



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No 00062

Matrícula: 209382150

EFFECTO DEL SOLVENTE EN LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES NiWS SOPORTADOS, A PARTIR DE ACETILACETONATO DE NÍQUEL

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:30 horas del día 28 del mes de septiembre del año 2016 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. JOSE ESCOBAR AGUILAR
- DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES
- DR. MARCO ANTONIO SANCHEZ CASTILLO
- DR. JAVIER RIVERA DE LA ROSA
- DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: LUIS GERARDO WOOLFOLK FRÍAS

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

## Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



LUIS GERARDO WOOLFOLK FRIAS  
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. JOSE ESCOBAR AGUILAR

VOCAL

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

VOCAL

DR. MARCO ANTONIO SANCHEZ CASTILLO

VOCAL

DR. JAVIER RIVERA DE LA ROSA

SECRETARIO

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

Ciudad de México a 28 de septiembre de 2016

**Efecto del solvente en la síntesis de  
catalizadores NiWS soportados, a partir de  
acetilacetionato de níquel**

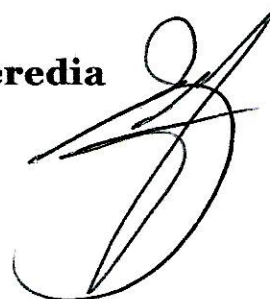
**TESIS**

**Que para obtener el grado académico de  
Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)**

**Presenta**

**Luis Gerardo Woolfolk Frias**

**Asesor Dr. José Antonio De los Reyes Heredia**



**Jurado:**

**Dr. José Escobar Aguilar (IMP, DF)**

**Dr. Javier Rivera De la Rosa (NL)**

**Dr. Sergio Antonio Gomez Torres (UAM-I, DF)**

**Dr. Marco Antonio Sánchez Castillo (UASLP, SLP)**



## Agradecimientos

---

La elaboración del presente trabajo no habría sido posible sin el apoyo y la paciencia de las personas que me acompañaron en este proceso:

Mi madre, mi padre y mi abuela, que nunca se cansan de ver por nosotros y de alentarnos. Sé que puedo contar con ellos en todo momento para lo que necesite.

Mis hermanos Montserrat, Miguel Angel y Carlos Alberto, quienes están siempre para todo.

El Dr. José Antonio de los Reyes, quien empezó como mi asesor y terminó siendo mi amigo. Mi punto de referencia en cuanto a visión académica, autocrítica, elocuencia y rectitud.

Cindy, la mejor amiga, compañera, colega y confidente que una persona puede tener. Me siento muy afortunado de haber compartido con ella tantos años de desarrollo académico.

El Dr. Christophe Geantet, por las facilidades brindadas durante las increíbles estancias en Lyon; por los consejos y la confianza que me brindó.

Los revisores de esta tesis, doctores José Escobar, Javier Rivera, Marco Sánchez y Sergio Gómez, quienes tuvieron la disposición y la paciencia para revisar mi trabajo y que gracias a su perspectiva pude ampliar la mía.

Los amigos que siempre están ahí, porque sin ellos sería fácil perder la cordura. Enorme, Tuza, José, Aburto, Sónico, Lau, Thaisa, Katarina, Kary, Bree, Eli, Matteo, Elo, Nelly.

El grupo de trabajo de Catálisis Ambiental e Ingeniería de Reacción de la UAMI, Augusto, Tavizón, Dr. Alex, Dr. Peru, Eli.

Las personas que estuvieron ahí en alguna etapa de este crecimiento y que guardo en mi memoria con mucho cariño.

El señor F. MONIER.

CONACYT por la beca con número de registro 232097

*#Gracias*



# Índice

---

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo I - Introducción</b>	<b>3</b>
1.1 Marco del proyecto	5
1.2 Hidrodesulfuración	6
1.3 Catalizadores para hidrodesulfuración	10
1.3.1 Sistema NiWS	14
1.3.2 Soporte	15
1.3.3 Impregnación de tungsteno	15
1.4 Estrategias para optimizar la fase activa	16
1.5 Bis(acetilaceonato) de níquel	19
Conclusiones	22
Hipótesis	23
Objetivo	23
Referencias	24
<b>Capítulo II - Metodología experimental</b>	<b>29</b>
2.1 Caracterización del precursor de Ni	31
2.1.1 Curvas de calibración	32
2.1.2 Difracción de rayos X	34
2.2 Síntesis de catalizadores	34
2.2.1 Síntesis del catalizador W/Al	35
2.2.2 Síntesis de NiW-Ref	35
2.2.3 Impregnación de Ni(acac) <sub>2</sub>	35
2.2.4 Ecuación de Elovich (aspectos teóricos)	37
2.2.5 Cinética de segundo orden	39
2.3 Evaluación catalítica	40
2.4 Caracterización de los catalizadores	41
2.4.1 Análisis de productos de sulfuración por GC-MS	41
2.4.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	41
2.4.3 Microscopia electrónica de transmisión	42
Referencias	43
<b>Capítulo III – Caracterización del precursor</b>	<b>45</b>
3.1 Soluciones saturadas de Ni(acac) <sub>2</sub>	47
3.1.1 Caracterización por espectroscopia UV-Vis	47
3.1.2 Caracterización por espectroscopia FTIR	51

<b>3.2 Estructura del Ni(acac)<sub>2</sub></b>	<b>52</b>
3.2.1 Caracterización por espectroscopía FTIR	52
3.2.2 Difracción de rayos X	55
<b>3.3 Incorporación de Ni al catalizador de WS<sub>2</sub></b>	<b>57</b>
3.3.1 Cinética de adsorción	57
<b>Referencias</b>	<b>66</b>
<b>Capítulo IV – Activación, reacción y caracterización de catalizadores</b>	<b>67</b>
<b>4.1 Proceso de resulfuración</b>	<b>69</b>
<b>4.2 Hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT</b>	<b>81</b>
4.2.1 Selectividad	82
4.2.2 Efecto de la variación de parámetros en la incorporación de Ni sobre la actividad	87
<b>4.3 Caracterización de la fase NiWS</b>	<b>90</b>
4.3.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	90
4.3.1.1 Región W4f	90
4.3.1.2 Región Ni 2p	95
4.3.1.3 Región S 2p	101
4.3.2 Microscopía electrónica de transmisión	104
<b>Referencias</b>	<b>109</b>
<b>Capítulo V – Formación de la fase activa</b>	<b>111</b>
<b>5.1 Parámetros de campo ligando</b>	<b>113</b>
<b>5.2 Factores que intervienen en la adsorción de Ni(acac)<sub>2</sub></b>	<b>114</b>
5.2.1 Polarizabilidad	114
5.2.2 Interacción solvente – soporte	116
<b>5.3 Afinidad entre Ni(acac)<sub>2</sub> y sitios de borde de WS<sub>2</sub></b>	<b>117</b>
5.3.1 Similitudes entre propiedades de algunos tioles y grupos SH superficiales	117
<b>Referencias</b>	<b>122</b>
<b>Capítulo VI – Conclusiones y perspectivas</b>	<b>125</b>
<b>Conclusiones</b>	<b>127</b>
<b>Perspectivas</b>	<b>129</b>

## Resumen

---

Las normas, cada vez más estrictas, relativas a las cantidades máximas de precursores de contaminantes en combustibles y las composiciones de los crudos de origen más pesados, han motivado diseñar estrategias de investigación para mejorar los procesos de hidrotratamiento en las refinerías. En particular, una de estas es la búsqueda de catalizadores más activos y selectivos que los actuales de  $\text{NiMo}(\text{CoMo})\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El principal inconveniente en la síntesis de catalizadores Ni-W es la diferencia que presentan ambos metales en la temperatura a la que se lleva a cabo la formación de la fase sulfuro. Dado que la fase activa en la hidrosulfuración es una fase mixta Ni-W-S, la segregación de fases causada por esta diferencia de temperaturas resulta en catalizadores con baja actividad.

En este trabajo se estudió la síntesis del sistema catalítico Ni-W soportado en alúmina. La impregnación del precursor de níquel se llevó a cabo por el método de reflujo con una solución de acetilacetato de níquel sobre la fase sulfurada de tungsteno soportado. Los solventes usados en la incorporación del complejo de níquel fueron metanol, isopropanol, acetona y tolueno. Los catalizadores se evaluaron en la reacción de hidrosulfuración de 4,6 dimetil dibenzotiofeno y los resultados se compararon con un catalizador de referencia preparado con nitrato de níquel en solución acuosa por el método convencional de llenado de poro.

Los resultados de espectroscopía mostraron que la interacción entre el níquel y su entorno se modificó dependiendo del solvente utilizado. La velocidad de reacción del catalizador preparado con acetilacetato de níquel fue 3 veces mayor con respecto al catalizador preparado por el método convencional. Entre los catalizadores preparados con acetilacetato de níquel en los distintos solventes, el preparado a partir de una solución en metanol indujo la mayor velocidad de reacción específica; 130% mayor comparada con el catalizador sintetizado con tolueno como solvente.



Los estudios de XPS mostraron que en el catalizador preparado con metanol, el 100% del níquel impregnado estaba formando la fase activa NiWS, mientras que en el catalizador preparado en la solución de tolueno la distribución de especies de níquel se dividió en 37% NiWS y el balance en la fase segregada de sulfuro de níquel.

Con microscopía electrónica de transmisión se pudo ver que el solvente no tuvo ningún efecto sobre la fase sulfurada de tungsteno, por lo que las diferencias en actividad estaban dadas únicamente por su efecto sobre el níquel. Más aun, a partir de las dimensiones obtenidas por esta técnica, se pudo calcular la cantidad de sitios teóricos de borde disponibles. La similitud entre el valor obtenido con la cantidad de níquel depositada por el método de reflujado usando metanol como solvente, sugiere que la reacción de incorporación del promotor en dicho sistema es selectiva a los sitios de borde, contrario a lo que ocurrió con tolueno.

De acuerdo con el análisis de resultados presentado en este trabajo, las diferencias en actividad presentadas por los catalizadores sintetizados con diferentes solventes se deben a tres factores principalmente:

1. La elevada afinidad entre el complejo de níquel y los grupos sulfhidrilo del sulfuro de tungsteno comparada con la afinidad del complejo y los grupos OH del soporte.
2. La posible afinidad entre el solvente y la superficie de la alúmina, que puede repercutir en selectividad del complejo hacia sitios de borde.
3. La disociación del complejo trimérico en solventes polares, que podría estar asociada con el impedimento estérico de la molécula así como con la energía de enlace entre el metal y los oxígenos adyacentes.

---

# Capítulo I

---

## Introducción

---



## 1.1 Marco del proyecto

---

Dentro de los procesos que se llevan a cabo durante la refinación del petróleo, se encuentran las operaciones de hidrotratamiento catalítico (HDT). Estas consisten en hacer pasar una fracción de crudo a través de un lecho de partículas sólidas (catalizador) con el fin de mejorar la calidad de los productos de destilación. Entre los procesos más importantes de HDT se ubican los relacionados con la remoción catalítica de heteroátomos, entre los que destacan la hidrodeshidrogenación (HDO), hidrodeshidrogenación (HDN) y la hidrodeshulfuración (HDS).

Los compuestos azufrados son precursores de contaminantes que se encuentran en alta proporción en combustibles para vehículos automotores, especialmente en fracciones medias como el diésel. Su descomposición genera compuestos que además de ser tóxicos, dañan el motor y reducen la actividad del convertidor catalítico[1]. Además, estos compuestos pueden reducir la actividad en las etapas posteriores del proceso de refinación, debido al envenenamiento que sufren los catalizadores de dichas etapas.

En la década de 1970 la agencia de protección ambiental en Estados Unidos de América (EPA) lideró una serie de investigaciones respecto al control de emisiones como medida para mitigar el deterioro en la calidad del aire. Los primeros convertidores catalíticos, instalados en vehículos de combustión interna, vieron la luz en 1975. Durante los años siguientes, diversos autores señalaron que la presencia de compuestos azufrados y aromáticos en el combustible llevaba a la emisión de contaminantes como los óxidos de azufre  $SO_x$ . Hasta ese momento, la remoción de moléculas azufradas de cortes medios de petróleo tenía como principal objetivo evitar la corrosión en los quemadores caseros [2]. A partir de entonces, se ha tenido una tendencia global para reducir los niveles de contenido de azufre a cada vez menos partes por millón. En los años noventa se acordó en EUA reducir los niveles de 2000 a 500 ppm, después en 2000 y 2005 el máximo permisible fue de 350 ppm y 50 ppm respectivamente. Actualmente y desde el 2006, la legislación exige el uso de diésel de ultra bajo azufre (ULSD por sus siglas en inglés), que se refiere al diésel que contiene

15 ppm o menos[3]. En Suecia y Alemania existe una iniciativa desde el año 2000 para fomentar el uso de diésel que contiene entre 2 y 3 ppm de azufre.

En México, la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 (NOM-086) es la única referida a la calidad de los combustibles donde se establece un nivel máximo de azufre en diésel de 15 ppm (diésel ultra bajo azufre) a partir de 2009. Esta norma ha evolucionado y se derivó de la NOM-086-ECOL-1994, en la que se establecía el contenido de azufre en 500 ppm [3].

De manera paralela a la legislación, se debe contar con un desarrollo tecnológico capaz de acatar los lineamientos de la misma. La implementación de la legislación sobre los niveles de azufre en el combustible, conlleva una aceleración en el desarrollo de materiales catalíticos, ya que los catalizadores actuales no son capaces de eliminar los compuestos menos reactivos. La tecnología utilizada para cumplir con la norma vigente es la hidrodesulfuración catalítica ultra profunda (UD-HDS por sus siglas en inglés).

## 1.2. Hidrodesulfuración

---

Los cortes de petróleo, de donde se obtiene el diésel, contienen una gran variedad de moléculas azufradas entre las que destacan los tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, alquil-benzotiofeno y alqui-dibenzotiofeno. La hidrodesulfuración consiste en hacer pasar una fracción de petróleo destilado por un lecho catalítico en presencia de hidrógeno. Esta reacción da como producto sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), que es relativamente fácil de separar en una etapa posterior. Para la reacción de tiofenos con hidrógeno no existe ningún limitante termodinámico en la hidrodesulfuración[2]; la dificultad radica principalmente en la velocidad a la que estas reacciones se llevan a cabo.

En la Figura 1.1 se muestra de manera representativa la velocidad de reacción de algunos compuestos, de acuerdo con una exhaustiva revisión elaborada por C. Song [4]. La reactividad de los compuestos azufrados varía según su complejidad.

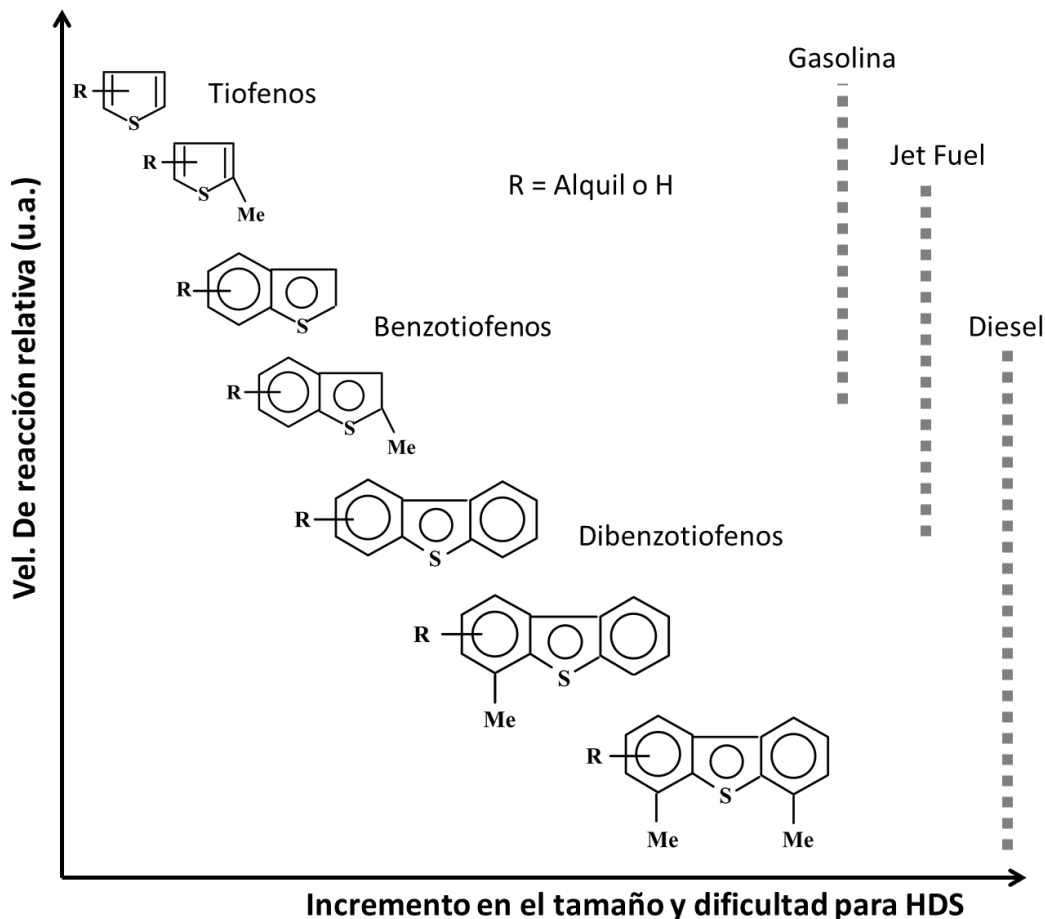


Figura 1.1. Relación entre velocidad de hidrodesulfuración y complejidad de la molécula. Adaptado de [4]

El reto de la hidrodesulfuración ultra profunda es la eliminación de compuestos de muy baja reactividad como los de la familia de alquil-dibenzotiofenos[4,5]. De acuerdo con diversos estudios realizados con cargas reales así como con moléculas modelo[2,6], los compuestos más refractarios en el diésel son aquellos dibenzotiofenos que tienen sustituyentes alquilo en las posiciones 4 y 6, La baja reactividad de estas moléculas se debe principalmente al efecto estérico de los grupos alquilo contiguos al átomo de azufre[7]. Sin embargo, no se descarta la contribución de un efecto electrónico inductivo por parte de los grupos metilo adyacentes [8,9]. Para demostrar esto, Ma y colaboradores utilizaron un modelo de densidad electrónica en el átomo de azufre y lo compararon con las velocidades de reacción

reportadas hasta esa fecha con moléculas del tipo tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno, los investigadores encontraron una correlación lineal siempre y cuando las posiciones 4 y 6 del dibenzotiofeno no estuvieran ocupadas.

