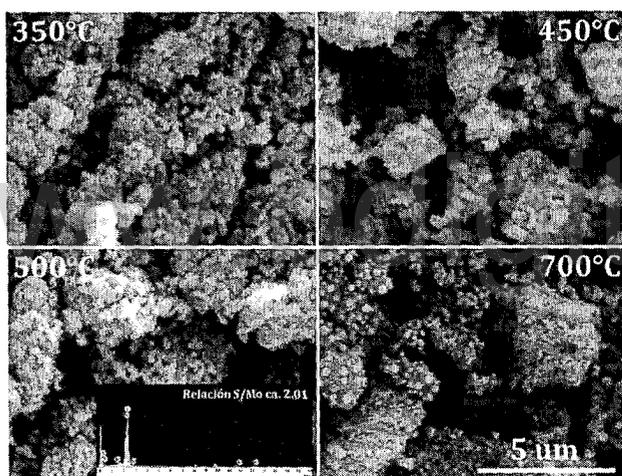


Figura 51. Micrografías SEM de los sulfuros de molibdeno/CTAB calcinados a diversas temperaturas, en corriente de N_2 , durante 4h. Análisis EDX (recuadro inferior izquierdo) del sulfuro de molibdeno

En dicha Figura se pueden observar básicamente dos regiones del espectro: *Región I*, desplazamientos Raman $< 800\text{ cm}^{-1}$ y *Región II*, desplazamientos Raman $> 800\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las señales del sulfuro de molibdeno y de la matriz de grafito pirolítico, respectivamente.

La Región I, muestra los modos activos de primer orden presentes en muchos estudios espectroscópicos Raman del MoS_2 . Quizás los más significativos, se aprecian en las fases calcinadas a mayor temperatura, tales como los modos E_{1g} (ca. 286 cm^{-1}), E_{2g}^1 (383 cm^{-1}) y A_{1g} (408 cm^{-1}). Todas las bandas de primer orden son el resultado de los modos vibracionales de la capa S-Mo-S. Algunos de los modos específicos de vibración no pueden apreciarse por la alta concentración de carbón en la muestra. Conviene destacar que el desplazamiento del patrón de bandas (hasta en 50 cm^{-1}) y su ensanchamiento, sugiere un cambio en la coordinación en la red y en la estructura cristalina del material con respecto al patrón.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Un examen minucioso en la Región I, revela que existen desplazamientos y ensanchamiento de las bandas con respecto a los valores de referencia en los dos picos más prominentes del sulfuro: uno en el plano E_{2g} (383 cm^{-1}) y otro fuera del plano A_{1g} (408 cm^{-1}). El modo en el plano corresponde a los átomos de azufre vibrando en una dirección y el átomo de molibdeno en la otra, mientras que el modo fuera del plano es un modo donde los átomos de azufre vibran por fuera del plano. Estas variaciones en los modos E_{2g} y A_{1g} son consecuencia de los cambios en el apilamiento de las capas que conforman al MoS_2 [34].

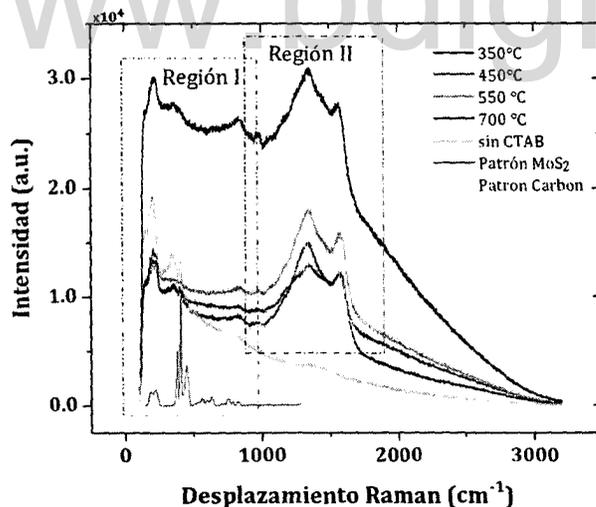


Figura 52. Estudio espectroscópico RAMAN en función de la temperatura de calcinación del sulfuro de molibdeno calcinado a distintas temperaturas. Incluye al sulfuro de molibdeno sintetizado solo en presencia de etilenglicol y al carbón grafito pirolítico sometido a templado térmico.

A través de las evidencias experimentales observamos que la temperatura de calcinación determina la morfología de los sulfuros sintetizados. A altas temperaturas es posible observar la formación de nano-hojas y/o tubulenos (Figura 45) con alta área superficial (efecto sponge-like a temperatura $> 450^\circ\text{C}$), donde no se observa apilamiento de los sulfuros formados. El análisis XRD (Figura 48) es coherente con esta propuesta, puesto que la desaparición del pico de difracción correspondiente al plano (002), solo es observado cuando ocurre apilamiento de las lozas de MoS_2 . A

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

bajas temperaturas de calcinación de sulfuro de molibdeno, es probable observar apilamiento como consecuencia de la menor ocurrencia del templado pirolítico (no se observó el efecto sponge-like a temperatura por debajo de 450°C).

Basado en estas premisas se verificó el desplazamiento Raman relativo, de los modos E_{2g} y A_{1g} , con respecto a los desplazamientos observados al sulfuro de molibdeno calcinado a 350°C, tal como se muestra en la Tabla 13 y Figura 53.

Tabla 13. Variación de los modos vibracionales E_{2g} y A_{1g} del sulfuro de molibdeno en función de la temperatura de calcinación

Temperatura de calcinación (°C)	Modos vibracionales	
	E_{2g} (383 cm^{-1})	A_{1g} (408 cm^{-1})
350	348	403
450	356	405
550	357	406
700	358	406

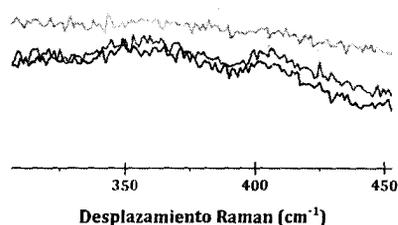


Figura 53. Variación de los modos vibracionales E_{2g} y A_{1g} del sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia del surfactante CTAB, en función de la temperatura de calcinación.