De entre los compuestos refractarios presentes en las cargas de diésel, la molécula de 4,6 dimetil dibenzo[b,d]tiofeno (4,6 DMDBT) es la que presenta la reactividad mas baja en la hidrodesulfuración [10,11]. En la Figura 1.2 se ilustra una representación de esta molécula, generada con el paquete ChemSketch desarrollado por Advanced Chemistry Development, Inc., (ACD/Labs), donde se aprecia la proximidad de los sustituyentes metilo al heteroátomo.

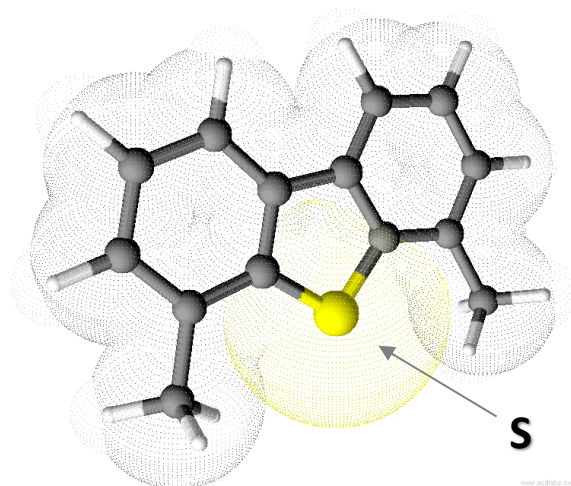


Figura 1.2. Molécula de 4,6 DMDBT

Para la desulfuración asistida por hidrógeno de la familia de dibenzotiofenos, las rutas más aceptadas son dos: La desulfuración directa (DDS) que consiste en la adsorción del heteroátomo sobre un sitio activo seguido por la hidrogenólisis de los enlaces C-S, formando como producto un bifenilo, y la hidrogenación catalítica (HYD) de los anillos bencénicos de la molécula que debilitan el enlace S-C, favoreciendo la remoción del azufre; esta última ruta da como productos del tipo ciclohexilo y fenil-ciclohexilo. No obstante, existen trabajos que proponen la existencia de una hidrogenación parcial previa al rompimiento del enlace C-S,

incluso para la ruta de desulfuración directa, así como la formación de intermediarios sulfuro-hidrogenados formados en vías paralelas[12,13].

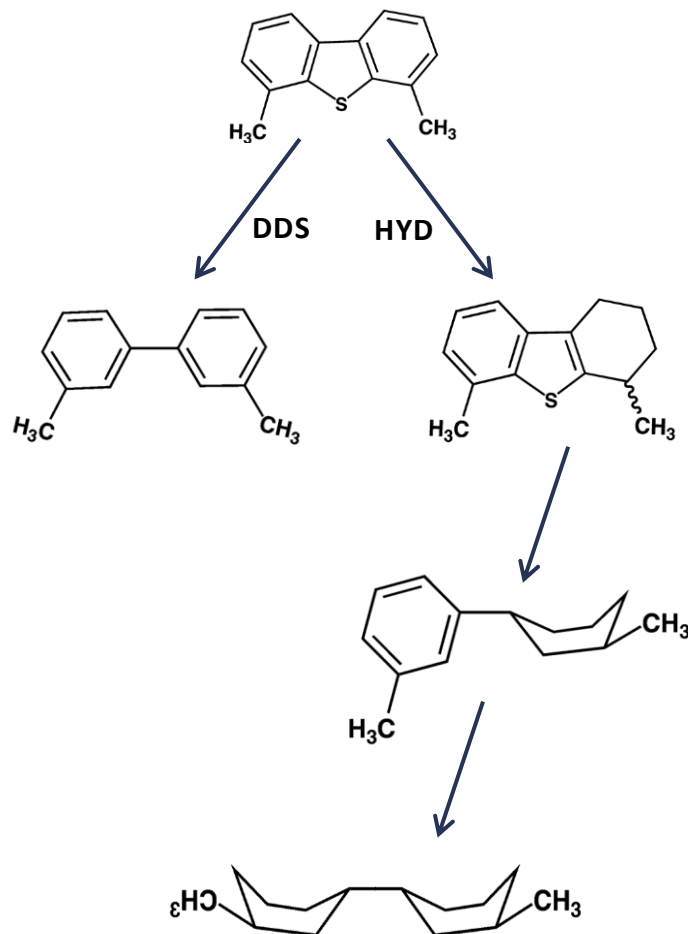


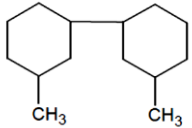
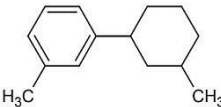
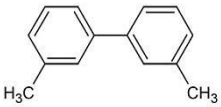
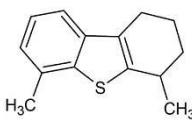
Figura 1.3. Rutas de reacción para la hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT (adaptado de [13])

En la Figura 1.3 se presentan las dos rutas de reacción para el 4,6 DMDBT: La ruta de hidrogenación catalítica da como primer compuesto el 4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrodibenzo[*b,d*]tiofeno (THDBT), en el cual únicamente un anillo bencénico del 4,6 DMDBT se satura. Este compuesto pierde el azufre para dar lugar al 1-metil-3-(3-metilciclohex-1-il)benceno (MCHT\*) y posteriormente se hidrogena completamente para formar el 3,3'-dimetil-1,1'-biciclohexil (DMBCH). Por el otro



lado, siguiendo la ruta de desulfuración directa, el 4,6DMDBT pierde directamente el azufre para formar el 3,3'-dimetilbifenil (DMBF). En la Tabla 1 se muestra la estructura de los productos de reacción.

**Tabla 1.1. Principales productos de la hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT**<sup>[1,13]</sup>

Representación	Nombre IUPAC	T <sub>eb</sub> (°C)	Siglas
	3,3'-dimetil-1,1'-biciclohexil	257	<b>DMBCH</b>
	1-metil-3-(3-metilciclohex-1-il) benceno	273	<b>MCHT*</b>
	3,3'-dimetilbifenil	279	<b>DMBF</b>
	4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrodibenzo[ <i>b,d</i> ]tiofeno	--	<b>THDBT</b>

\*Metil Ciclo Hexil Tolueno

### 1.3. Catalizadores para hidrodesulfuración

Para cumplir con las normas de emisión en motores de combustión, se requiere desarrollar materiales catalíticos capaces de eliminar los compuestos azufrados más refractarios, sin comprometer las propiedades químicas y físicas del combustible. El desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento a lo largo de la historia ha sido principalmente con base en conocimiento empírico<sup>[14]</sup>. Esto se traducía en una baja comprensión del sistema, que conlleva una serie de esfuerzos aislados para resolver las limitantes que se presentan en el proceso de optimización. Durante los últimos 60

años ha ido creciendo gradualmente la importancia de elucidar el aporte de cada parámetro en la actividad catalítica, para así ser capaces de diseñar materiales que cumplan con requerimientos específicos. En hidrodesulfuración, la atención se enfoca principalmente en sulfuros de metales de transición.

Los primeros catalizadores usados para la hidrodesulfuración de cortes medios fueron a base de molibdato de cobalto[2]. Después, en un trabajo de Pecoraro y colaboradores [15], los autores exploraron diferentes sulfuros de metales de transición y correlacionaron la actividad en la hidrodesulfuración de DBT con la posición del metal en la tabla periódica. El resultado fue una curva tipo volcán en la que los elementos de los grupos 7, 8 y 9 mostraron la mejor actividad. Cabe señalar que algunos metales se redujeron a su estado metálico en las condiciones del reactor durante la reacción, es decir, no forman una fase estable de sulfuro. Más tarde, dentro del mismo grupo de trabajo [16], compararon esta tendencia periódica con la actividad de los sistemas bimetálicos Co-Mo, Ni-Mo y Ni-W, los cuales eran conocidos por presentar efectos sinérgicos[17]. En sus resultados, notaron que estos sistemas presentan actividad en la HDS de DBT del mismo orden que los metales del grupo 8 de la tabla periódica, mientras que el costo por gramo de metal es relativamente bajo.

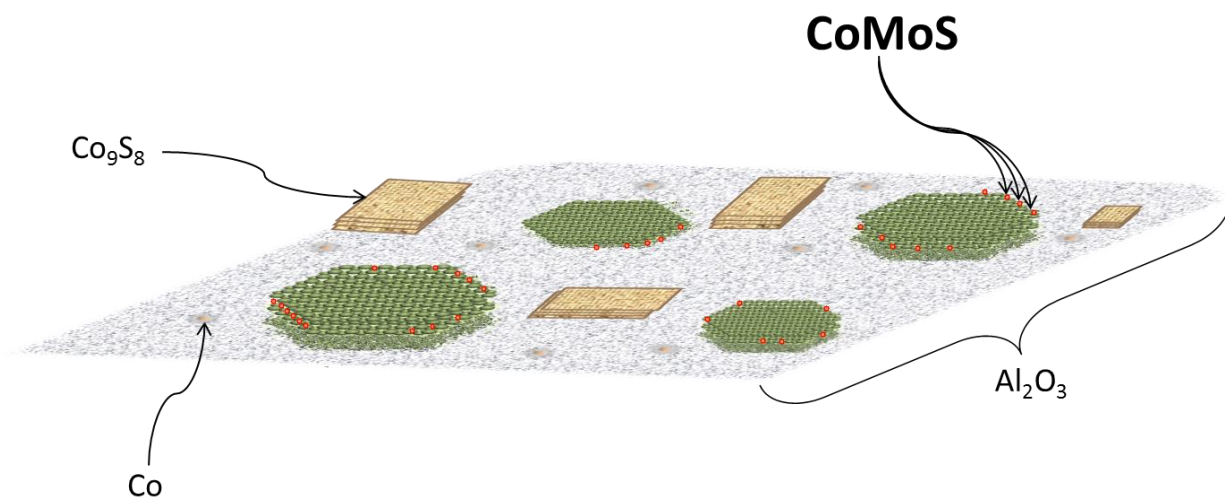
Los sistemas bimetálicos mencionados anteriormente se comenzaron a usar en las reacciones de hidrotreamiento de fracciones medias de petróleo, pues se buscaba un catalizador bifuncional que hidrogenara los compuestos insaturados y a la vez llevara a cabo las reacciones de isomerización e hidrogenólisis de compuestos que contienen heteroátomos como el azufre y el nitrógeno. Sin embargo, aún no era claro el papel de cada metal en dichas reacciones. En un trabajo de 1970, Ahuja et al.[18] investigaron el papel del níquel y el cobalto en catalizadores de molibdeno y tungsteno en diferentes reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. De acuerdo con sus resultados, los catalizadores de Co-Mo soportados en alúmina fueron la mejor opción para destilados ligeros debido a sus propiedades tanto hidrogenantes como de hidrogenólisis, a menos que se requiera tratar cargas provenientes de pirolisis. En este tipo de mezclas coexiste una mayor cantidad de compuestos aromáticos y por lo tanto ellos recomendaron un catalizador tipo Ni-Mo. En esta primera clasificación, los catalizadores Ni-W fueron los más adecuados para reacciones de hidrogenación y

en consecuencia, los autores resaltaron la conveniencia de su uso en cortes medios en los que la proporción de compuestos aromáticos y de heteroátomos era mucho mayor.

Con respecto a la estructura de la fase activa, diversos autores han propuesto modelos que han ido evolucionando. Como se mencionó anteriormente, existía evidencia de un efecto sinérgico en la actividad hidrodesulfurante entre los metales del grupo 7 con los del grupo 8 de la tabla periódica. En específico, cobalto y níquel con molibdeno y tungsteno. Los primeros modelos sugerían que el óxido de molibdeno formaba una monocapa sobre el soporte y al sulfurar, únicamente algunos átomos de oxígeno eran reemplazados por átomos de azufre[19-21]. Sin embargo, el papel del promotor aun no quedaba claro. Después, Voorhoeve y Sutiver propusieron en 1971 [22] que el promotor se encontraba intercalado en la estructura del sulfuro de tungsteno, específicamente en sitios tetraédricos que se formaban entre las capas de azufre. Delmon [23] sugirió que podría existir un efecto sinérgico al haber contacto entre las partículas de  $\text{MoS}_2$  y las de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  causado por un efecto “spill-over” de hidrógeno. Este modelo, llamado también “teoría del control remoto”[24], no se ha descartado a la fecha [25,26]

Con base en resultados de espectroscopía de emisión Mössbauer, Topsøe y colaboradores[27,28], propusieron el modelo denominado “CoMoS” en el cual el promotor decora los bordes de las laminillas de sulfuro de molibdeno. Las bases de dicho modelo son las más aceptadas actualmente. Durante las últimas décadas, diversos estudios no solo lo han confirmado, sino que se ha avanzado en la comprensión de la estructura. Entre esos estudios, destacan diferentes técnicas de caracterización como es la microscopía de alta resolución [29,30] con la que se pueden ver las laminillas dispersas de sulfuro de tungsteno o molibdeno perpendiculares al haz de electrones (plano 100). No obstante, el promotor no se puede detectar. Usando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), así como espectroscopía de dispersión iónica (ISS) varios autores [31-34] han logrado ver una fase del metal promotor que es mas cercana al estado metálico y que tiene similitudes con los espectros reportados de  $\text{CoMo}_2\text{S}_4$ . Otras técnicas usadas para la resolución de la fase CoMoS son: Espectroscopía Raman [35,36] , Espectroscopía de rayos X de estructura fina (EXAFS) [37-40] y Espectroscopía de luz infrarroja [41,42].

Estudios más recientes sobre la fase activa, incluyen técnicas como Microscopía Electrónica de transmisión en modo barrido con imagen de campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF-STEM) [43,44], Microscopía de Tunelaje de Electrones (STM) [45,46] y estudios ab-initio[47,48]. En la Figura 1.4 se muestra la representación del modelo CoMoS soportado en alúmina en la que se distinguen las laminillas hexagonales de sulfuro de molibdeno decoradas por el promotor y por otro lado las especies menos activas de sulfuro de cobalto y aluminato de cobalto.



**Figura 1.4. Distribución de especies en un catalizador Co-Mo-S soportado en alúmina**

En un estudio realizado por Salmeron y Somorjai[49], los autores encontraron que a presiones bajas el plano basal de la estructura de sulfuro de molibdeno no presenta ninguna actividad de adsorción. Dicho estudio confirma los estudios en los que se suponía que la actividad de un catalizador de esta naturaleza estaba dada por los sitios en los bordes de la laminilla[12]. Por otro lado, basados en el modelo geométrico de Kasztelan [50], Vrinat y colaboradores[51] encontraron que el tiofeno que se adsorbe en las vacancias de azufre en las capas inferiores a la capa expuesta, no reacciona. Es decir, los sitios activos del catalizador se encuentran únicamente en los bordes de la capa superior.

### 1.3.1 Sistema NiWS

Como se mencionó en la sección anterior, en las reacciones de hidrotratamiento, el tungsteno presenta un carácter más hidrogenante que el molibdeno[22,52-55]. Esta característica lo ubica en la mira como un potencial sustituto de los catalizadores actuales con base en Mo debido a la necesidad de remover moléculas que presentan impedimento estérico. En la reacción de hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT, El sistema NiW presenta actividades mayores a las reportadas con catalizadores tipo CoMo o NiMo[56]

Como promotor, el Ni es superior al Co debido a que disminuye notablemente el calor de adsorción del sulfuro de hidrógeno y por ende, la inhibición de este gas al aumentar su presión parcial[57]. Además, el níquel presenta una mayor contribución a la reacción de hidrodesulfuración debido a su mayor capacidad para hidrogenar que el cobalto[58]. Zuo et al.[59], por su parte, aseguran que la presencia de níquel aumenta la densidad electrónica de los átomos de azufre, lo que favorece la formación de sitios tipo Brønsted y aumenta en un 20% la sulfurabilidad de tungsteno.

Para determinar la relación de níquel/tungsteno con la que se optimiza la actividad catalítica, se debe tener en cuenta que existen varios factores que contribuyen a la promoción de la fase activa. Dependiendo del autor que se cite, la relación ideal varía entre 0.6 y 2[12,60,61]. En este sentido, argumentan que la mejor relación es aquella que evita la formación de sulfuros segregados de Ni, es decir aquella que corresponde a una ocupación total de los bordes en los cristales de  $WS_2$  y por lo tanto, se incrementa la formación de la fase NiWS.

En un catalizador Ni-W sobre alúmina las especies presentes son: la fase NiWS, de estructura similar a la fase CoMoS mencionada previamente; la fase segregada de níquel sulfurado, NiS; y el aluminato de níquel,  $NiAlO_4$  [60,62]. Debido a que el enlace W-O es más fuerte que Mo-O[63], se requiere una temperatura y/o una presión mayor para lograr la fase  $WS_2$  comparado con las condiciones de sulfuración de  $MoS_2$ . Esta dificultad en la sulfuración lleva a la formación de intermediarios del tipo  $WO_xS_y$  que son menos activos en HDS que la fase completamente sulfurada [60].

### 1.3.2 Soporte

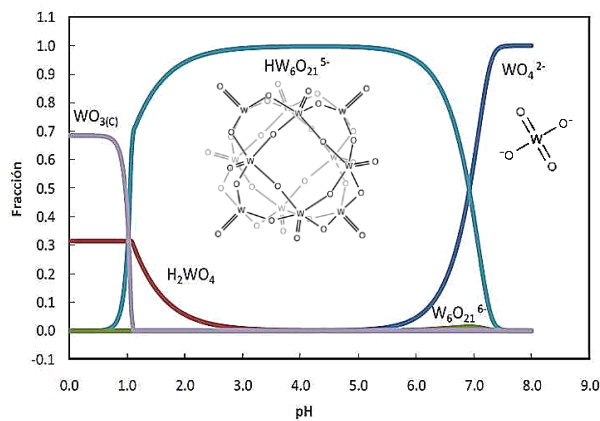
Es importante la elección de la superficie en la que se deposita el material catalítico para la reacción de hidrodesulfuración, ya que ésta juega un papel significativo en la dispersión de la fase activa, esto es, en el acomodo de las estructuras descritas previamente que se refleja en una mejor actividad catalítica[12]. Una alta interacción entre esta fase activa y el soporte implica una mejor dispersión, mayor estabilidad durante la operación y una fácil redispersión durante la regeneración, sin embargo las estructuras formadas son menos reactivas. Por otro lado, en soportes que presentan baja interacción entre la fase activa y el soporte los cristales crecen al punto de formar grandes aglomerados o clusters en los que no se aprovecha todo el metal presente[63,64].

La alúmina ha sido el soporte más usado para las reacciones de hidrotratamiento[14]. Su principal función es dispersar y estabilizar la fase activa, al mismo tiempo que disminuye la cantidad de metal requerido, gracias a su elevada área superficial. Se sabe que existe interacción relativamente fuerte entre la alúmina y la fase activa, y que ésta tiene un efecto negativo sobre la actividad[12]. Este efecto es debido a diferentes factores; por un lado, el grado de sulfuración disminuye por causa de las especies W-O-Al o Mo-O-Al de baja reactividad; por otro lado, existe afinidad entre el promotor y los sitios tetraédricos del soporte. Esto provoca que parte de la carga de Ni o Co se pierda en la matriz del soporte[65-67]

### 1.3.3 Impregnación de tungsteno

El precursor de tungsteno o molibdeno suele ser un polioxometalato de amonio que en solución acuosa forma un isopolianión. En el caso particular del tungsteno, la sal más utilizada es el metatungstato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ . Este compuesto tiene la peculiaridad de que al ponerlo en contacto con el agua, el ión metatungstato  $(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})^{6-}$  mantiene su estructura tipo Keggin salvo que se modifique el pH de la solución[68,69]. En la Figura 1.5 se presenta la distribución de especies en una solución de tungsteno a diferentes valores de pH. La grafica se creó con ayuda del paquete Medusa y la base de datos Hydra. Cuando el pH es menor a 1, el tungsteno

precipita como trióxido de tungsteno; a valores de pH entre 1 y 7, el tungsteno se encuentra en coordinación octaédrica y al subir el pH se forma el ión tungstato, el cual se encuentra en coordinación tetraédrica.



**Figura 1.5. Especies de tungsteno presentes en solución acuosa según su pH**

Por medio de la medición del punto de carga cero de un soporte de alúmina impregnado con tungsteno, Brady y col. [70] concluyeron que es imposible alcanzar la cobertura teórica de  $6 \text{ at}_W/\text{nm}^2$  que formaría una monocapa. Esto se debe a la formación preferencial de clústeres de  $\text{WO}_3$  que dependen del pH de la solución precursora así como de la acidez superficial del soporte. En un trabajo similar, Wachs et al. [71] Determinaron las especies que se forman en la superficie de diferentes soportes a partir de la impregnación de metatungstato de amonio. En su trabajo encontraron una cobertura máxima de 4.5 átomos de tungsteno por nanómetro cuadrado que podía estar formando tanto especies monoméricas  $\text{WO}_4^{2-}$  como agregados mas grandes de  $\text{WO}_3$ . El tamaño de estas especies está relacionado con el pH de la solución de metatungstato con la que se lleva a cabo la impregnación. Al aumentar la cantidad de tungsteno, el pH puede cambiar de 3.6 hasta 2.6, lo que se refleja en una disminución en el diámetro de los clústeres de  $\text{WO}_3$ . En estudios realizados sobre alúmina, se ha encontrado que el tungsteno impregnado forma una monocapa de especies heterogéneas que varían su acidez y que al incrementar el contenido de W, la especie predominante es el óxido de tungsteno hexavalente [69].

## 1.4 Estrategias para optimizar la fase activa

La baja sulfurabilidad de las especies W-O-Al es un problema que ha llevado a la búsqueda de alternativas de síntesis, pues la actividad está fuertemente influenciada por este parámetro[60,65]. El mayor problema reside en que las condiciones a las que se logra la sulfuración, facilitan la segregación del promotor como cristales de sulfuro aislados de baja actividad en la reacción de hidrosulfuración.

Para evitar esto, varios autores[60,72] han sugerido el método de impregnación asistida por un agente quelante, es decir, un compuesto orgánico que module el proceso de sulfuración. Los más utilizados son ácido ciclohexen-dinitrilo tetra-acético (CyDTA), ácido cítrico y ácido etilen-diamino tetra-acético (EDTA).

Por otro lado, como alternativa a los compuestos quelantes, existen los heteropoliconpuestos que son moléculas de alto peso molecular en las que un ion metálico se encuentra inscrito en un arreglo inorgánico, que conserva su estructura semicristalina, estando en solución acuosa[73,74]. Generalmente se representan por la fórmula  $H_3XM_{12}O_{40}$  (donde M puede ser W o Mo y X representa P, As, Si, Ge, B u otros). Uno de los heteropolianiones más utilizados es aquel que se representa por la fórmula  $XM_{12}O_{40}$  con estructura tipo Keggin [75]. Con estos métodos asistidos de impregnación del promotor, en catalizadores NiPMo y NiPW, se ha demostrado que la temperatura de sulfuración del mismo puede aumentar al punto de lograr una sulfuración simultánea en los dos metales. Esto se refleja en un mayor grado de formación de la fase activa NiWS y por ende, en una actividad catalítica elevada. Sin embargo la síntesis de heteropoliconpuestos es delicada debido a la competencia que presentan éstos con la formación de isopoliconpuestos  $[W_3O_{10}]^{2-}$ , lo cual dificulta la estabilización de la molécula deseada [76].

Una aproximación diferente, consiste en hacer uso de un precursor del metal promotor capaz de lograr mejorar la cercanía entre éste y la fase activa. El uso de complejos metálicos derivados de acetilacetona para la síntesis de catalizadores ha sido ampliamente estudiado desde hace más de 20 años. Este tipo de compuestos llevan a catalizadores con una mayor dispersión así como una mejor estabilidad



térmica debido a la afinidad que presentan éstos complejos metálicos con los sitios insaturados del soporte (esto no aplica para Ru ni Rh). De igual modo, el uso de este tipo de complejos metálicos lleva a la formación de especies más activas en catalizadores bimetálicos, sobre todo cuando la naturaleza de ambos metales es muy distinta[77-79].

Bezverkhy y colaboradores[80] utilizaron una técnica de reflujo para llevar a cabo la impregnación del promotor sobre el metal sulfurado. Los autores lograron estabilizar el cobalto en un catalizador CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para ello, emplearon una solución de acetilacetonato de cobalto (Figura 1.6) en metanol sobre un catalizador presulfurado de molibdeno soportado en alúmina. Los autores aseguran que con este tratamiento no es necesario sulfurar el promotor, lo que reduce la posibilidad de pérdida del mismo por conversión a otras fases.

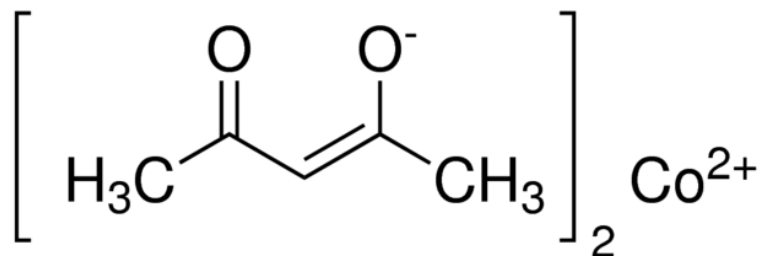


Figura 1.1. Molécula de Acetilacetonato de cobalto

Siguiendo esta línea de investigación, Roukoss et al. estudiaron el efecto del soporte en la impregnación del promotor [81,82]. Ellos utilizaron soportes de alúmina, titania y sílica y por medio de impregnación convencional (solución acuosa de heptamolibdato), prepararon catalizadores MoS<sub>2</sub>. En la reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno evaluaron, en cada soporte, el efecto del promotor a partir de un precursor inorgánico (nitrato de cobalto) y uno orgánico (acetilacetonato de cobalto). No obstante, en el soporte de titania el precursor no tiene un efecto significativo, el catalizador soportado en alúmina sintetizado a partir de un precursor orgánico presentó un incremento de 100% en la actividad comparado

con el mismo catalizador sintetizado por solución acuosa de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Ninh et al.[83,84] obtuvieron un resultado similar en la reacción de HDS de tiofeno al comparar catalizadores NiMoS soportados en alúmina, sílica, titania y zirconia. La promoción sobre el soporte de alumina es mayor que en un catalizador de referencia. Con análisis de espectros XPS, los autores concluyen que el método de incorporación del promotor que involucra acetilacetato de níquel lleva a que el 85% del Ni incorporado forma la fase NiMoS, comparado con el 60% que se obtiene con el método de coimpregnación.

Las principales ventajas de usar un precursor orgánico son que prescinde de iones  $\text{NO}_3^-$  que podrían afectar la promoción y que la impregnación se lleva a cabo mediante la sustitución de enlaces X-O por enlaces X-S donde X representa el metal promotor; esto implica una mayor proximidad entre el promotor y la fase sulfurada. Este mecanismo no ha sido esclarecido en la literatura hasta la fecha, sin embargo es consistente con la caracterización de los materiales reportada.

## 1.5 Bis(acetilacetato) de Níquel

---

Como se mencionó previamente, el metal que se utilizará como promotor en este trabajo será el níquel; por lo tanto nos interesa el compuesto homólogo al acetilacetato de cobalto para la síntesis de catalizadores NiWS.

Desde hace más de 5 décadas, los compuestos organometálicos con estructura 1,3 Dicetona (también conocidos como  $\beta$ -Dicetonas) han sido objeto de estudio debido a su amplio rango de propiedades. Los complejos metálicos de acetilacetona son ampliamente utilizados en el diseño de materiales nanoestructurados así como en la síntesis de catalizadores debido a su capacidad tanto de modular la temperatura de reducción del metal como de evitar la formación de agregados. Estas características permiten que la fase final tenga el tamaño y/o la dispersión deseada sin necesidad de modificar la interacción metal soporte en el caso de los catalizadores soportados.

Hasta 1961, debido a las limitaciones en la resolución de los equipos, se pensaba que el bisacetilacetato de níquel era una molécula cuadrada plana. Los

análisis hasta entonces se habían llevado a cabo en fase vapor y demostraban que las propiedades diamagnéticas coincidían con este modelo. Fackler et al. [85] demostraron que la molécula de acetilacetonato de níquel tenía propiedades paramagnéticas en estado sólido y que podía formar una fase hidratada con facilidad. Este comportamiento fue entonces relacionado con interacciones intermoleculares que posteriormente fueron explicadas por Bullen et al. [86], quienes por medio de un análisis estructural por métodos de Fourier y mínimos cuadrados de sus resultados en rayos X, resolvieron la estructura trimérica del complejo.

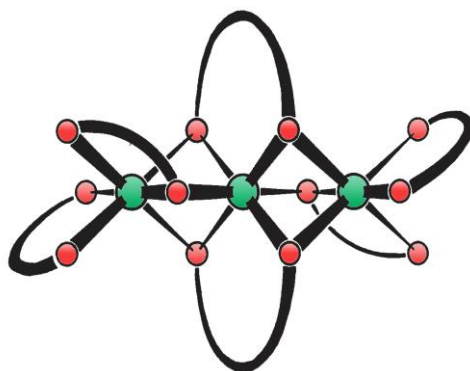
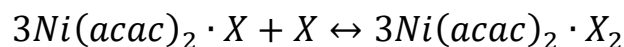
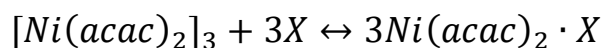


Figura 1.7. Molécula del trímero de acetilacetonato de níquel

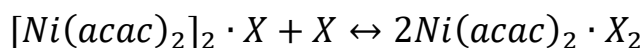
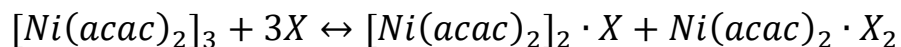
Con técnicas espectroscópicas, Graddon et al. [87] infirieron que la molécula en su estado anhidro era capaz de formar aductos con agua, etanol y piridina. Más aun, los autores propusieron que la formación de estos complejos se lleva a cabo en dos etapas:



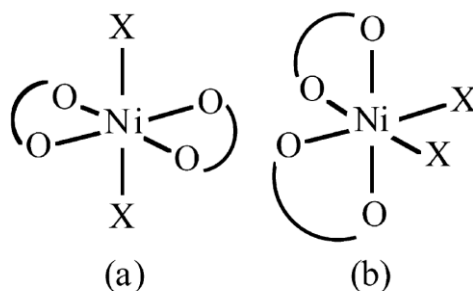
Donde X representa una molécula polar como la piridina.

Fackler[88] llevó a cabo un análisis similar tomando en cuenta los puntos isobésticos en el espectro visible de soluciones de  $Ni(acac)_2$  con diferentes concentraciones de piridina. Sus resultados muestran que para que se lleve a cabo la formación de los aductos, el trímero debe romperse y este proceso se lleva a cabo en

dos etapas como se había propuesto anteriormente, sin embargo ellos reportaron la formación de un dímero como etapa intermediaria:



El acetilacetonato de níquel puede interaccionar de distintas maneras con el solvente en el que se disuelva según la naturaleza de este último. En un análisis teórico y experimental, Kudrat-E-Zahan et al.[89] propusieron un método para predecir por medio del modelo de solapamiento angular (AOM) si las especies disueltas se encuentran en una configuración cis o trans (Figura 1.8)



**Figura 1.8.** Isómeros (a) trans y (b) cis de  $[Ni(acac)_2X_2]$ , donde X puede ser una molécula del solvente coordinado [89]

En solventes como la acetona y la piridina, las moléculas del solvente prefieren las posiciones axiales del átomo de Ni, mientras que para solventes como 1,10-bipiridina y dimetil-furano, la configuración del complejo es cis.

## Conclusiones

---

Como fase activa en HDS, el tungsteno presenta un carácter más hidrogenante que el molibdeno. Esta característica lo ubica en la mira como un potencial sustituto de los catalizadores actuales a base de Mo debido a la necesidad de remover moléculas que presentan impedimento estérico. El níquel, como metal promotor, incrementa la actividad catalítica hasta 30 veces en reacciones de hidrosulfuración de dibenzotiofeno. En parte, debido a que favorece la sulfuración de la fase activa, inhibe la desactivación por  $H_2S$  y mejora el apilamiento de las láminas de  $WS_2$ .

Por otro lado, la diferencia en las temperaturas de sulfuración, entre los dos metales involucrados en la reacción, es un obstáculo importante para la formación de la fase NiWS. Con el método convencional de impregnación no es posible asegurar la proximidad del promotor con el sulfuro de tungsteno, lo que se traduce en la formación de cristales segregados de sulfuro de níquel y en la pérdida de este metal en la red cristalina del soporte. Por lo tanto, es necesario encontrar un enfoque diferente en el método de síntesis del promotor que garantice un mayor contacto entre el níquel y la fase sulfuro de tungsteno.

Con base en resultados de catalizadores sintetizados a partir de un precursor homólogo de cobalto, la promoción del catalizador  $WS_2$  a partir de acetilacetonato de níquel se presenta como una ruta alternativa que puede favorecer la formación de la fase NiWS debido a que no es necesaria la etapa de sulfuración posterior a la impregnación del precursor. La impregnación de estos catalizadores se lleva a cabo directamente sobre el sulfuro de tungsteno, por lo tanto se puede lograr una mayor promoción.

## Hipótesis

---

La promoción del sistema sulfuro de tungsteno soportado, a partir de acetilacetato de níquel, depende del medio de síntesis, en específico del solvente. Este medio se puede modular a favor de la formación selectiva de la fase activa “NiWS”. Esto se reflejará en una actividad elevada en hidrosulfuración de moléculas refractarias como el 4,6 DMDBT.

## Objetivo

---

Estudiar las especies involucradas en la impregnación del promotor en catalizadores de  $WS_2$  soportados en alúmina, a partir de los precursores acetilacetato de níquel y de nitrato de níquel, para comprender el mecanismo de promoción y la influencia del solvente en la formación de la fase activa. Lo anterior con el fin de tener un catalizador altamente activo en la hidrosulfuración de 4,6 dimetil dibenzotiofeno.

## Referencias

- [1] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, *Catal. Today* 153 (2010) 1–68.
- [2] S.C. Schuman, H. Shalit, *Catal. Rev.* 4 (1971) 245–318.
- [3] Secretaria de Energia de Mexico, *Prospectiva de Petróleo Crudo Y Petrolíferos 2014-2028*, 2014.
- [4] C. Song, *Catal. Today* 86 (2003) 211–263.
- [5] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal. A Gen.* 189 (1999) 205–215.
- [6] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 218–222.
- [7] X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida, *Fuel Energy Abstr.* 36 (1995) 180.
- [8] D. Kilanowski, H. Teeuwen, V.H.J. de Beer, B.C. Gates, G.C.A. Schuit, H. Kwart, *J. Catal.* 55 (1978) 129–137.
- [9] T. Isoda, Y. Takase, K. Kusakabe, S. Morooka, *Energy & Fuels* 14 (2000) 585–590.
- [10] M. Girgis, B. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1991) 2021–2058.
- [11] T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida, (1996) 482–486.
- [12] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996.
- [13] F. Bataille, J.-L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.* 191 (2000) 409–422.
- [14] J.F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, *Applied Heterogeneous Catalysis: Design-Manufacture Use of Solid Catalysts.*, 1987.
- [15] T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 67 (1981) 430–445.
- [16] R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, T.R. Halbert, W.H. Pan, E.I. Stiefel, *J. Catal.* 86 (1984) 226–230.
- [17] P. Grange, *Catal. Rev.* 21 (1980) 135–181.
- [18] S.P. Ahuja, M.L. Derrien, J.F. Le Page, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 9 (1970) 272–281.
- [19] J. Lipsch, G.C.A. Schuit, *J. Catal.* 15 (1969) 179–189.
- [20] J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, *J. Catal.* 15 (1969) 174–178.
- [21] J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, *J. Catal.* 15 (1969) 163–173.
- [22] R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuver, *J. Catal.* 23 (1971) 243–252.