Changgu et al [34], demostró que un comportamiento de evolución de los modos de vibración, similar en el desplazamiento Raman para sulfuros metálicos, predice un apilamiento en las capas del sulfuro y el engrosamiento de las partículas, tal como el observado en la Figura 48. A menores temperaturas de calcinación es posible observar la superposición de capas de MoS_2 .

Para $t_{cal} > 450^\circ\text{C}$, el proceso de exfoliación ocurre, generando sistemas laminares, que colapsan a temperaturas mayores de 700°C. A $t_{cal} < 350^\circ\text{C}$, la baja

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

descomposición del CTAB, no permite la exfoliación del sulfuro, por lo que la morfología de este suele parecerse a los sistemas bulk clásico, con bajas áreas superficiales. *Evidentemente, esta característica, establece al agente surfactante como un director de estructura, basado en la temperatura del calcinación.*

Para la comprensión de la dispersión del sulfuro en la matriz de carbón, la Región II de espectro Raman es muy significativa. En primer lugar, las intensidades relativas de la Región II, es proporcional a la concentración de carbón en la matriz del sulfuro calcinado. Esta disminuye gradualmente en función de la temperatura de calcinación, y es coherente con lo obtenido con el análisis elemental (CHNS) mostrado en la Tabla 11. En la Región II, se observa principalmente bandas de absorción debido al grado de grafitización alcanzado por la muestra. El patrón de bandas corresponde básicamente a las bandas principales del espectro Raman del grafito, en la que se destacan la banda D_1 (ca. 1327 cm^{-1}) y la banda G (1580 cm^{-1}). La banda G , corresponde al modo vibracional E_{2g} , que es consecuencia de la vibración dentro de las capas aromáticas en la estructura del grafito (estiramiento de los enlaces hibridizados de carbono C-C tipo sp^2). Su presencia en todos los sistemas sugiere que estos han alcanzado un nivel de cristalinidad considerable típico de los grafitos minerales, quizás como consecuencia del templado por efectos de la calcinación. Es importante hacer notar que el sulfuro de molibdeno sintetizado sin la presencia de CTAB no mostró tal comportamiento [35, 36]. La presencia de la banda D_1 , se relaciona directamente con el grado de desorden de la estructura, como consecuencia a la pérdida de simetría de los cristales de grafito presentes [37-39]. La presencia de esta banda demuestra el grado de dispersión y polimorfismo del sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia del CTAB, calcinado en corriente de N_2 , además de sugerir la presencia de depósitos de carbón nanocristalinos. Los desplazamientos asimétricos observados en ambas bandas de los sulfuros de molibdeno calcinado en presencia de CTAB, para las diversas temperaturas, con respecto al grafito usado como patrón [35], son consecuencia de la coordinación del carbón en la estructura del sulfuro metálico; cambios simétricos en esta estructura de bandas del material carbonoso es un indicador de las temperaturas pico del metamorfismo, como consecuencia del grado de organización del material carbonoso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

El ensanchamiento de estas bandas G y D_1 demuestra una diversidad de coordinaciones en la red del sulfuro, que permite ratificar lo antes expuesto, la formación de sulfuros matálicos híbridos del tipo $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_y$.

VII.3.3.5. Resumen y discusión – Evolución estructural del sulfuro de molibdeno con la temperatura de calcinación

En resumen, la precipitación MoS_2 en presencia del surfactante CTAB, permite obtener sulfuros de metal, que bajo el tratamiento térmico en corriente de N_2 , se obtienen materiales amorfos pobremente cristalinos con diversas morfologías tales como nano-hojas y/o tubulenos, de alta área superficial y con alta estabilidad térmica. Estas dos características están asociadas a la cantidad de carbón pirolítico en el que se distribuye el sulfuro inorgánico. La distribución del sulfuro metálico, en dicha matriz, es muy homogénea. La formación del sulfuro de alta área superficial ocurre a una alta concentración relativa al metal de CTAB (>0.30) y a altas temperaturas de calcinación $> 350^\circ\text{C}$. Bajo estas condiciones ocurre la formación del sistema sponge-like. Todos los análisis sugieren la presencia del sulfuro y una concentración estable de carbón. Bajo esta premisa es posible predecir la formación de un compuesto de diversas estequiometrías, con la siguiente naturaleza MoS_xC_y . Este tipo de materiales híbridos que forma es un sulfuro embebido en una matriz de carbón que estabiliza al sulfuro y los dispersa de manera homogénea [26].

VII.3.4. Sulfuro de molibdeno no soportado sintetizado en presencia del surfactante CTAB, sujeto a extracción con mezcla de solventes y posterior reducción pirolítica con N_2 a alta temperatura

La síntesis de precursores catalíticos con el fin de aplicarse en reacciones de interés comercial, están siempre sujetos a una premisa importante: estos deben efectivamente estar libres de contaminantes que eventualmente puedan afectar negativamente la actividad y/o estabilidad de los mismos, para la reacción particular que fueron diseñados. En la Tabla 14, vimos que a pesar de las altas temperaturas de calcinación, la concentración de carbon en la matriz del precursor es alta y no se tiene

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

la certeza de cuanto de ésta, forma parte en la estructura final del precursor. Es por ello, que, siguiendo la propuesta de Ortiz *et al.*, [40] (Atrane Route), se estableció una pequeña modificación durante el proceso de síntesis que se bosqueja en la sección V.2.1.3.3., donde básicamente una vez obtenido el sulfuro, justo después del proceso de reflujo, el material es sujeto a una extracción bajo reflujo durante 24h en una mezcla, análoga a la usada por Ortiz *et al.*, de EtOH/HCl 7:1. Esta mezcla permite hacer la remoción del exceso del surfactante CTAB, que no ha reaccionado (carbón no reactivo)

La Tabla 14, muestra los resultados de los precursores sintetizados bajo las condiciones antes mencionadas. En dicha Tabla se establece la estequiometría obtenida y se compara con los precursores similares, donde se obtuvo el sulfuro de molibdeno solo en presencia de etilenglicol como solvente orgánico y en presencia del surfactante CTAB y una mezcla etilenglicol/agua como solvente.

Es importante mencionar un detalle experimental que tiene relevancia en los resultados obtenidos. Una vez reflujo el material durante 24h y posterior filtrado, se observó la formación, en las aguas madres, de cristales blancos, que fueron aislados y caracterizados. Estos cristales estaban constituidos básicamente por el surfactante CTAB, que no había reaccionado (determinado a través de análisis XRD, del sólido resultante).

El análisis ICP y EA (CHNS) de los sulfuros sintetizados en los distintos protocolos de síntesis, mostró que la relación molar de S/Mo entre el sistema extraído con la mezcla de solventes (EtOH:HCl) y el preparado en presencia de CTAB varía, en unas décimas desde 1.92 hasta 2.03 unidades; consecuencia de una pequeña disminución del %S. Como se había planteado, también se observó una disminución de ca. de 2% en peso de carbón. Es por ello el aumento relativo del porcentaje de Mo en el sulfuro obtenido. El análisis EDX-SEM, mostró para este precursor una relación molar de 1.89, que es coherente con la observada a través de AQ y EA (CHNS). Se observaron pequeñas impurezas de oxígeno. A partir de estos resultados se planteó la formación de sulfuro híbrido de molibdeno de fórmula empírica $\text{MoS}_{1.94}\text{C}_{1.51}$, al igual que en los sistemas sintetizados anteriormente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Tabla 14. Evaluación estructural de las variables físicas más significativas en el sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia del surfactante CTAB y co-surfactante etilenglicol, bajo extracción de mezcla de solventes EtOH/HCl (7:1).

Sulfuro de molibdeno	AQ (ICP)(%)		EA (CHNS) (%)		Relación molar S/Mo	Tamaño del cristal (nm)(§)	Área S _{BET} (m ² /g)	Estequiometría
	Mo	S	C	N				
MoS ₂ (†)	59.94	38.54	n.o.	n.o.	1.92	33(2)	82.95(0.79)	MoS _{1.92}
MoS ₂ (‡)	39.91	27.08	17.5	0.64	2.03	29(2)	204.44(2.84)	MoS _{2.03} C _{1.72}
MoS ₂ (€)	41.03	26.65	15.1	0.51	1.94	31(1)	210.23(1.02)	MoS _{1.94} C _{1.51}

‡€ Condiciones de síntesis: Precursor metálico/50 ml etilenglicol, masa Li₂S + 40 mL de etilenglicol + 10 mL H₂O + CTAB, temperatura de reflujo 160°C, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de HClO₄, 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C en corriente de N₂, calcinación a 450°C, en corriente de N₂, rampa de calentamiento de 5°C/min. La velocidad de adición de los sustratos se estableció en 50 µL/min. Las masas usadas de precursor metálico y surfactante son las mostradas en la tabla 10, con una relación en peso de Mo:CTAB 1:0.45.

‡ MoS₂ obtenido en la presencia del surfactante CTAB disuelto en etilenglicol y calcinado en corriente de N₂

€ MoS₂ obtenido en la presencia del surfactante CTAB disuelto en etilenglicol, extraído con mezcla de solventes EtOH:HCl relación 7:1, durante 24h, seco y posteriormente calcinado a 450°C, en corriente de N₂

† Se siguió la síntesis mostrada en la sección V.2.1.3.4.

§ Se realizó el ajuste usando el software MDI Jade (FWHM curve) basado en la ecuación de Debye-Scherrer

n.o. no observado (<0.01)

VII.3.4.1. XRD del sulfuro de molibdeno

El análisis XRD (Figura 54), muestra que los sulfuros sintetizados en presencia de CTAB, todos son sólidos pobremente cristalinos. Entre el sulfuro sintetizado en presencia del surfactante y el sulfuro sujeto a extracción con mezcla de solventes, se observan solo dos diferencias: a. $2\theta < 30^\circ$ aparecen pequeñas bandas muy ensanchadas quizás como consecuencia de la formación de óxidos de molibdeno de estequiometría desconocida (MoO_x), o podría explicarse por la oxidación en la superficie del sulfuro formando especies sulfato (SO₄²⁻). Otro hecho factible es la posibilidad de apilamiento de capas de MoS₂, en una proporción muy baja, favoreciendo la reaparición del pico de difracción (002). b. $2\theta = 40^\circ$, se observa que este plano (103) de crecimiento es favorecido, quizás como consecuencia de un ligero aumento de la cristalinidad de todo el sulfuro.

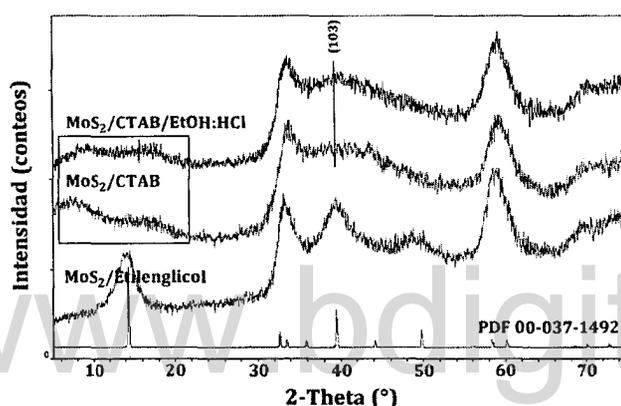


Figura 54. Análisis XRD comparativo de sulfuros de molibdeno sintetizados en presencia del surfactante CTAB y extraídos con mezcla de solventes EtOH:HCl con una relación 7:1

VII.3.4.2. Evolución del Área S_{BET} del sulfuro de molibdeno

El objetivo de esta modificación en el protocolo de síntesis, efectuando la extracción en presencia de la mezcla de solventes, es minimizar la presencia del surfactante no reactivo. Efectivamente se observó una disminución del %C, y del %S, con un aumento relativo de la fase metálica. Este cambio permitió algunos cambios estructurales importantes. Quizás el inmediato observado fue un ligero aumento del área S_{BET} , desde 204.44 hasta 210.23 m^2/g (Figura 55), con una disminución de cerca del 30% del área superficial. Efectivamente este cambio tan importante es consecuencia de un cambio sustancial en la morfología del material, expuesto a la extracción. Las isothermas de absorción-desorción obtenidas, corresponden a un sistema bulk clásico, tipo II.