- [23] B. Delmon, *React. Kinet. Catal. Lett.* 13 (1980) 203–208.
- [24] B. Delmon, G.F. Froment, (n.d.) 37–41.
- [25] P. Baeza, M. Villarroel, R. Villanueva, F.J. Gil-Llambias, P. Ávila, *Top. Catal.* 59 (2016) 252–258.
- [26] C. Navarrete, R. García, C. Sepulveda, F.J. Gil-Llambias, J.L.G. Fierro, N. Escalona, *Catal. Letters* 141 (2011) 1796–1802.
- [27] H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *J. Catal.* 68 (1981) 433–452.
- [28] C. Wivel, R. Candia, B.S. Clausen, S. Mørup, H. Topsøe, *J. Catal.* 68 (1981) 453–463.
- [29] F. Delannay, *Appl. Catal.* 16 (1985) 135–152.
- [30] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot, *J. Catal.* 147 (1994) 123–132.
- [31] I. Alstrup, I. Chorkendorff, R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* 77 (1982) 397–409.
- [32] S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, E. Payen, H. Toulhoat, Y. Jacquin, *Appl. Catal.* 7 (1983) 91–112.
- [33] F.B. Garreau, H. Toulhoat, S. Kasztelan, R. Paulus, *Polyhedron* 5 (1986) 211–217.
- [34] S. Housseny, S. Kasztelan, H. Toulhoat, J.P. Bonnelle, J. Grimblot, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7176–7180.
- [35] P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2344–2351.
- [36] J. Grimblot, E. Payen, in: *Surf. Prop. Catal. by Non-Metals*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1983, pp. 189–196.
- [37] S.M.A.M. Bouwens, D.C. Koningsberger, V.H.J. De Beer, S.P.A. Louwers, R. Prins, *Catal. Letters* 5 (1990) 273–283.
- [38] C. Calais, N. Matsubayashi, C. Geantet, Y. Yoshimura, H. Shimada, A. Nishijima, M. Lacroix, M. Breyse, *J. Catal.* 174 (1998) 130–141.
- [39] B.S. Clausen, H. Topsøe, *Hyperfine Interact.* 47-48 (1989) 203–217.
- [40] T. Shido, R. Prins, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 8426–8435.
- [41] F. Maugel, J.C. Duetl, J.C. Lavalley, S. Housseny, E. Payen, J. Grimblot, *Science* (80- ). 10 (1991) 561–.
- [42] N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.* 84 (1983) 386–401.



- [43] M. Brorson, a. Carlsson, H. Topsøe, *Catal. Today* 123 (2007) 31–36.
- [44] A. Carlsson, M. Brorson, H. Topsøe, *J. Catal.* 227 (2004) 530–536.
- [45] J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, *J. Catal.* 328 (2015) 49–58.
- [46] J. Lauritsen, *J. Catal.* 197 (2001) 1–5.
- [47] R.R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres, *Catal. Today* 147 (2009) 275–286.
- [48] Y. Aray, J. Rodríguez, A.B. Vidal, S. Coll, *J. Mol. Catal. A Chem.* 271 (2007) 105–116.
- [49] M. Salmeron, G.A. Somorjai, A. Wold, R. Chianelli, K.S. Liang, *Chem. Phys. Lett.* 90 (1982) 105–107.
- [50] S. Kasztelan, (1990) 590–595.
- [51] M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, *Catal. Letters* 26 (1994) 25–35.
- [52] D.C. Vermaire, P.C. van Berge, *J. Catal.* 116 (1989) 309–317.
- [53] C. Gachet, M. Breyse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, M. Lacroix, L. de Mourgues, J.L. Portefaix, M. Vrinat, J.C. Duchet, S. Housni, M. Lakhdar, M.J. Tilliette, J. Bachelier, D. Cornet, P. Engelhard, C. Gueguen, H. Toulhoat, *Catal. Today* 4 (1988) 7–22.
- [54] H.R. Reinhoudt, Y. Van Der Meer, A.M. Van Der Kraan, (1999) 43–54.
- [55] R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuiver, *J. Catal.* 23 (1971) 228–235.
- [56] W.R.A.M. Robinson, J.A.R. Van Veen, V.H.J. De Beer, R.A. Van Santen, *Fuel Process. Technol.* 61 (1999) 89–101.
- [57] T. Kabe, Y. Aoyama, D. Wang, A. Ishihara, W. Qian, M. Hosoya, Q. Zhang, 209 (2001) 237–247.
- [58] E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D. Eliche-Quesada, *Fuel* 87 (2008) 1195–1206.
- [59] D. Zuo, *J. Mol. Catal. A Chem.* 211 (2004) 179–189.
- [60] E.J.M. Hensen, Y. van der Meer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal. A Gen.* 322 (2007) 16–32.
- [61] L. Vradman, M. V Landau, M. Herskowitz, V. Ezersky, M. Talianker, S. Nikitenko, Y. Koltypin, *A. Gedanken*, 213 (2003) 163–175.
- [62] D. Zuo, *J. Mol. Catal. A Chem.* 211 (2004) 179–189.
- [63] Y. Joshi, P. Ghosh, M. Daage, W. Delgass, *J. Catal.* 257 (2008) 71–80.
- [64] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* 86 (2003) 5–16.

- [65] N. Koizumi, Y. Hamabe, S. Yoshida, M. Yamada, *Appl. Catal. A Gen.* 383 (2010) 79–88.
- [66] J.N. Díaz de León, M. Picquart, M. Villarroel, M. Vrinat, F.J. Gil Llambias, F. Murrieta, J. a. De Los Reyes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 323 (2010) 1–6.
- [67] E. Altamirano, J. a. De Los Reyes, F. Murrieta, M. Vrinat, *Catal. Today* 133-135 (2008) 292–298.
- [68] a Koutsospyros, W. Braidia, C. Christodoulatos, D. Dermatas, N. Strigul, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 1–19.
- [69] J. Liu, Z.-L. Xu, K.-G. Zhou, *J. Memb. Sci.* 240 (2004) 1–9.
- [70] R.L. Brady, D. Southmayd, C. Contescu, R. Zhang, J.A. Schwarz, 201 (1991) 195–201.
- [71] I.E. Wachs, T. Kim, E.I. Ross, *Catal. Today* 116 (2006) 162–168.
- [72] R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, 212 (1999) 199–212.
- [73] A.G.P. Blanchard, E.P.M. Fournier, (1997) 181–194.
- [74] J. Ying, *Advances in Chemical Engineering*, 2001.
- [75] L. Lizama, T. Klimova, *Appl. Catal. B Environ.* 82 (2008) 139–150.
- [76] K. Ben Tayeb, C. Lamonier, C. Lancelot, M. Fournier, A. Bonduelle-Skrzypczak, F. Bertoncini, *Appl. Catal. B Environ.* 126 (2012) 55–63.
- [77] A. Renouprez, K. Lebas, G. Bergeret, *J. Mol. Catal. A Chem.* 120 (1997) 217–225.
- [78] A.J. Renouprez, J.F. Trillat, B. Moraweck, J. Massardier, G. Bergeret, *J. Catal.* 179 (1998) 390–399.
- [79] N.M. Bertero, A.F. Trasarti, B. Moraweck, A. Borgna, A.J. Marchi, *Appl. Catal. A Gen.* 358 (2009) 32–41.
- [80] I. Bezverkhy, P. Afanasiev, M. Lacroix, *J. Catal.* 230 (2005) 133–139.
- [81] C. Roukoss, D. Laurenti, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, M. Vrinat, *Comptes Rendus Chim.* 12 (2009) 683–691.
- [82] D. Laurenti, B. Phung-Ngoc, C. Roukoss, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, L. Lemaitre, C. Legens, A.-A. Quoineaud, M. Vrinat, *J. Catal.* 297 (2013) 165–175.
- [83] T.K.T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti, M. Vrinat, *Appl. Catal. A Gen.* 407 (2011) 29–39.
- [84] T.K.T. Ninh, D. Laurenti, E. Leclerc, M. Vrinat, *Appl. Catal. A Gen.* 487 (2014) 210–218.

- [85] J.P. Fackler, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5005–5006.
- [86] G.J. Bullen, R. Mason, P. Pauling, *Nature* 189 (1961) 291–292.
- [87] D.P. Graddon, E.C. Watton, *Nature* (1961).
- [88] J.P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 24–28.
- [89] M. Kudrat-E-Zahan, Y. Nishida, H. Sakiyama, *Inorganica Chim. Acta* 363 (2010) 168–172.

---

# Capítulo II

---

**Metodología  
experimental**

---



## 2.1. Caracterización del precursor de Ni

---

Antes de llevar a cabo la síntesis de catalizadores, se caracterizó el precursor de Ni en solución. Para ello, se prepararon soluciones saturadas de acetilacetonato de níquel en metanol, isopropanol (2-propanol), acetona y tolueno. Los solventes usados en este estudio se eligieron de acuerdo con la clasificación general que los divide de acuerdo a su polaridad. Para este estudio se tomó metanol como solvente polar prótico, acetona como solvente polar aprótico, tolueno como solvente no polar e isopropanol como solvente polar prótico miscible en solventes no polares. La principal razón por la que no se consideró el uso de agua como solvente es la baja solubilidad del complejo metálico.

Por medio de espectroscopía en el intervalo UV-Visible se determinó la influencia del solvente sobre la esfera de coordinación del metal. La espectroscopía UV-Vis usa la energía de la región visible y ultravioleta del espectro para excitar electrones a niveles más altos de energía. Con esta técnica se obtuvo la coordinación electrónica y los espectros de vibración de las especies presentes en las soluciones de impregnación. Para esto, se tomaron en cuenta las suposiciones de la teoría de campo ligando. El dominio de análisis comprende entre los 200 – 1000 nm. Las mediciones de absorción en solución se llevaron a cabo en un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 35 usando celdas de vidrio Suprasil de 10 mm. Las mediciones de reflectancia difusa para sólidos se realizaron en el mismo equipo adaptado con una esfera de integración Labsphere RSA-PE-20.

La solvatación de la molécula de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en solución y la subsiguiente formación de especies estables, que contienen al solvente como aducto, se siguieron por medio de espectroscopía de luz infrarroja utilizando transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica se llevó a cabo en fase líquida así como en fase sólida una vez que las muestras se cristalizaron por evaporación al aire libre. Para el análisis se utilizó un aparato Perkin Elmer Spectrum One equipado con un aditamento de reflexión total atenuada (ATR).

Los cristales formados al evaporar las soluciones saturadas de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en los diferentes solventes también se analizaron con difracción de rayos X para determinar las diferencias estructurales causadas por la formación de especies distintas.

### 2.1.1 Curvas de calibración

Para determinar la relación entre la absorbancia del acetilacetato en la región visible del espectro y su concentración, se realizaron curvas de calibración tomando en cuenta los espectros de soluciones preparadas a diferentes concentraciones. Para ello, se tomó como parámetro la absorbancia en el punto más alto de absorción entre 610 nm y 650 nm debido a que las transiciones del acetilacetato de níquel se ven afectadas por el solvente. En el capítulo 3 se explicará más a detalle este fenómeno.

De acuerdo con la ecuación de Beer-Lambert, la absorbancia de una muestra a determinada longitud de onda depende de la cantidad de especie absorbente con la que se encuentra la luz al pasar por la muestra.

$$A = \epsilon lc \quad (2.1)$$

Donde  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar,  $l$  es la distancia recorrida por la luz a través de la muestra y  $c$  es la concentración molar del compuesto que absorbe la luz.

En la Figura 2.1 se presenta la relación entre la absorbancia en  $\lambda=631$  nm y la concentración de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en metanol. La concentración esta expresada en diezmillonésima de mol/l ( $10^{-7}\text{M}$ ) y la absorbancia esta en unidades arbitrarias correspondientes a la intensidad registrada por el detector del equipo.

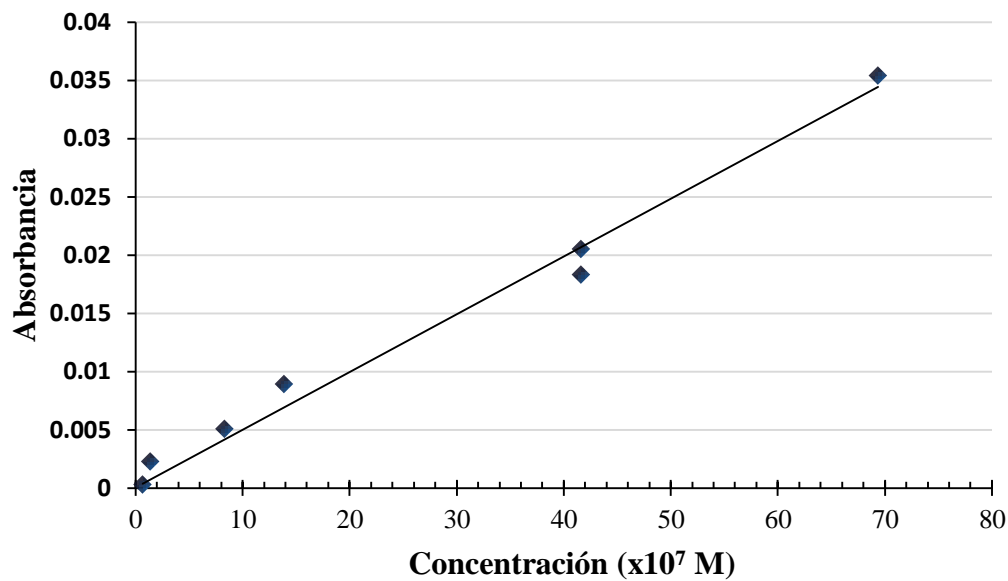


Figura 2.1 Curva de calibración para diferentes soluciones de metanol tomando en cuenta la absorbancia en  $\lambda=631$  nm.

A partir del ajuste lineal de la relación obtenida para cada solvente, se calcularon los coeficientes de absorción molar  $\epsilon$  a partir de la Ecuación 2.1. La longitud de camino de la luz fue 1 cm en todos los casos. Los valores del coeficiente de extinción  $\epsilon$  encontrados se listan en la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Coeficientes de absorción molar  $\epsilon$  para el acetilacetato de níquel en diferentes solventes

Solvente	$\epsilon_{\text{Niacac}}$ ( $\text{cm}^2/\text{mol}$ )
Acetona	4.7
Tolueno	3.7
Isopropanol	4.4
Metanol	3.6



### 2.1.2 Difracción de Rayos X

Los sólidos recuperados, tras cristalizar las soluciones saturadas de acetilacetato de níquel en los diferentes solventes, se secaron a 60°C en vacío ( $10^{-3}$  torr) durante toda la noche para eliminar restos de solvente y posteriormente se molieron en un mortero de ágata hasta conseguir un polvo muy fino. Dicho polvo se analizó por la técnica de difracción de rayos x para polvos. A continuación se describen brevemente los fundamentos de esta técnica.

La difracción es la interferencia de ondas electromagnéticas que ocurre cuando un haz pasa a través de una rendija con diámetro igual o menor a la longitud de onda. Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda, pasa a la tercera capa. Si la rendija es la distancia  $d$  entre dos planos cristalinos y el haz corresponde a rayos X con longitud de onda  $\lambda$ , podemos determinar el ángulo  $\theta$  en el cual ocurren interferencias constructivas como producto de la difracción a partir de la ley de Bragg (Figura 2.2).

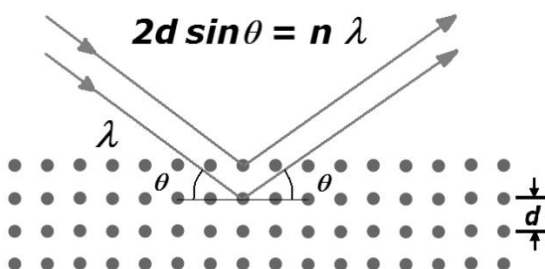


Figura 2.2. Representación gráfica de la Ley de Bragg

Las mediciones se realizaron con un equipo Bruker d8 con fuente de cobre

## 2.2. Síntesis de catalizadores

Se preparó una serie de catalizadores soportados a base de sulfuros bimetálicos Ni-W por medio de la técnica de reflujo desarrollada por Bezverkhyy et al.[1] y descrita subsecuentemente[2-4]. Esta técnica consiste en depositar el metal precursor (Ni) sobre la fase sulfurada de tungsteno soportado en un sistema de reflujo a partir de acetilacetato de níquel ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) disuelto en un solvente orgánico.

### 2.2.1 Síntesis del catalizador W/Al

Se impregnó alúmina comercial (Dia Catalyst & Chemical Limited;  $S_{\text{BET}} = 205 \text{ m}^2/\text{g}$ ) con una solución acuosa de metatungstato de amonio (Sigma-Aldrich) considerando  $3 \text{ at}_w/\text{nm}^2$ . La cantidad de agua fue tal que llenara el volumen de poro del soporte; la muestra se dejó reposar en un recipiente cerrado durante 18 horas y posteriormente se secó durante 2 horas a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  y dos horas a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . A este material se le denominará W/Al en adelante.