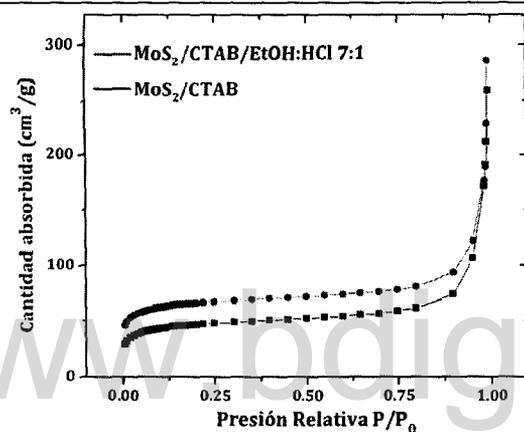


Figura 55. Análisis comparativo del área S_{BET} , para los sulfuros sintetizados en presencia del surfactante CTAB y del sulfuro sujeto a extracción por mezcla de solventes.

VII.3.4.3. TEM del sulfuro de molibdeno

El análisis TEM, permite verificar tales cambios en el área superficial. La Figura 56(A), muestra una micrografía, donde es posible observar la presencia de partículas que van entre 140 y 200 nm de diámetro (recuadro inferior izquierdo) y la superposición de nano-hojas con tamaños > 200 nm. El análisis SAED, permitió verificar que tanto las nano-hojas como las nanopartículas corresponden a sulfuro de molibdeno. Este cambio en la morfología, es la causa más probable del ligero cambio en el S_{BET} . En ninguna de las micrografías analizadas, se observó nuevamente la formación de tubulenos y superficies tipo trapo. En la Figura 56(B) se observó una micrografía SEM del sulfuro sujeto a la extracción de solventes. El material está constituido por pequeños granos amorfos, en la escala micrométrica, con superficies perfectamente definidas. El análisis EDX (recuadro superior derecho) de la superficie, fue realizado para diversas áreas de la muestra (aprox. $1 \mu\text{m}^2$), y en todos los casos la relación S/Mo era de ca. de 1.89, que sugiere que las muestras son, al igual que en los casos anteriores, muy homogéneas. Lo que sugiere que el sulfuro de molibdeno obtenido se dispersa en toda la muestra. Nuevamente, la diferencia observada con respecto a la relación ideal del S/Mo sugiere la formación del sulfuro híbrido, aun para este sistema extraído de $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_y$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

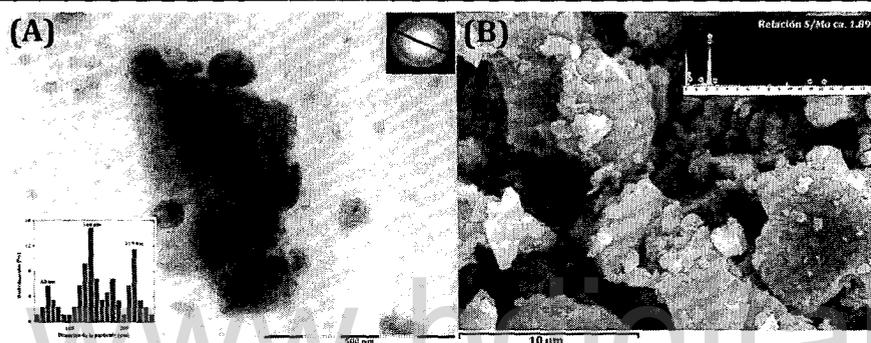


Figura 56. Micrografías TEM y SEM, del sulfuro de molibdeno, sintetizado en presencia del surfactante CTAB y sujeto extracción por mezcla de solventes EtOH:HCl 7:1, durante 24h a temperatura de reflujo, bajo fuerte agitación. (A) Recuadro superior derecho análisis SAED de las nanopartículas y de las nanohojas de sulfuro de molibdeno. Recuadro inferior izquierdo, análisis de distribución de tamaño de partícula. (B) Recuadro superior derecho, análisis SEM-EDX del material fresco. Todas las medidas fueron realizadas en el sulfuro calcinado.

VII.3.4.4. Análisis comparativo del Raman del sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia del CTAB y sujeto a extracción con mezcla de solventes EtOH:HCl

El estudio Raman comparativo de los dos sistemas sintetizados en presencia de CTAB y el mismo extraído a través de mezcla de solvente (EtOH:HCl 7:1) (Figura 57), muestra pequeñas diferencias, pero que resultan muy informativas, en cuanto a la composición y morfología de los materiales. Las intensidades relativas revelan que el proceso de extracción con mezcla de solventes, efectivamente permite disminuir la concentración de la fase carbónica en la matriz del material híbrido obtenido (evidenciado por los análisis AE(CHNS)), con un aumento relativo en la concentración del sulfuro de molibdeno en la matriz carbónica. El patrón de bandas, tal como se esperaba tiene un comportamiento análogo al mostrado en la sección anterior, donde se observan las bandas principales del espectro Raman del grafito, la banda D_1 (ca. 1327 cm^{-1}) y la banda G (1580 cm^{-1}). La presencia de la banda D_1 , tal como se había comentado, se relaciona directamente con el grado de desorden de la estructura, como consecuencia a la pérdida de simetría de los cristales de grafito presentes [37-39]. La presencia de esta banda demuestra el grado de dispersión y polimorfismo del sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia del CTAB, calcinado en corriente de N_2 , además

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

de sugerir la presencia de depósitos de carbón nanocrystalinos. Es interesante, que a pesar de los cambios en la morfología de los materiales, no se observó un desplazamiento en el máximo de bandas de la fase del sulfuro y la fase carbónica. Esto sugiere que ambos sistemas tienen un entorno químico similar. Los cambios morfológicos ocurridos durante el proceso de reflujo, no involucraron cambios significativos en la fase carbónica del sulfuro. Con respecto a los espectros Raman de los patrones de MoS₂ y grafito pirolizado, se observan pequeños desplazamientos como consecuencia de la dispersión de las dos fases y formación del sistema híbrido MoS_{2-x}C_y.