### 2.2.2 Síntesis de NiW-Ref

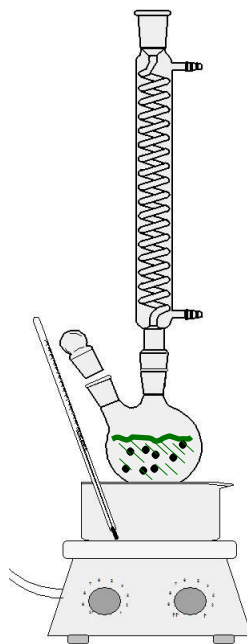
Como referencia, se sintetizó un catalizador NiW por el método convencional de llenado de poro. En este, una cantidad determinada de W/Al se impregnó con una solución acuosa de nitrato de níquel con el volumen necesario para llenar el volumen de poro del sólido y con la concentración requerida para cumplir la relación atómica  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})=0.3$ . El material se dejó reposar y se secó de manera similar a lo aplicado en el caso del tungsteno explicado previamente. Antes de probar la actividad catalítica de este material, se activó exsitu durante 4 horas a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) en un reactor de lecho empacado con un flujo de  $4 \text{ l/h}$  con una mezcla  $5\% \text{ v H}_2\text{S}$  y el balance de  $\text{H}_2$ . A partir de este punto, a este catalizador se le llamara NiW-Ref.

### 2.2.3 Impregnación de Ni(acac)<sub>2</sub>

Para la síntesis de cada catalizador sintetizado por el método de reflujo con acetilacetato de níquel se tomó una muestra de W/Al y se sulfuró usando las condiciones descritas en el párrafo anterior. Una vez sulfurado, el material se sumergió en el solvente de impregnación evitando en la medida de lo posible el contacto con aire. La suspensión se agitó y posteriormente se decantó hasta que quedara una cantidad mínima de solvente. Este procedimiento se repitió hasta eliminar las partículas finas suspendidas.

En un matraz bola con dos bocas, se prepararon  $30 \text{ ml}$  de una solución  $0.03 \text{ M}$  de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (Sigma Aldrich) Estas cantidades se obtuvieron tomando en cuenta la cantidad de níquel necesaria para tener la relación  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})=0.3$ . En una de las bocas del matraz se puso un tapón de caucho y en la otra, una columna vertical de

condensación que se mantuvo a 0°C con ayuda de un refrigerante en circulación. La solución se calentó a 60 °C en un sistema de inmersión tipo “baño maría” con agitación (excepto para el catalizador indicado con el término 110° para el cual la impregnación se llevó a cabo a  $T_{eb}$  de tolueno). En la Figura 2.3 se presenta un esquema del sistema descrito. Después de media hora en agitación, se tomó una muestra de la solución y se analizó por espectroscopía en el rango UV-Visible para corroborar la concentración inicial de níquel. En la sección que sigue se profundizará en los fundamentos de esta técnica.



**Figura 2.3 Sistema de reflujo usado en la incorporación de níquel al catalizador de WS2 soportado**

El sólido sulfurado se incorporó al matraz y la suspensión se mantuvo a temperatura constante con agitación durante 4 horas. Para elucidar las diferencias en la interacción del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  con la fase sulfuro, se analizó por medio de espectroscopia UV-Vis el cambio en la banda que corresponde a la transición  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1(1\text{D})$  del  $\text{Ni}^{2+}$  en intervalos de 10 min durante la impregnación. Después de las 4 horas, el sólido se secó al vacío y se conservó en atmosfera inerte. Los resultados se ajustaron a diferentes modelos cinéticos de adsorción. Después de cada muestra, el líquido analizado se regresó al sistema para evitar cambios importantes en el volumen. Los solventes de impregnación usados fueron acetona (-a), isopropanol (-i),

metanol (-m), y tolueno (-t). En la tabla 2.2 se muestra la relación de materiales preparados para esta investigación.

**Tabla 2.2. Relación de catalizadores sintetizados**

<b>Catalizador</b>	<b>Método de impregnación</b>	<b>Resulfuración</b>	<b>T de impregnación</b>
<b>NiW-Ref</b>	Llenado de poro Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	--	--
<b>NiW-t</b>	Reflujo Niacac con tolueno	No	60 °C
<b>NiW -i</b>	Reflujo Niacac con isopropanol	Si	60 °C
<b>NiW -t</b>	Reflujo Niacac con tolueno	Si	60 °C
<b>NiW -t<sub>110</sub></b>	Reflujo Niacac con tolueno	Si	110 °C
<b>NiW -a</b>	Reflujo Niacac con acetona	Si	60 °C
<b>NiW -m</b>	Reflujo Niacac con metanol	Si	60 °C

### 2.2.4 Ecuación de Elovich (aspectos teóricos)

Uno de los modelos más usados para describir la quimisorción de gases en superficies, así como para la lixiviación de minerales y la adsorción de contaminantes en el suelo, es el desarrollado por Elovich a partir de los modelos de Becker de 1929 (Ec. 2.2) y de Zeldovich en 1934 (Ec. 2.3). Donde  $\theta$  es la fracción de superficie cubierta adsorbida,  $a$  y  $b$  son constantes.

$$-\frac{d\theta}{dt} = a\theta e^{b\theta} \quad (2.2)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = a(1 - \theta)e^{-b\theta} \quad (2.3)$$

Ellos usaron este modelo, conocido como Becker-Zeldovich[5], para describir la adsorción de nitrógeno, hidrógeno y etileno en superficies de hierro, zinc y níquel. Cabe señalar que estas ecuaciones son las primeras en utilizar el parámetro de la fracción cubierta en una función exponencial.

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-bq} \quad (2.4)$$

La constante  $a$  esta relacionada con la tasa inicial ya que  $dq/dt \rightarrow a$  cuando  $q \rightarrow 0$ . Si suponemos que  $q=0$  en  $t=0$ , la integral de la ecuación 2.5 queda

$$q = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (2.5)$$

Donde  $t_o=1/ab$ . Si  $abt \gg \gg 1$ , entonces la ecuación 2.5 se puede simplificar a:

$$q = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (2.6)$$

Entonces, si graficamos  $q$  contra  $\ln(t)$ , deberíamos obtener una línea recta con pendiente  $1/b$  y ordenada al origen  $(1/b)\ln(ab)$ .

Si  $abt$  no es  $\gg \gg 1$ , entonces se elige un valor de  $t_o$  para la ecuación 2.6 tal, que al graficar  $q$  contra  $\ln(t+t_o)$ , resulte en una línea recta con pendiente  $1/b$  y con ordenada al origen determinada por  $t_o=(1/ab)$

### 2.2.5 Cinética de segundo orden

El modelo mas usado para tratar datos relacionados con adsorción de solutos, en materiales adsorbentes, es el modelo cinético de segundo orden:

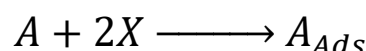
$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q)^2 \quad (2.7)$$

Donde  $q$  es la cantidad de soluto adsorbida por gramo de adsorbente, está expresada en mol/g,  $k$  es la constante cinética de adsorción y  $q_e$  representa la cantidad máxima que se puede adsorber. Tomando en cuenta que en  $t=0$ ,  $q=0$  obtenemos la forma integrada:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.8)$$

Si los datos experimentales tienen un comportamiento de este tipo, debería existir una relación lineal entre  $t/q$  y  $t$ , a partir de la ordenada al origen y la pendiente, es fácil obtener los valores de  $q_e$  y  $k$ .

Existen diversos autores que aseguran que para poder usar este modelo, se debe suponer que cada mol de soluto ocupa dos sitios del adsorbato, es decir:



Donde A es el soluto y X un sitio de adsorción. Sin embargo Azizian en 2004 [6] realizó una derivación detallada de la ecuación 2.7 a partir del modelo de adsorción en un sitio.

Los parámetros cinéticos de la impregnación por el método de reflujo se determinaran a partir de estos modelos.

## 2.3 Evaluación catalítica

Las pruebas de actividad se realizaron en un reactor Parr tipo batch en el que se utilizó dodecano como solvente y 4,6 DMDBT como reactivo para tener una mezcla modelo con 300 ppm de azufre. El sistema operó a 320 °C y 800 libras por pie cuadrado de hidrógeno (~5.5 MPa). Antes de empezar la reacción, se mezclaron 100 ml de dodecano con la cantidad correspondiente de 46DMDBT y 250 mg de catalizador. El reactor se cerró y se calentó hasta llegar a la temperatura de reacción en atmosfera de nitrógeno con agitación. Una vez que la temperatura fue estable, se purgó el nitrógeno y se presurizó con hidrógeno hasta llegar a la presión de operación. A partir de este momento se inició la reacción que duró 5 horas. Durante la primera hora, se tomaron 4 muestras en intervalos de 15 min. Posteriormente, se tomaron dos muestras con 30 min de intervalo y, a partir de la tercera hora en reacción, se tomó una muestra cada hora. En total se obtuvieron 10 muestras de alrededor de 0.1 ml. Para monitorear el avance de la reacción.

El análisis de las muestras se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Varian equipado con un detector de ionización de flama (FID) con una columna EC-5 (5% fenil y 95% metilpolisiloxano). La velocidad de reacción inicial  $r$  se calculó a partir de la tasa de conversión del reactivo de acuerdo con la ecuación 2.9

$$-r = \frac{\Delta X}{\Delta t} \frac{C_0 V}{m} \quad (2.9)$$

Donde  $x$  es la conversión al tiempo  $t$   $C_0$  es la concentración inicial de 4,6 DMDBT,  $V$  es el volumen de solvente usado en la reacción y  $m$  es la masa de catalizador cargada al sistema.

La velocidad específica de reacción  $r_s$  se definió como la tasa de conversión de moléculas de reactivo por átomo de Ni cargado (Ec 2.10)

$$r_s = \frac{rN}{n_{Ni}} \quad (2.10)$$

Donde  $N$  es el número de Avogadro y  $n_{Ni}$  es la cantidad de níquel en el catalizador expresada en mol/g

## 2.4 Caracterización de los catalizadores

---

### 2.4.1 Análisis de productos de sulfuración por GC-MS

Los fragmentos que se producen en la descomposición de las moléculas adsorbidas en el catalizador impregnado nos pueden servir como guía para entender la naturaleza de las mismas. Por ello, el proceso de resulfuración de las muestras impregnadas con acetilacetato de níquel, en diferentes solventes, se siguió con la ayuda de un micro cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (microGC-MS). El equipo es capaz de separar desde hidrógeno hasta hidrocarburos alifáticos de 7 átomos de carbono a través de tres módulos: tamiz molecular de 5 Å, Columna Poraplot-U, Columna GS-Alúmina; cada uno de ellos cuenta con un detector TCD.

## 2.4.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) también conocida como ESCA (espectroscopia electrónica para análisis químico), es una de las técnicas de caracterización de superficies más utilizada en diversos campos, tanto de la ciencia como de la tecnología.

El principio se basa en el efecto fotoeléctrico, donde al hacer incidir un fotón de energía  $h\nu$  sobre los átomos situados en la superficie de una muestra provoca la emisión de fotoelectrones con una cierta energía de enlace:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (2.11)$$

Dónde:  $h\nu$  = energía de los fotones  
 $E_K$  = energía cinética del electrón producido  
 $W$  = función de trabajo del espectrómetro  
 $E_B$  = energía de enlace

Ésta técnica permite obtener un análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos (a excepción del hidrógeno). A partir de la intensidad de la señal se puede determinar el porcentaje atómico de las especies presentes en la superficie del material. Además, la energía de enlace de las bandas asociadas a la emisión de los electrones permite identificar el estado de oxidación de cationes y aniones. El equipo en el que se lleva a cabo esta prueba opera en condiciones de alto vacío ( $\sim 10^{-8}$  torr) por lo que únicamente se puede realizar en superficies sólidas. Por la naturaleza del haz (fotones), la técnica XPS se puede aplicar tanto a materiales conductores (como metales) y no conductores (como óxidos, polímeros y cerámicos).

En este trabajo, esta técnica nos permitió identificar las energías de ligadura de algunas interacciones características de los elementos W, Ni y S; las cuales pueden correlacionarse con la presencia de fases específicas sobre la superficie del catalizador en estado óxido y sulfuro. Así mismo, se pueden establecer relaciones semi-cuantitativas entre los diferentes elementos (W/S, Ni/W, [Ni+W]/Al, entre otras) que permitirán obtener información relacionada al grado de sulfuración de los elementos metálicos y a la dispersión de la fase activa.

Las muestras preparadas con metanol y con tolueno fueron analizadas por la técnica de espectroscopia electrónica de rayos X (XPS) antes y después de la



resulfuración para determinar la influencia del solvente de impregnación sobre la distribución de las diferentes especies de Ni y de W. Los análisis se realizaron en el Instituto de investigaciones sobre la catálisis y el medio ambiente de Lyon, Francia (IRCELYON). La fuente monocromada de rayos X fue de aluminio y operó a 150W (1486.6 eV).

### 2.4.3 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) funciona de manera análoga al modo de operación de un microscopio óptico de transmisión en el que un haz de luz pasa a través de una muestra y su sombra es proyectada al fondo. En un TEM, un haz de electrones es proyectado sobre la muestra y enfocado usando lentes magnéticas. Al pasar a través de la muestra, llegan a un detector en el que la interacción entre electrones y materia genera una imagen llamada micrografía (Figura 2.4). Para que dicha interacción se lleve a cabo, se requieren electrones con una energía de 100-200 keV y condiciones de alto vacío ( $10^{-6}$  torr). La muestra debe tener un espesor menor a 10 nm para que los electrones puedan ser transmitidos.

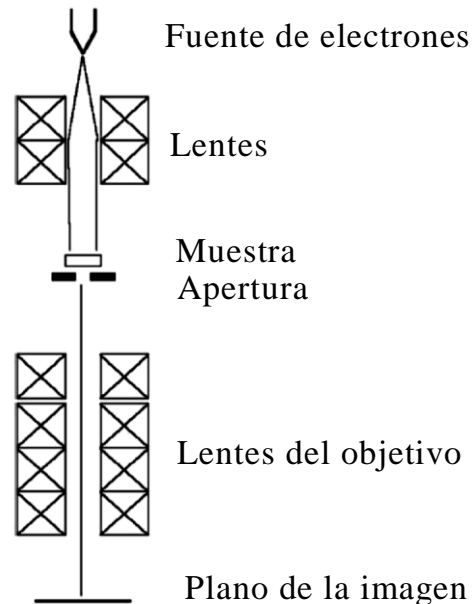


Figura 2.4 Esquema de operación de un microscopio electrónico de transmisión

Las muestras sulfuradas se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y se dispersaron en n-heptano. Posteriormente se colocó una gota de la suspensión sobre el porta muestras que consiste en una rejilla de cobre cubierta con una capa de carbono/formvar. El equipo utilizado fue un JEOL 2010 (200 kV) equipado con un Sistema de microanalysis Link ISIS.

## Referencias

---

- [1] I. Bezverkhy, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Lacroix, *J. Catal.* 204 (2001) 495–497.
- [2] I. Bezverkhy, P. Afanasiev, M. Lacroix, *J. Catal.* 230 (2005) 133–139.
- [3] T.K.T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti, M. Vrinat, *Appl. Catal. A Gen.* 407 (2011) 29–39.
- [4] C. Roukoss, D. Laurenti, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, M. Vrinat, *Comptes Rendus Chim.* 12 (2009) 683–691.
- [5] I. Higuchi, T. Ree, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4969–4975.
- [6] S. Azizian, *J. Colloid Interface Sci.* 276 (2004) 47–52.



---

# **Capítulo III**

---

## **Caracterización del precursor**

---



### 3.1. Soluciones saturadas de Ni(acac)<sub>2</sub>

Como se describió anteriormente, el acetilacetonato de níquel posee la capacidad de modificar su estructura y, por ende, sus propiedades según el solvente en el que se disuelve. Es de gran importancia comprender el alcance de estos cambios para poder entender el mecanismo de impregnación del promotor al catalizador sulfurado.

El primer paso en esta investigación fue describir, por medio de técnicas espectroscópicas, las diferencias y similitudes de las soluciones saturadas de Ni(acac)<sub>2</sub> en 4 diferentes solventes, a saber: acetona, tolueno, isopropanol y metanol. Los espectros resultantes se compararon con el espectro de reflectancia difusa del precursor en estado sólido tal como se adquirió del proveedor.

#### 3.1.1 Caracterización por espectroscopía UV-Vis

En la Figura 3.1 se muestra el espectro de reflectancia difusa UV-Vis en la región 200-1000 nm del acetilacetonato de níquel comercial.

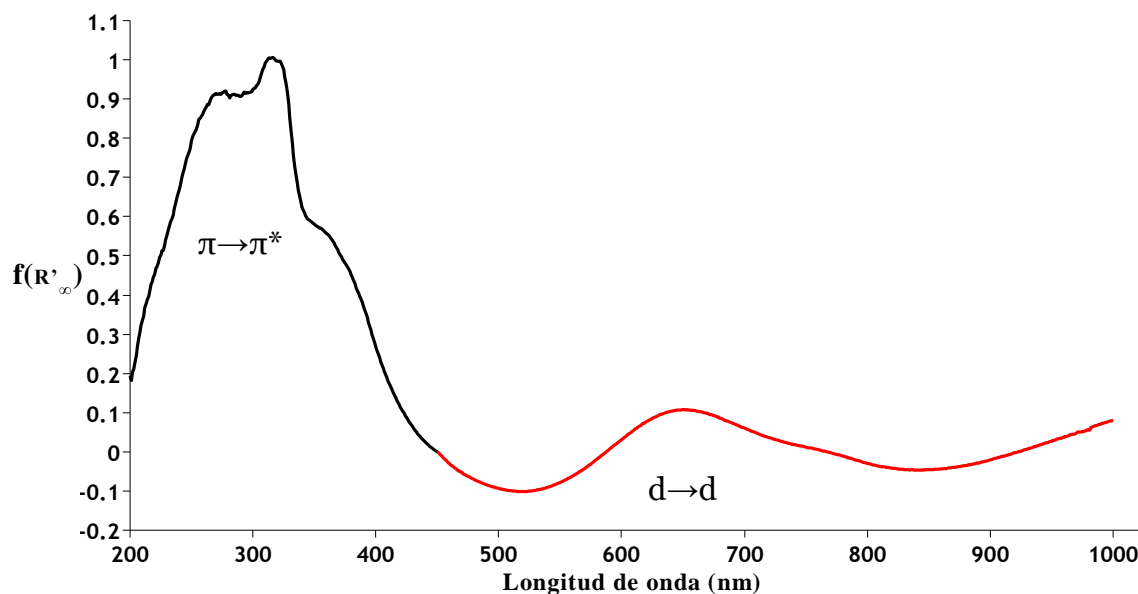


Figura 3.1. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del acetilacetonato de níquel en polvo (tal como se adquirió), en donde se muestran las dos regiones de absorción

La gráfica se divide en dos regiones debido a la diferencia de magnitudes en la reflectancia del espectro ultravioleta comparada con la magnitud de reflectancia en el intervalo de luz visible[1]. Esto ocurre debido a que las transiciones electrónicas entre el ligando y el metal (L-M) por regla general presentan un coeficiente de extinción más elevado que las transiciones entre los orbitales d del metal (d-d). En el capítulo dos se explicó brevemente este fenómeno.