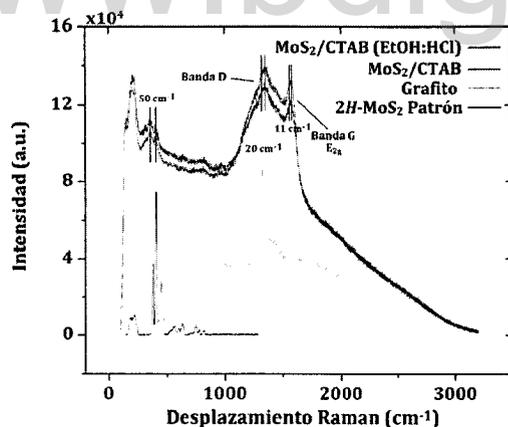


Figura 57. Desplazamiento Raman del sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia de CTAB y bajo extracción de solventes EtOH:HCl (7:1), respectivamente.

VII.3.4.5. Resumen y discusión - Cambio morfológico del sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia de CTAB sujeto a extracción por mezcla de solventes EtOH:HCl

Estos cambios en el protocolo de síntesis, demuestran que el reflujo del precursor sulfuro de molibdeno, sujeto a un proceso de extracción con mezcla de solventes, permiten un cambio estructural, donde se originan partículas del sulfuro híbrido de molibdeno MoS_xC_y, con la persistencia de nanolaminas, que favorecen el aumento del S_{BET}, a pesar de la disminución del %C, en el material. Esta disminución es consecuencia de la sustracción del CTAB persistente en la fase carbonica, no reactivo. Sin duda estos cambios a la hora de evaluar su actividad catalítica, pueden ser

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

importantes, en términos, no de actividad, pero si de selectividad. Es importante resaltar, que durante el proceso de extracción es probable formar óxidos de molibdeno (MoO_x), tal como lo sugiere los análisis de EDX y XRD. El producto formado al igual que el sintetizado en presencia de CTAB, es un sulfuro de molibdeno en una matriz de carbon, que se dispersa, y tiene estequiometria variable del tipo $\text{MoS}_{2-x}\text{Cx}$.

VII.3.5. Óxido de molibdeno a partir de sulfuro de molibdeno no soportado, sintetizado en presencia de surfactantes por reducción pirolítica del sulfuro metálico y posterior oxidación in situ a altas temperaturas.

Básicamente, el óxido de molibdeno, es clasificado en dos tipos: la fase $\alpha\text{-MoO}_3$ ortorrómbica termodinámicamente estable y la fase monoclinica $\beta\text{-MoO}_3$, con estructura anisotrópico [41]. Diferentes métodos se han usado para producir el $\alpha\text{-MoO}_3$ con diferentes propiedades tales como: oxidación directa de Mo [42], evaporación de polvos de molibdeno [43], precipitación [44] y método hidrotermal [45].

La síntesis del $\alpha\text{-MoO}_3$ a partir del sulfuro, a través de un proceso primario de reducción pirolítica y una posterior oxidación en presencia de aire seco a alta temperatura, es un método alternativo para obtener al MoO_3 , con la alta área superficial.

Los objetivos de obtener los óxidos de los respectivos sulfuros, a través de esta técnica, inicialmente era: verificar las relaciones en masa de los sulfuros obtenidos, pues no era posible digerir estos sistemas, para ser luego analizados a través de ICP, y por otro lado, procurar obtener nanopartículas del óxido del metal, bajo el supuesto de la fuerte estabilidad del sulfuro embebido en la matriz; de esta manera nos permitiera tener un óxido de alta área superficial.

La oxidación, efectivamente permite obtener el óxido del respectivo sulfuro, que nos da algunos indicios adicionales de las fases presentes en el sulfuro híbrido precursor. Aun cuando, no es el todo posible correlacionar las propiedades

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

fisicoquímicas de los óxidos con su respectivo sulfuro, fue posible obtener materiales, con características interesantes, que comentaremos en adelante.

En la sección V.2.1.3.4 se muestra el procedimiento realizado para la obtención del óxido de molibdeno. En la Tabla 15, se muestran las características físicas y químicas del precursor sintetizado bajo las condiciones antes mencionadas. En dicha Tabla se establece la estequiometría obtenida, para este material.

Tabla 15. Evaluación estructural de las variables físicas más significativas en el óxido de molibdeno sintetizado en presencia del surfactante CTAB y co-surfactante etilenglicol, bajo tratamiento térmico con N₂ y posterior oxidación a alta temperatura en presencia de aire seco

Óxido de molibdeno	EA (CHNS) (%)				Relación molar O/Mo	Tamaño del cristal (nm)(§)	Área S _{BET} (m ² /g)
	Mo	S	C	N			
MoO ₃	69.01	0.85	0.05	0.061	2.61	>100	1.304(0.016)

Condiciones de síntesis: Precursor metálico/50 ml etilenglicol, masa Li₂S + 40 mL de etilenglicol + 10 mL H₂O + CTAB, temperatura de reflujo 160°C, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de HClO₄, 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C en corriente de N₂, calcinación a 450°C, en corriente de N₂, posterior calcinación en presencia de aire seco por 4h, rampa de calentamiento de 5°C/min. La velocidad de adición de los sustratos se estableció en 50 µL/min. Las masas usadas de precursor metálico y surfactante son las mostradas en la Tabla 10, con una relación en peso de Mo:CTAB 1:0.45.

§ Se realizó el ajuste usando el software MDI Jade (FWHM curve) basado en la ecuación de Debye-Scherrer

n.o. no observado (<0.01).

A través de EDX-SEM, se observó la presencia de %Br < 0.05

El producto fue caracterizado a través de diversas técnicas XRD, SAED, S_{BET}, TEM, HRTEM, SEM-EDX, infrarrojo y XPS.

El análisis ICP y AE (CHNS) demuestra la presencia en muy bajas concentraciones de S, C y N, como consecuencia de la persistencia de una mínima concentración del sulfuro precipitado y del contenido de N y Br del surfactante. La relación en masa se corresponde a un óxido metálico mixto. El área superficial del óxido sintetizado fue de 1.304(0.016) m²/g.

VII.3.5.1. Análisis XRD del óxido de molibdeno

A través de XRD (Figura 58) se observó un patrón de difracción de los tres picos de un sistema ortorrómbico MoO₃ que indexa con el patrón PDF 05-0508. El pico

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

de difracción (020) de $2\theta = 12.8^\circ$ fue detectado claramente, que es indicativo de la presencia de la fase ortorrómbica. Los parámetros de red (Å) fueron calculados, usando el software MDI Jade v5. para una fase ortorrómbica [90] obteniéndose los parámetros mostrados en la Tabla 16.

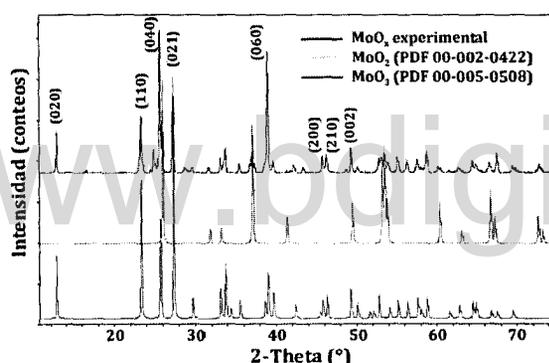


Figura 58. XRD de los polvos frescos del óxido de molibdeno obtenido. El material fue calcinado a 450° , en corriente reductora de N_2 y posteriormente en corriente oxidante de aire seco

El difractograma indica la presencia de dos fases, con una abundancia relativa de 99.6% de MoO_3 y 0.4% de MoO_2 . El análisis del difractograma, permitió obtener el tamaño del cristal, a través de la ecuación de Debye-Scherrer que fue > 100 nm, tal como se esperaba para este sistema altamente cristalino.

Tabla 16. Parámetros de celda del MoO_3 calcinado a 450° , donde MoO_3 es la fase mayoritaria

Grupo Espacial	Parámetros de celda				
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	V (Å ³)
PDF 05-0508 (Pbnm(62))	3.9220	13.8580	3.6970	90	202.99
Calculado (Pbnm)	3.9290	13.8560	3.644	90	201.11

El objetivo de esta síntesis, a través de la oxidación secundaria (durante el protocolo de calcinación) era el de obtener un óxido de alta área superficial. Lamentablemente, para estas condiciones de oxidación, en presencia de aire, el sulfuro embebido en la matriz carbónica, descompone rápidamente, permitiendo el colapso parcial de las nanopartículas, que induce una alta agregación del óxido

formado, de manera que su área superficial disminuye drásticamente hasta unos pocos m^2/g .

VII.3.5.2. Análisis TEM y SEM del óxido de molibdeno

El análisis de las micrografías TEM (Figura 59) demuestra el cambio morfológico del material durante el proceso de oxidación del sulfuro de molibdeno previamente formado. Los materiales son una suerte de leños apilados superpuestos, con tamaños en la escala micrométrica.

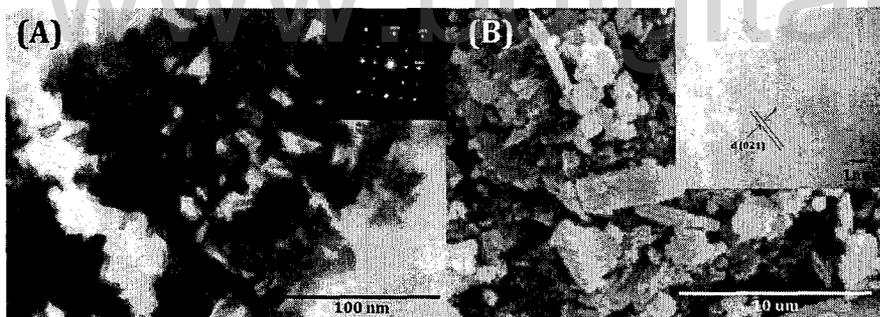


Figura 59. (A) Micrografía TEM de $\alpha\text{-MoO}_3$ de los polvos frescos del óxido de molibdeno obtenido. Recuadro superior derecho muestra análisis SAED. (B) Micrografía SEM del $\alpha\text{-MoO}_3$. El material fue calcinado a 450° , en corriente reductora de N_2 y posteriormente en corriente oxidante de aire seco. Recuadro superior derecho muestra HRTEM del óxido de molibdeno.

El patrón SAED (Figura 59(A), recuadro superior derecho) fue indexado a los planos cristalográficos (002), (202) y (200), que son específicos al $\alpha\text{-MoO}_3$ ortorrómbico [46]. Para este análisis un haz de electrones fue orientado a lo largo de la dirección [010]. El plano cristalográfico (021) con 0.33 nm de espaciado fue detectado por HRTEM (Figura 68(B), recuadro superior derecho), lo que demuestra la naturaleza cristalina del producto. Estos análisis son coherentes con los XRD, mostrados en la Figura 58.

La imagen del análisis SEM (Figura 59(B)), muestra que el MoO_3 , está constituido por diversas morfologías, con la presencia de granos y varillas, en un rango desde unos cientos de nanómetros hasta pequeñas superficies seccionadas de tamaño micrométrico.

VII.3.5.3. Análisis IRFT y Raman del óxido de molibdeno

El espectro Raman (Figura 60(A)) de los cristales obtenidos fue estudiado en el rango de 150-1500 cm^{-1} . Este espectro es característico de una estructura cristalina altamente ordenada, y sus picos son de muy alta intensidad. Se detectaron 12 picos típicos Raman de este sistema, reportados en la literatura [47]. El pico a 990 cm^{-1} es específico del modo de estiramiento asimétrico Mo=O, para oxígeno terminal [46]. El pico más fuerte estuvo a 813 cm^{-1} y es específico de los modos de estiramiento de los oxígenos doblemente coordinados en puente Mo₂-O [48], causado por los oxígenos en esquina comunes a los dos octaedros.