En la región ultravioleta del espectro destaca una envolvente compuesta por dos señales que corresponden a dos transiciones de ligando  $\pi \rightarrow \pi^*$  [1,2]. Entre 550 nm y 820 nm se observa una banda de absorción con máximo en 630 nm y con un hombro cerca de 750 nm. Para valores de longitud de onda mayores a 900 nm, la señal aumenta de nuevo. Sin embargo los límites del equipo no permiten que la señal alcance un máximo. Estas bandas de absorción en el rango visible corresponden a las transiciones d-d del níquel. A continuación se describe brevemente la naturaleza de dichas transiciones.

La configuración electrónica de Ni es  $[\text{Ar}]3d^84s^2$ , por lo tanto en su estado de oxidación  $2+$ , el níquel se encuentra en el grupo de los metales  $d^8$ . Para interpretar espectros de complejos en los que los iones metálicos tienen más de uno pero menos de nueve electrones  $d$ , se debe utilizar un diagrama de energía basado en los estados Russell-Saunders de la configuración  $d^n$  del ion libre (no complejo)[3]. Para nombrar los estados energéticos en un campo de ligandos, se recurre a los símbolos de Mulliken. El estado basal del  $\text{Ni}^{2+}$  en configuración octaédrica es  ${}^3A_2$ [4]. Esto significa que los electrones de valencia del metal se encuentran en un estado degenerado, simétrico con respecto a la rotación alrededor del eje principal  $C_n$  (A), que el signo de su función de onda cambia tras la rotación alrededor del centro del átomo (2) y que su multiplicidad es 3.

Las soluciones saturadas de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  se prepararon sobresaturando a  $40^\circ\text{C}$  10 ml del solvente y a continuación se dejaron reposar a temperatura ambiente. Las muestras líquidas se tomaron una vez que el sólido se había terminado de precipitar, es decir, cuando ya no se distinguían partículas suspendidas. Este procedimiento se realizó con el fin de obtener las bandas más claras posibles en la región visible, donde los coeficientes de absorción son menores.

Las bandas de absorción de compuestos orgánicos se presentan en la región ultravioleta del espectro. Por lo tanto, no es posible realizar el análisis espectroscópico en dicha región del complejo metálico disuelto.

En la Figura 3.2 se muestra parte de la región visible de los espectros de absorción de las soluciones del complejo en los 4 solventes, comparadas con el espectro de reflectancia difusa del polvo de acetilacetonato de níquel tal como se adquirió. Las señales se normalizaron debido a que la cantidad de níquel en cada solución fue distinta.

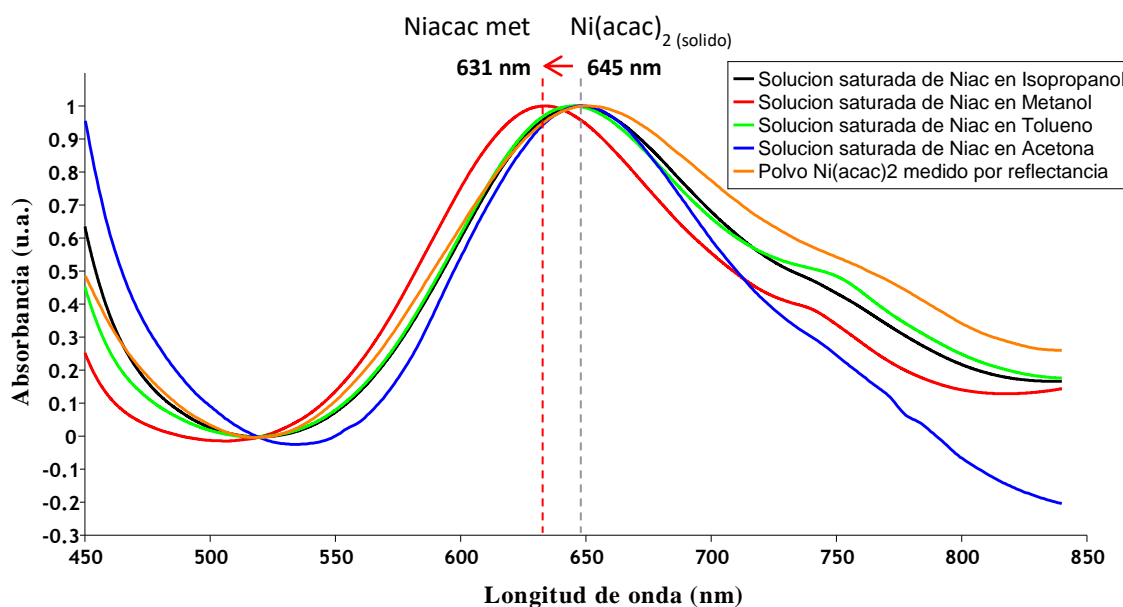


Figura 3.2. Espectros normalizados de las soluciones saturadas de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en diferentes solventes

Todas las soluciones presentaron un desplazamiento hacia el rojo en la longitud de onda de la banda principal con respecto al polvo, en el caso del complejo disuelto en metanol, este desplazamiento fue de 14 nm.

La Figura 3.3 muestra en la parte superior el espectro de absorción de acetilacetonato de níquel disuelto en metanol y en la parte inferior la descomposición de la señal, usando el paquete Peak Fit, tomando en cuenta las tres transiciones d-d que puede tener el Ni en estado de oxidación +2 en el rango visible del espectro. Cabe señalar que las transiciones de la región ultravioleta, correspondientes a la transferencia de carga metal-ligando, no presentaron diferencias apreciables entre las



muestras estudiadas. Por lo tanto el análisis se realizó únicamente usando los resultados de la región visible. El espectro está compuesto por tres señales, dos permitidas en 631 nm y 1065 nm y una no permitida en 740 nm[1,5,6].

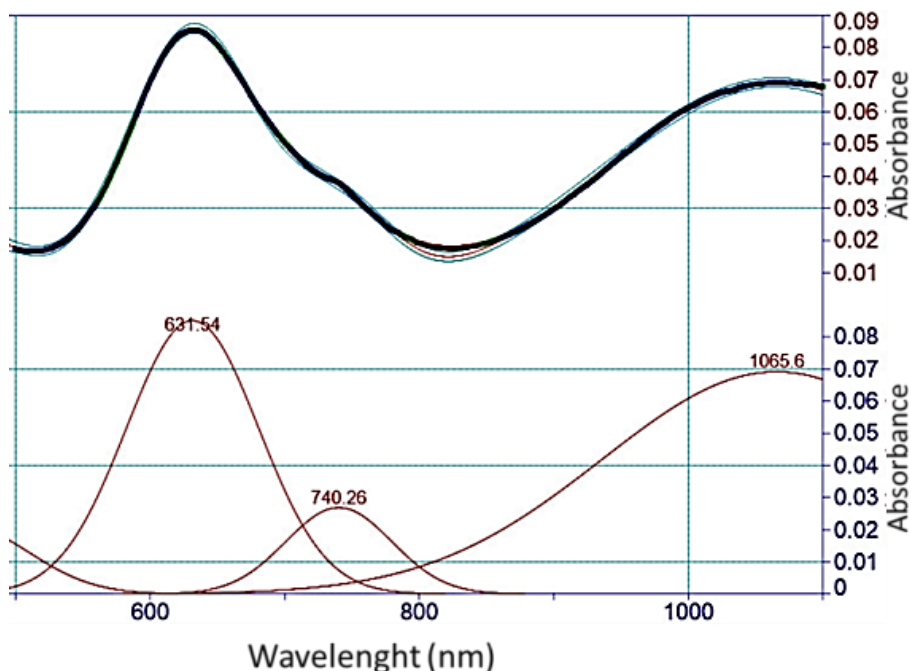


Figura 3.3. Descomposición de la señal de absorbancia en el rango visible de la solución de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en metanol

La descomposición de las señales mostrada en la Figura 3.3 se realizó para conocer la longitud de onda de las transiciones de  $\text{Ni}^{2+}$  cuando el  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  se encuentra diluido en cada uno de los cuatro solventes así como en su estado sólido. Los resultados se encuentran resumidos en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Longitud de onda de las transiciones de níquel en la región visible

Transición	Longitud de onda (nm)				
	Metanol	Acetona	Isopropanol	Tolueno	$\text{Ni}(\text{acac})_2^*$
$^3\text{A}_2 \rightarrow$					
$^3\text{T}_1(^1\text{D})$	631.5	648.8	636.7	643.2	645.2
$^1\text{E}(^1\text{D})$	740.2	769	756.5	743.6	761.8
$^3\text{T}_2(^3\text{F})$	1065.6	>1100	1095.8	1048.6	1095.9

\*Reflectancia difusa del sólido

Los desplazamientos de las tres señales presentes en cada descomposición no presentaron la misma magnitud al comparar un solvente respecto a otro. Por ejemplo,

si comparamos la transición al estado  $^3T_1$  del tolueno y del isopropanol, podemos ver que la señal en isopropanol esta desplazada de 643.2 nm a 636.7 nm, es decir, disminuyó 12.5 nm; mientras que la transición al estado  $^1E$  entre los mismos solventes mostró un aumento en la longitud de onda de 743.6 nm a 756.5 nm. Estas diferencias son un indicio de que el campo ligando de los centros metálicos está siendo afectado por los cambios en el entorno que representan los diferentes solventes. Cabe señalar que al momento de escribir este texto, no se encontró ningún trabajo espectroscópico con acetilacetato de níquel en diferentes solventes.

### 3.1.2 Caracterización por espectroscopía FTIR

En la figura 3.6 se muestra el espectro infrarrojo de la acetilacetona comparado con el acetilacetato de níquel sólido en el intervalo de  $600-1900\text{ cm}^{-1}$ .

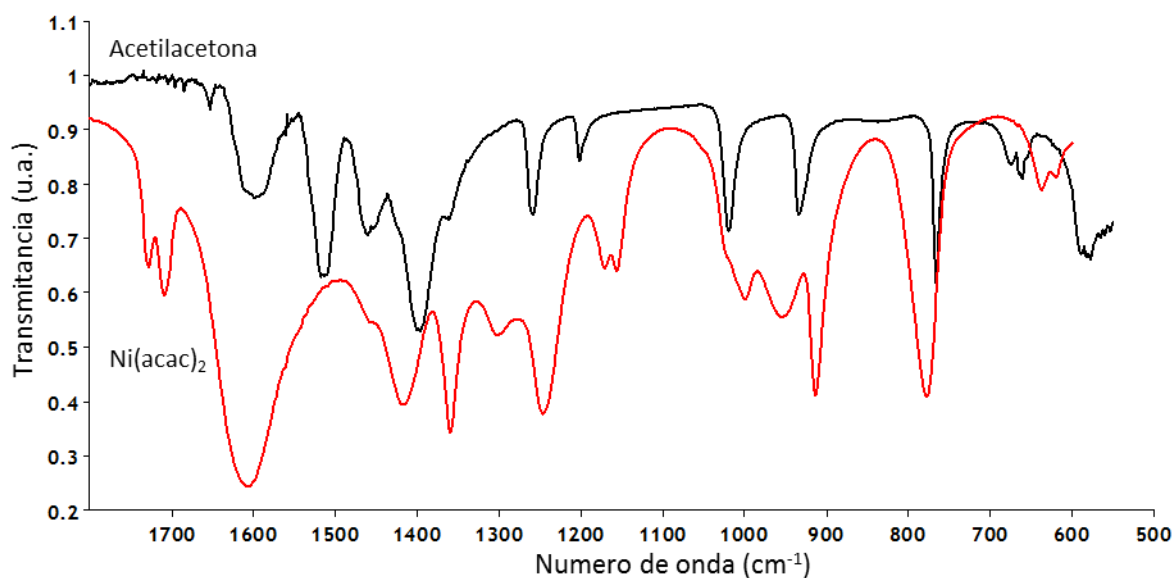


Figura 3.4. Comparación de los espectros IR de acetilacetona y acetilacetato de níquel

Las bandas con número de onda por debajo de  $700\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las deformaciones en el plano del anillo que se forma cuando la molécula de acetilacetona y el acetilacetato presentan la configuración tipo enolato[7]. La energía de esta deformación es distinta en ambos materiales, en el caso de la acetilacetona, la vibración forma un doblete en  $650\text{ cm}^{-1}$  mientras que en el caso en el que forma un ligando con el níquel, la vibración del anillo está en  $680\text{ cm}^{-1}$ . Este desplazamiento

era esperado debido a que en el caso de la acetilacetona, los grupos carbonilos están unidos a un átomo de hidrógeno mientras que en el caso del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  el anillo se forma con la unión de los grupos carbonilo y el metal.

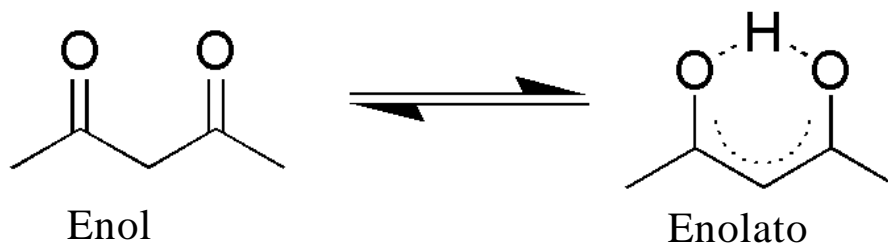


Figura 3.5 Equilibrio enol-enolato presente en las moléculas

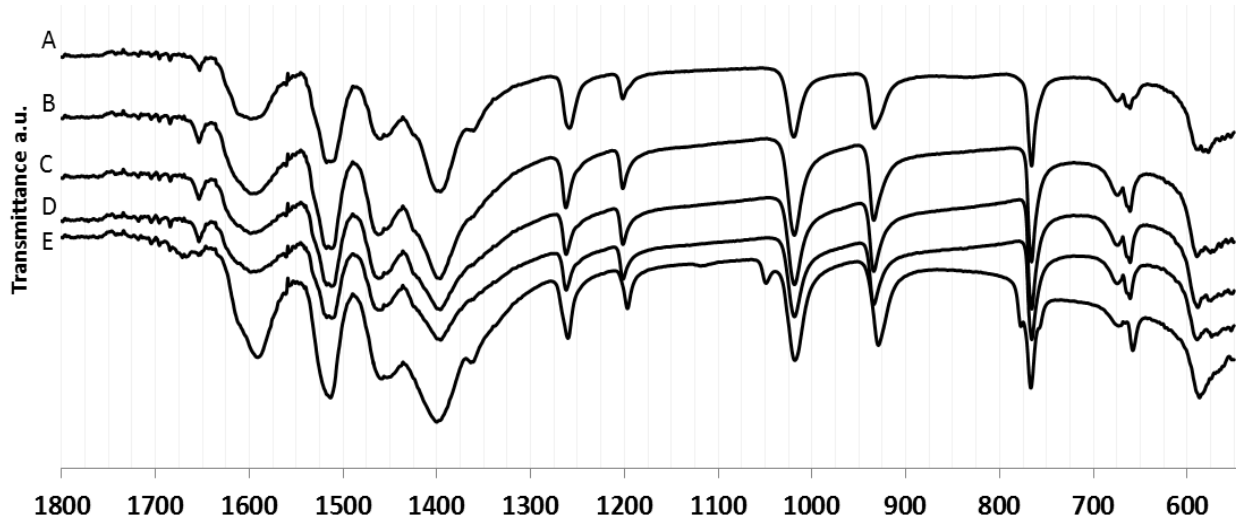
Las señales en el intervalo  $700\text{ cm}^{-1}$  a  $1450\text{ cm}^{-1}$ , en el complejo metálico, están asociadas a los modos vibracionales de los enlaces C-H en los grupos -CH- y -CH<sub>3</sub>. En el caso de la acetilacetona aparecen estas mismas vibraciones pero se le suman 4 señales en  $962\text{ cm}^{-1}$ ,  $1249\text{ cm}^{-1}$ ,  $1302\text{ cm}^{-1}$  y  $1419\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones del enlace -OH. La ausencia de estas señales en el acetilacetonato de níquel nos confirma que la molécula no presenta la configuración enol (Fig 3.5)

## 3.2. Estructura cristalina del $\text{Ni}(\text{acac})_2$

Las soluciones saturadas de acetilacetonato de níquel se

### 3.2.1 Caracterización por espectroscopía FTIR

Después de cristalizar las soluciones a temperatura ambiente, se realizó el análisis de espectroscopía IR a los sólidos que se precipitaron y se compraron con la muestra de acetilacetonato de níquel tal como se adquirió. En la figura 3.6 se muestran los espectros de dicho análisis. Como se puede apreciar, al disolver el precursor en los distintos solventes y evaporara el solvente, no existen diferencias significativas en cuanto a la estructura química de la molécula. El solvente que hace la excepción a este resultado es el metanol, que muestra un ensanchamiento en la región cercana a  $1400\text{ cm}^{-1}$  y un aumento en la señal en  $1600\text{ cm}^{-1}$ , además de la presencia de una banda en  $1050\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.6.** Espectros infrarrojo de los cristales de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  tal como se adquirió(A) comparado con el sólido recuperado tras la cristalización de las soluciones en tolueno (B), acetona (C), isopropanol (D) y metanol (E)

En la Tabla 3.2 se enlista la asignación de cada una de las bandas presentes en el acetilacetato de níquel sólido, tal como se adquirió, comparado con los sólidos precipitados.