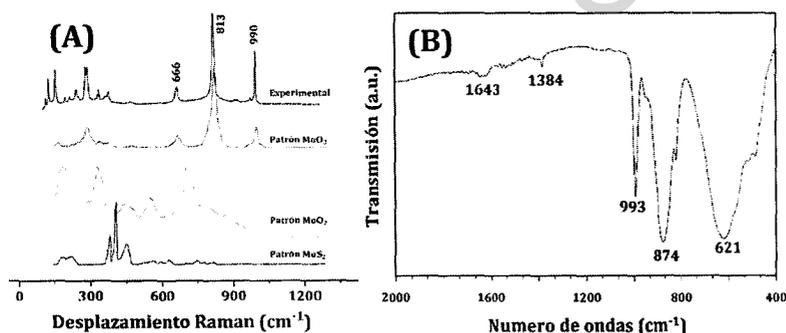


Figura 60. (A) Análisis Raman del α -MoO₃ y (B) Espectro FTIR del α -MoO₃ obtenido después del proceso de calcinación del sulfuro de Molibdeno a 450°C.

El pico a 666 cm^{-1} es consecuencia del estiramiento Mo₃-O de los oxígenos en puente triplemente coordinados. Algunos de los picos Raman se desplazaron positiva/negativamente debido al incremento o decrecimiento de la constante de los productos. En el espectro Raman no se observó la presencia de MoO₂ y MoS₂. El espectro IRFT (Figura 60(B)) del α -MoO₃, se tomó en un rango de 400-2000 cm^{-1} . Tres vibraciones fuertes fueron detectadas a 666, 813 y 990 cm^{-1} , asociado respectivamente con los modos de estiramiento del oxígeno unido a los tres átomos metálicos, el modo de estiramiento del oxígeno de la unidad Mo-O-Mo, y el modo de estiramiento M=O, específicamente de la fase ortorrómbica del α -MoO₃ [49]. Dos vibraciones débiles también fueron detectadas a 1384 y 1643 cm^{-1} , asociadas con el modo de vibración del enlace Mo-OH y aleteo del agua adsorbida, respectivamente.

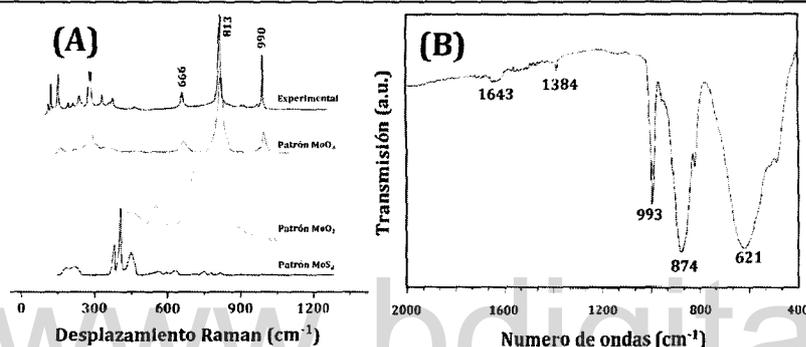


Figura 60. (A) Análisis Raman del α - MoO_3 y (B) Espectro FTIR del α - MoO_3 obtenido después del proceso de calcinación del sulfuro de Molibdeno a 450°C .

VII.3.5.4. Análisis XPS del óxido de molibdeno

El análisis XPS permitió determinar la presencia y concentración relativa de las especies de Mo^{6+} y Mo^{4+} , en el producto oxidado, a través de la deconvolución de las curvas para la región de $\text{Mo}3d$. Este ajuste evidenció la presencia de las especies Mo^{6+} y Mo^{4+} . La Figura 61, se muestra el ajuste detallado de las curvas realizado para el espectro de la región $\text{Mo}3d$ del precursor oxidado. En el caso del azufre se observó la presencia de dos señales, una a aprox. 162.2 eV , que indica la presencia de azufre como ion sulfuro y otra a 233.3 eV que indica la presencia de iones sulfato, SO_4^{2-} [49]. La presencia de sulfatos es consecuencia de la oxidación del sulfuro durante el proceso de calcinación en presencia de aire a alta temperatura. La señal de $\text{O } 1s$ tuvo un valor de energía de 531.77 , que indica de manera inequívoca que el oxígeno principalmente está presente como un óxido, que es debido a la formación de MoO_3 , el cual también es responsable de la baja cantidad de Mo(IV) detectado en el sólido.

A través de la deconvolución de las curvas fue posible cuantificar el $\%\text{Mo}^{6+}$ y $\%\text{Mo}^{4+}$, que fue de 91.4% y 8.6% , respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

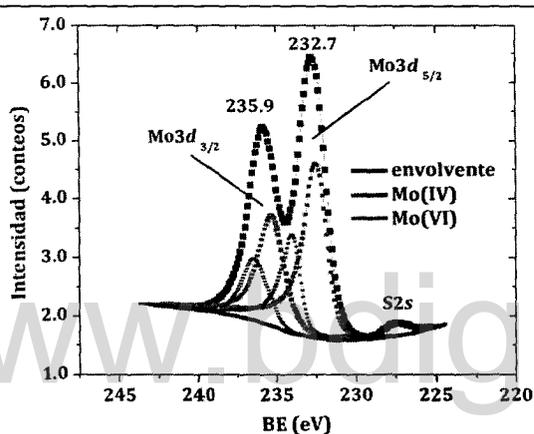


Figura 61. Espectro XPS del MoO₃, sintetizado bajo el protocolo de reducción pirolítica y oxidación a altas temperaturas. La Figura muestra la deconvolución de los diferentes estados de oxidación para Mo⁶⁺ y Mo⁴⁺.

VII.3.5.5. Resumen y Discusión - Óxido de molibdeno

La síntesis del óxido de molibdeno, a través de una modificación durante el protocolo de calcinación, obtenido por una reducción pirolítica en presencia de N₂ y una posterior oxidación, en presencia de aire seco, a la misma temperatura (450°C), forma una mezcla de fases cristalinas, constituida básicamente por α -MoO₃ ortorrómbico (ca. 99%). Este óxido tiene un área superficial muy baja, en el orden de los 2 m²/g, que no se ajusta al objetivo establecido para este Trabajo Doctoral. El colapso de las partículas, por efecto de la oxidación a alta temperatura, induce a una drástica disminución del área superficial. Esta característica lo hacen poco apetecible para casi ninguna reacción catalítica.

A pesar de no cumplir con esta característica física, el precursor tiene una morfología atípica para este tipo de materiales.

VII.3.6. Conclusiones Preliminares -Sulfuros y óxido de molibdeno obtenidos en presencia del surfactante CTAB -

La síntesis del sulfuro de molibdeno, en presencia del surfactante CTAB, usando como precursor metálico el MoCl_5 y como precursor de sulfuro el Li_2S , y el co-surfactante etilenglicol, permite obtener, bajo condiciones reductoras a alta temperatura (corriente de N_2), materiales con alta area superficial $> 200 \text{ m}^2/\text{g}$, que está constituido por un sulfuro altamente disperso en la fase carbónica formada, de fórmula $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_y$, que es un híbrido de alta resistencia térmica, con morfologías tipo trapo, que lo hacen buen candidato como catalizador en reacciones de HDS.

La Tabla 17 resume las características más importantes de los precursores sintetizados.

Tabla 17. Resumen de las características físicas y químicas más relevantes de los sulfuros y óxido de molibdeno sintetizados

Propiedades						
Precursor Sintetizado	Relación molar S/Mo	C (%)	O (%)	Estequiometria	Area Superficial S_{BET} (m^2/g)	Fases Presentes
MoS_2 (€)	1.92	n.o.	n.o.	$\text{MoS}_{1.92}$	82.95(0.79)	MoS_2
MoS_2C_x (†)	2.03	17.5	n.o.	$\text{MoS}_{2.03}\text{C}_{1.72}$	204.44(2.84)	MoS_2
MoS_2C_x (‡)	1.94	15.1	n.o.	$\text{MoS}_{1.94}\text{C}_{1.51}$	210.23(1.02)	MoS_2
MoO_3 (§)	---	n.o.	~30.01	$\text{MoO}_{2.61}$	1.304(0.016)	$\text{MoO}_3, \text{MoO}_2$

(€) Sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia de etilenglicol como solvente

(†) Sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia del surfactante CTAB y calcinado en presencia de N_2 a 450°C durante 4h

(‡) Sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia del surfactante CTAB, sujeto a extracción con mezcla de solventes (EtOH:HCl 7:1) y calcinado en presencia de N_2 a 450°C durante 4h

(§) Óxido de molibdeno obtenido de la reducción pirolítica y oxidación con aire seco a 450°C , del sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia de CTAB/etilenglicol

Las fases presentes fueron verificadas a través de XRD y sus respectivos patrones n.o. no observada ó < 0.05 unidades

Los átomos de S en el sulfuro de molibdeno (para materiales no soportados) no son fácilmente sustituidos por los átomos de carbono, excepto en la presencia de condiciones experimentales severas (altas presiones y altas temperaturas) [27]. Las evidencias sugieren, que la estructura de la fase carbónica esta comprometida por la presencia del MoS_2 . Este cambio, altera el ambiente químico de ambos sistemas, consecuencia de la integración del sulfuro a la red carbónica, y/o por efecto de la deposición de las nano-laminas sobre el carbón. Es probable, que bajo las condiciones de reacción ocurra una pronunciada carburización del sulfuro que puede inducir a una

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

segregación de fases, permitiendo la formación de un carburo y/o un sistema híbrido con una estequiometría del tipo $\text{MoS}_{2-x}\text{Cy}$, que esta fuertemente determinada por la concentración del surfactante, la concentración del precursor metálico y la temperatura de calcinación.

El catalizador no soportado, es mas bien una entidad sulfocarburo, ubicada principalmente en los bordes, mientras que una estructura mayor (sulfuro del metal) se conserva. Esto podría explicar la estabilidad térmica, de este tipo de materiales. De hecho se observó una proporcionalidad directa entre la cantidad inicial de azufre y la cantidad final de carbono presente en la fase estabilizada, para una temperatura determinada.

Por otro lado, la presencia del agente surfactante, en el precipitado inicial, durante su descomposición térmica, genera sorprendentes cambios en la morfología del sulfuro, inducida por el agente tensoactivo, confirmada por las imágenes TEM. De acuerdo con los datos de difracción de rayos X, los sólidos preparados sin tensoactivo, consistieron de pilas entre al menos 5-10 lozas de MoS_2 , mientras que solo una hoja del sulfuro, podría conformar, al sintetizado en presencia del surfactante. Este cambio va acompañado de una disminución en el tamaño de partícula, que conducen a un incremento en la dispersión de la fase activa.

Estas observaciones son un estudio preliminar de la interacción del sulfuro de molibdeno y el carbono. Son necesarios estudios complementarios con el fin de saber las causas y consecuencias de esta fase estabilizada, principalmente desde el punto de vista catalítico.

Las capas individuales del $\text{MoS}_{2-x}\text{Cy}$ son inestables, y pueden plegarse para formar tubulenos con estructuras regulares, tal como lo evidencian las imágenes TEM. El calentamiento puede favorecer nuevamente el apilamiento de las lozas ($t_{cal} > 550^\circ\text{C}$). De hecho la extracción durante 24h, permitió la formación de nanopartículas del sulfuro, favoreciendo ligeramente el aumento del área superficial, por efecto de la eliminación del carbono no reactivo (CTAB), que le enmascara.

La oxidación del sulfuro a altas temperaturas, conduce a un colapso estructural de las nanoestructuras formadas, reduciendo drásticamente el área superficial del material, obteniéndose la fase termodinámicamente favorecida del MoO_3 .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Bajo la propuesta anterior, sustentada en todas las evidencias experimentales, es posible extender este método de síntesis a nuevos materiales tales con sulfuros mixtos, así denominados, CoMoS_xC_y y NiMoS_xC_y , con objetivo de que estos nuevos materiales también tengan alta área superficial S_{BET} , susceptibles a ser usados como precursores catalíticos en reacciones de HDS, recordando el efecto de promoción sinérgico del cobalto o níquel en la actividad del sulfuro de molibdeno que ha sido extensivamente estudiado por muchos años en las reacciones de hidrotratamiento.

Se sintetizaron los sulfuros mixtos, análogo a lo realizado para el sulfuro de molibdeno, siguiendo los mismos protocolos de síntesis para cada nuevo precursor, tal como se muestra en las secciones siguientes.