En el espectro se pudieron distinguir 14 bandas correspondientes a los modos vibracionales de los grupos funcionales presentes en la molécula. Como se mencionó antes, en el caso de metanol se pudo ver una banda más, cerca de  $1050 \text{ cm}^{-1}$ . La asignación de las bandas espectrales se realizó con base en los trabajos realizados por Nakamoto et al y Tayyari et al [7,8].

**Tabla 3.2. Asignación vibracional a las señales detectadas por IR de los sólidos recuperados tras la cristalización de las soluciones de Ni(acac)<sub>2</sub> en diferentes solventes**

Ni(acac) <sub>2</sub>	Recristalizado de:				Asignación <sup>a</sup>
	Tolueno	Acetona	Isopropanol	Metanol	
<b>1653</b>	1653	1653	1653	1654	$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})$
<b>1598</b>	1597	1598	1598	1591	$\nu(\text{C}=\text{O}); \nu(\text{C}=\text{C})$
<b>1517</b>	1512	1512	1512	1513	$\nu(\text{C}=\text{O}); \gamma(\text{CH})$
<b>1460</b>	1462	1462	1460	1458	$\nu(\text{C}=\text{O}); \gamma(\text{CH})$
<b>1396</b>	1396	1396	1396	1400	$\delta(\text{CH}_3)$
<b>1361</b>				1364	$\delta(\text{CH}_3)$
<b>1258</b>	1262	1262	1262	1260	$\nu(\text{C}-\text{C}=\text{C}); \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
<b>1202</b>	1202	1201	1201	1197	$\delta(\text{CH})$
				1049	$\nu(\text{C}-\text{O})$
<b>1019</b>	1019	1018	1019	1018	$\rho(\text{CH}_3)$
<b>934</b>	934	934	934	929	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3); \nu(\text{C}-\text{O})$
<b>766</b>	766	765.5	765	766	$\gamma(\text{CH})$
<b>674</b>	674	674	674	673	$\Delta; \nu(\text{M}-\text{O})$
<b>661</b>	661	661	661	658	$\Delta; \nu(\text{M}-\text{O})$
<b>590</b>	589	588	589	587	$\Gamma$

<sup>a</sup>  $\nu$ , estiramiento;  $\delta$ , flexión en plano;  $\gamma$ , flexión fuera de plano;  $\rho$ , balanceo fuera de plano;  $\Delta$ , deformación del anillo en plano;  $\Gamma$ , deformación del anillo fuera del plano [7,8]

En la Figura 3.7 se puede ver una amplificación de la región comprendida entre  $850\text{cm}^{-1}$  y  $1150\text{cm}^{-1}$  en la que es más clara la aparición de la señal en  $1050\text{cm}^{-1}$ . Esta banda se asocia con vibraciones del enlace C-O, principalmente en casos en los que dicho enlace pertenece a un alcohol primario o a un grupo metoxilo[9,10]. La aparición de esta banda implica una diferencia importante en la molécula de acetilacetato de níquel cuando se disolvió en metanol. Para descartar que se tratara únicamente de solvente atrapado en los cristales del complejo, se dejó secar la muestra a  $40^\circ\text{C}$  en vacío ( $10^{-4}$  torr) durante toda la noche y se volvió a medir su espectro infrarrojo. El espectro resultante coincidió con el tomado antes de secar la muestra por lo que se puede concluir que la banda correspondía a un grupo metoxilo que estaba presente en la molécula.

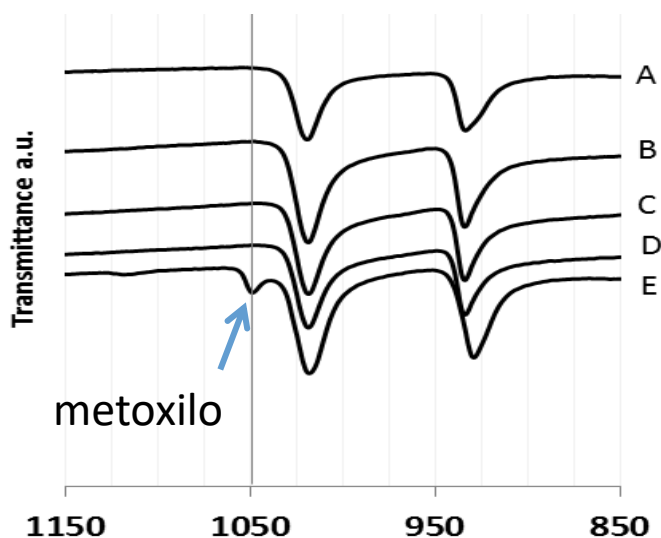


Figura 3.7 Espectro IR en la región 850  $\text{cm}^{-1}$  1150  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  tal como se adquirió(A) comparado con el sólido recuperado tras la cristalización de las soluciones en tolueno (B), acetona (C), isopropanol (D) y metanol (E).

La presencia de un grupo metoxilo confirma los resultados encontrados en trabajos previos en los que afirman que el compuesto organometálico se disocia al entrar en contacto con un solvente orgánico polar y la naturaleza octaédrica del  $\text{Ni}^{2+}$  se satisface gracias a la incorporación de aductos en interacción débil con el centro metálico[11]. En este caso, dos moléculas de metanol se incorporarían en las posiciones axiales del octaedro. Para comprobar la estabilidad de la especie formada por la disociación en metanol, las soluciones se evaporaron a temperatura ambiente hasta obtener cristales de acetilacetato de níquel.

### 3.2.2 Difracción de rayos X

Los cristales obtenidos tras secar las soluciones saturadas de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en diferentes solventes mostraron algunas diferencias de aspecto entre sí. El acetilacetato de níquel adquirido es un polvo muy fino color verde pálido. Al cristalizar las soluciones del complejo en tolueno e isopropanol, se formaron cristales de apariencia cilíndrica de aproximadamente un mm de largo color esmeralda intenso. La solución de acetona dio lugar a cristales más pequeños pero con características similares. En el caso de metanol, los cristales formados tenían un color más pálido y formaban estructuras tipo aguja de varios milímetros de longitud.

De acuerdo con la literatura[11] la estructura del dimetanol-bis(acetilacetato) de níquel es triclínica con parámetros de celda  $a=5.183 \text{ \AA}$ ,  $b=8.462 \text{ \AA}$ ,  $c=9.757 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=108.66^\circ$ ,  $\beta=90.003^\circ$  y  $\gamma=104.76^\circ$ . Por otro lado, el acetilacetato de níquel forma un cristal ortorrómbico con parámetros  $a=23.23 \text{ \AA}$ ,  $b=9.64 \text{ \AA}$  y  $c=15.65 \text{ \AA}$ [4].

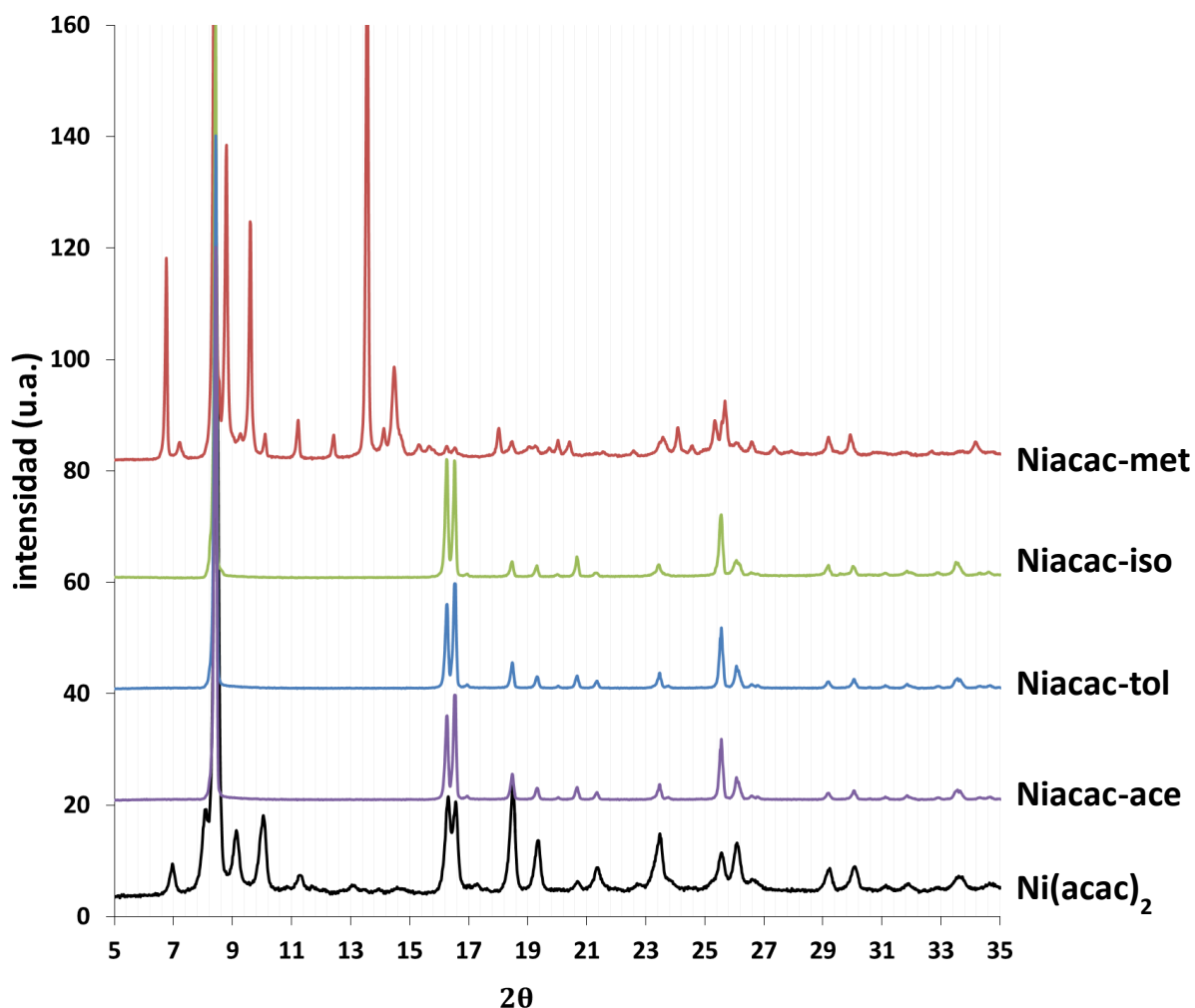


Figura 3.8 Difractogramas correspondientes a los sólidos recuperados tras evaporar las soluciones concentradas comparados con el sólido original  $\text{Ni}(\text{acac})_2$

En la figura 3.8 se presentan los difractogramas de los cristales formados tras la evaporación de las soluciones de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en los diferentes solventes. Del lado izquierdo de la imagen, se muestra una escala mayor debido a que la intensidad de las señales a bajos ángulos es mayor. Todas las muestras presentaron cristalinidad. Las muestras recristalizadas a partir de las soluciones de isopropanol y tolueno formaron la misma estructura mientras que el sólido que se cristalizó a partir de la solución de metanol mostró una estructura completamente distinta.

### 3.3. Incorporación de Ni al catalizador de WS<sub>2</sub>

#### 3.3.1. Cinética de adsorción

A partir de las muestras tomadas en intervalos regulares de tiempo, se obtuvo una serie de espectros. En la Figura 3.9 se muestra el conjunto de espectros correspondiente a la impregnación de Ni al usar metanol como solvente. Los espectros obtenidos en la impregnación con acetona, tolueno e isopropanol tuvieron la misma forma y no se muestran.

La Figura 3.9 muestra las curvas de impregnación del acetilacetato de níquel en el catalizador sulfurado de tungsteno para cada solvente mediante el método de reflujo descrito en el capítulo 2. Todas las muestras se prepararon con la misma concentración inicial de Ni (0.073M); de igual manera, la cantidad de solvente y de catalizador fue la misma. Para todas las muestras, la cantidad de Ni disponible por gramo de catalizador fue 520  $\mu\text{mol/g}$ . Durante la incorporación del promotor, se tomaron alícuotas de la solución cada determinado tiempo y se analizaron con espectroscopia UV para conocer la concentración de la solución, como fue descrito en la Sección 2.2

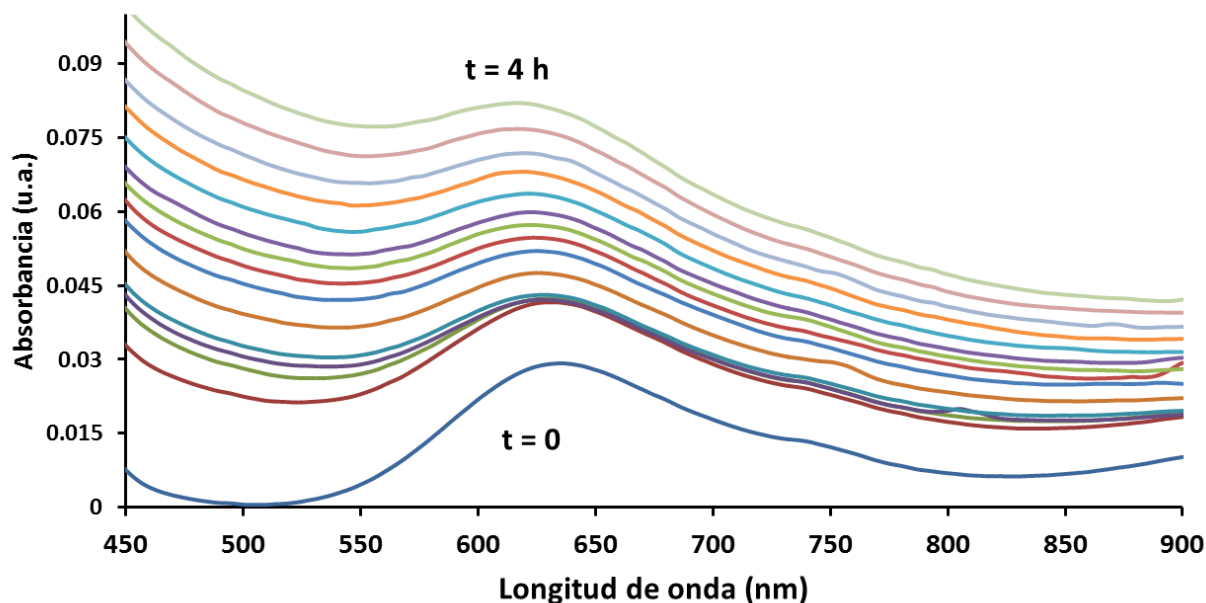


Figura 3.9 Curvas de absorción UV de las alícuotas tomadas durante la impregnación en el sistema de reflujo



Para determinar la concentración a partir de los espectros, se realizó un ajuste de la línea base tomando como referencia los puntos en 520 nm y 820 nm y, con ayuda de geometría analítica, se trazó una perpendicular a esta línea como lo muestra la Figura 3.10. La distancia obtenida entre el punto más alto de la señal y la línea base, se relacionó con la concentración a partir del coeficiente de extinción  $\epsilon$  obtenido a partir de curvas de calibración como se detalló en la sección 2.1.

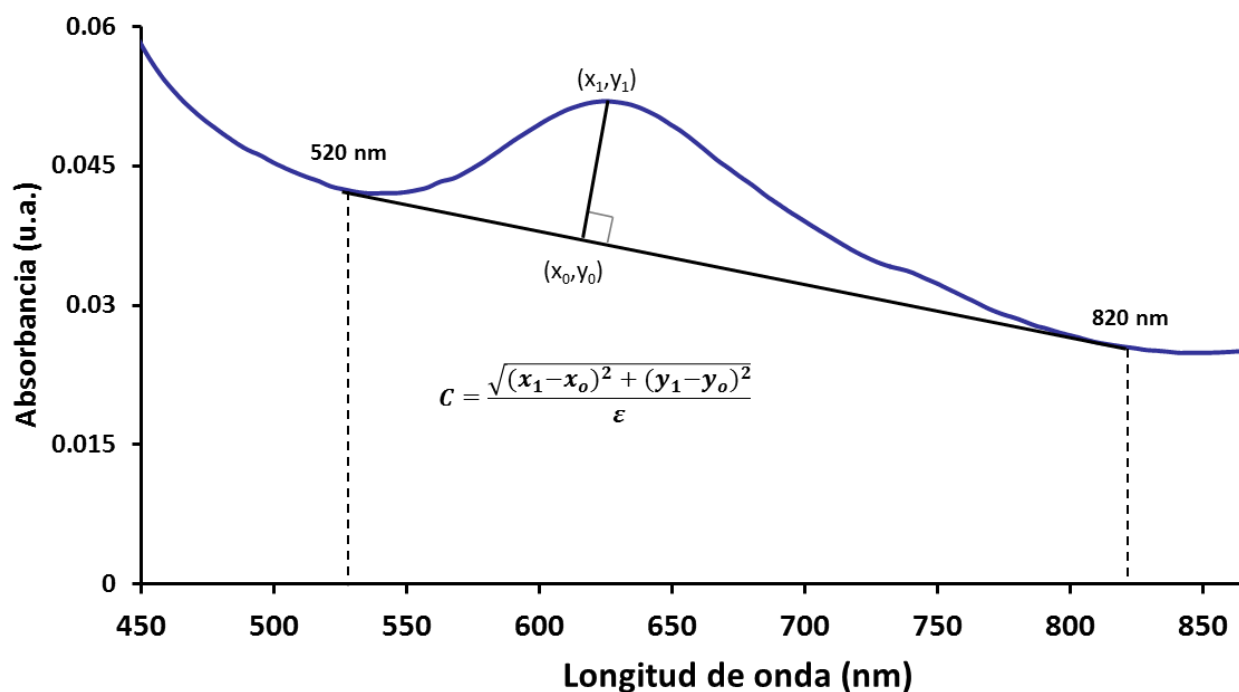


Figura 3.10. Cálculo de la concentración  $C$  a partir de un espectro obtenido al tiempo  $t$  de la solución de reflujo

Debido a que es un sistema cerrado, el cambio en la concentración solo puede estar relacionado con la deposición del precursor sobre la superficie del catalizador. Por lo tanto, se graficó la cantidad de soluto depositada por gramo de catalizador contra el tiempo (Figura 3.11). Como se puede apreciar, la cantidad de níquel depositado en el catalizador de tungsteno soportado no fue la misma para todos los solventes. En el caso de tolueno y de acetona, la cantidad adsorbida final fue de  $5.1 \times 10^{-4}$  mol/g y  $4.3 \times 10^{-4}$  mol/g respectivamente. Por otro lado, para isopropanol y metanol, la cantidad fue menor,  $2.4 \times 10^{-4}$  mol/g en ambos casos.

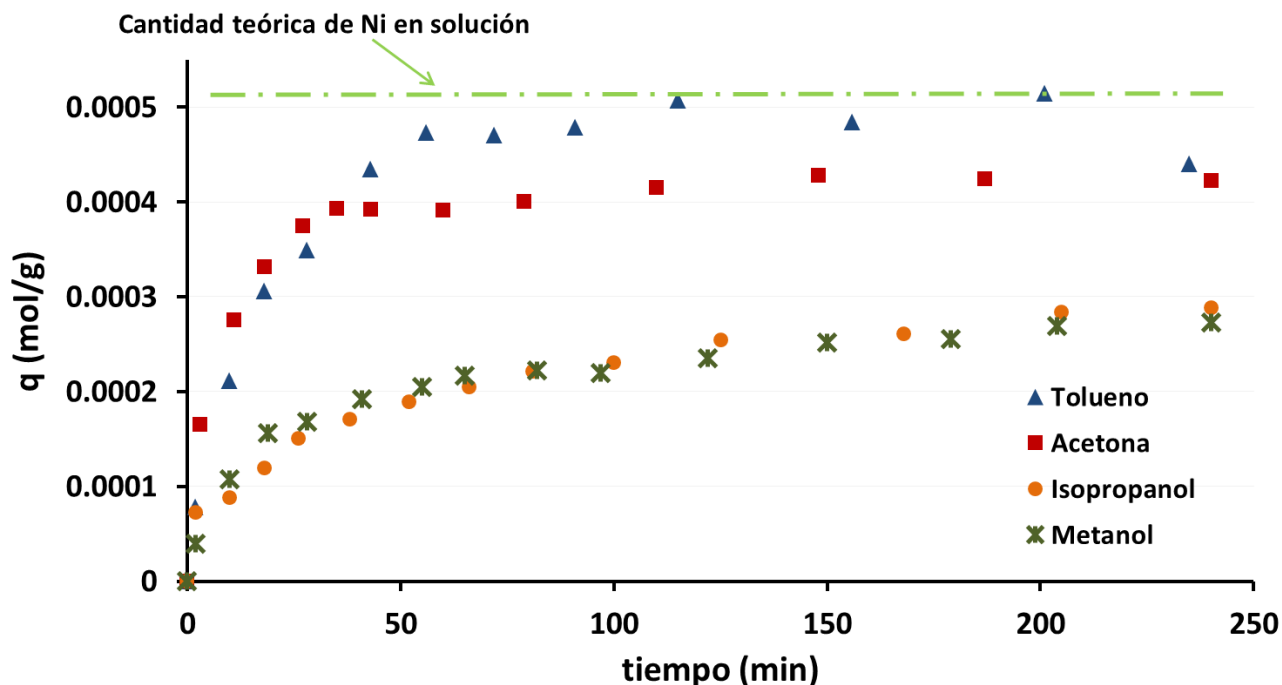


Figura 3.11 Cantidad de soluto adsorbida  $q$  contra tiempo para cada solvente en el sistema de reflujo

Durante los primeros 20 minutos del experimento, el cambio en la concentración del acetilacetato de níquel de las soluciones fue muy pronunciado, especialmente para las muestras preparadas con acetona y tolueno. Por otro lado, desde la primera hora hasta el final del experimento, la cantidad de precursor que desapareció de la solución fue menor al 20%.

Como se mencionó antes, se puede notar una clara diferencia en el comportamiento del soluto en alcoholes comparado con la acetona y el tolueno. La cantidad de acetilacetato de níquel que se depositó en los primeros 45 minutos fue el doble ( $\sim 400 \mu\text{mol/g}$ ) para acetona y tolueno, comparado con metanol e isopropanol.

Cabe resaltar que la cantidad adsorbida por el catalizador impregnado en la solución de tolueno corresponde al 98% del níquel que se encontraba disponible y debido a que ésta cantidad adsorbida se dedujo a partir de la desaparición del soluto,

las mediciones a concentraciones tan bajas representan un aumento considerable en el error.

Para describir la adsorción del soluto sobre la superficie solida se recurrió a los modelos cinéticos más utilizados en la literatura. Es preciso señalar que no se encontró ningún trabajo relacionado a la cinética de impregnación de un catalizador de estas características, sin embargo los mecanismos no son distintos a otros procesos en los que se utiliza un adsorbente para remover un soluto.

De acuerdo con el modelo de Elovich presentado en la sección 2.2, al graficar  $q$  contra  $\ln(t)$ , deberíamos obtener una recta

$$q = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t)$$

De acuerdo con el coeficiente de determinación obtenido en el ajuste lineal de la impregnación, usando el modelo de Elovich, solamente los alcoholes (metanol e isopropanol) siguen dicha cinética. En las Figuras 3.12 y 3.13 se presentan los datos de impregnación con tolueno y acetona respectivamente, junto con el ajuste, en línea punteada, de la ecuación de Elovich.

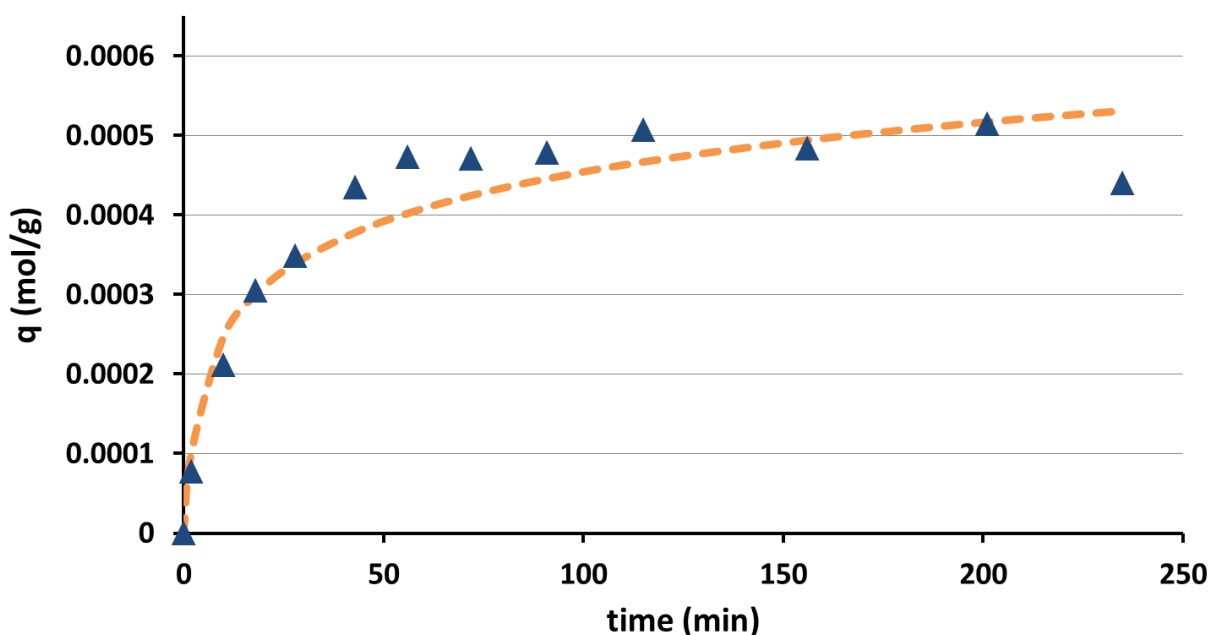


Figura 3.12 Ajuste de los datos de impregnación con tolueno usando el modelo de Elovich

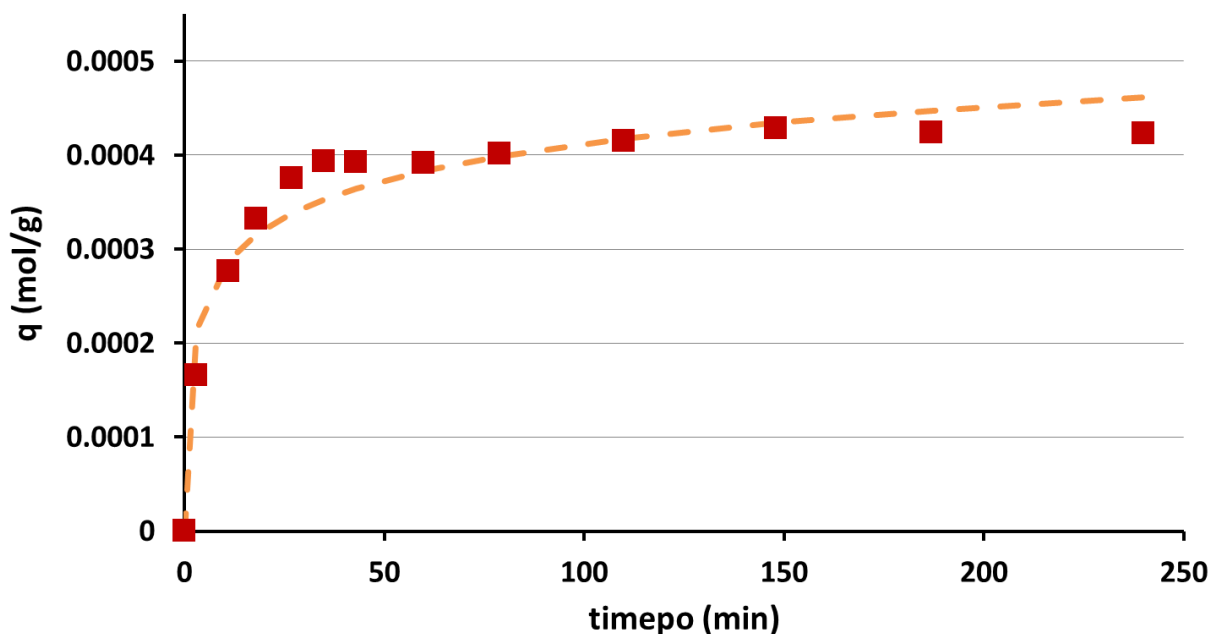


Figura 3.13 Ajuste de los datos de impregnación con acetona usando el modelo de Elovich

Como se puede apreciar, en el caso de acetona y tolueno, el ajuste de la cinética de impregnación no es posible a partir del modelo de Elovich ( $r^2 < 0.89$ ). El modelo considera una adsorción proporcional al logaritmo natural del tiempo. Esto hace que la curva de adsorción sea suave y ese no es el caso para la adsorción con acetona y tolueno en donde la adsorción a tiempos cortos es muy pronunciada. En la literatura existen autores que aseguran que el modelo solo debe usarse para procesos de quimisorción lentos [12]

Los datos de impregnación con isopropanol y metanol se presentan en las Figuras 3.14 y 3.15 respectivamente y, de la misma manera, el ajuste con la ecuación de Elovich se presenta con una línea punteada. En este caso, la ecuación de Elovich se ajusta muy bien a los datos ( $r^2 > 0.99$ ). Otra desventaja de usar este modelo es que cuando  $t \rightarrow \infty$ , la adsorción tiende a infinito. Eso explica el caso de acetona y tolueno en donde claramente se observa que los datos experimentales tienen un comportamiento asintótico al irse agotando el soluto. A pesar de que existen autores que consideran que se pueden estimar las velocidades iniciales a partir de las constantes  $a$  y  $b$  del modelo de Elovich [13], otros han demostrado que estas constantes

engloban características como la cantidad de sitios disponibles y la probabilidad de que una molécula choque con la superficie.

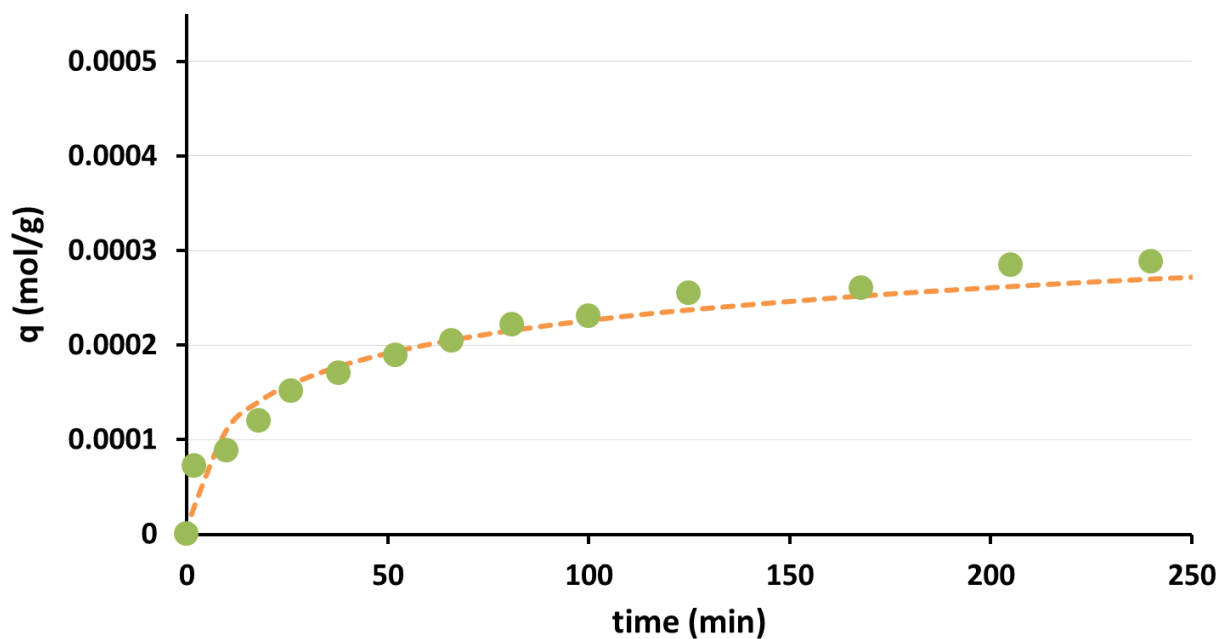


Figura 3.14 Ajuste de los datos de impregnación con isopropanol usando el modelo de Elovich

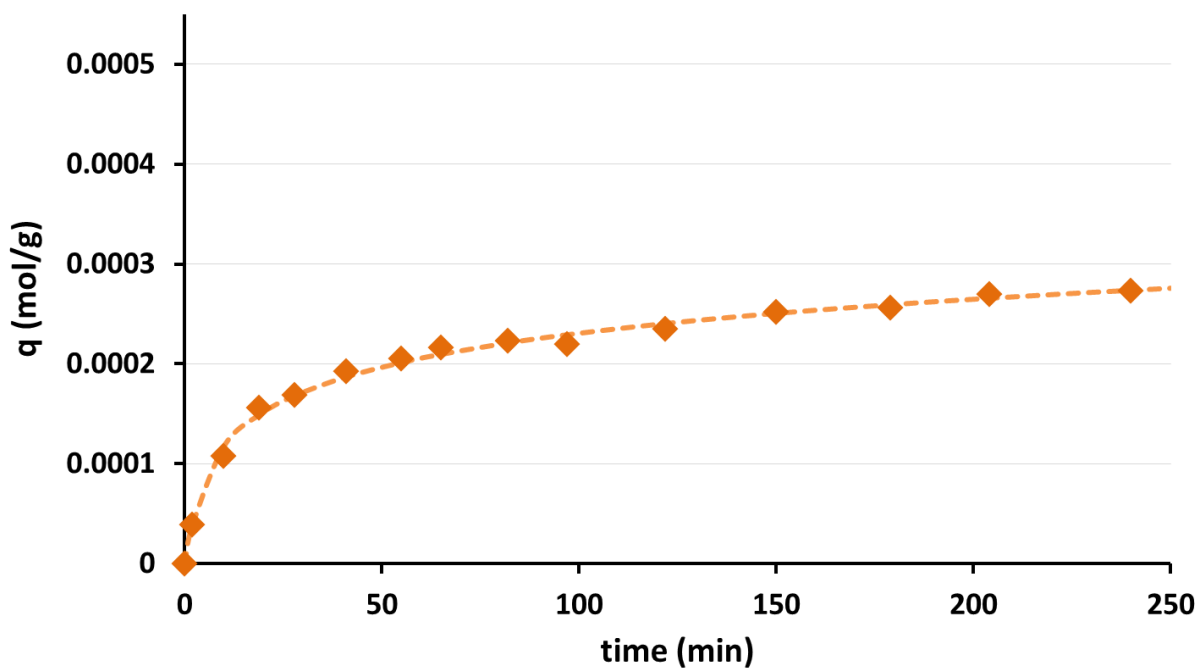


Figura 3.15 Ajuste de los datos de impregnación con metanol usando el modelo de Elovich

Debido a las limitaciones encontradas con el modelo de Elovich para describir el proceso de adsorción, se propuso la utilización del modelo cinético de segundo orden. Este modelo considera un punto de equilibrio  $q_e$ .

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q)^2$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Los datos de impregnación con los cuatro solventes se ajustaron a una recta al graficar  $t/q$  contra  $t$ , por lo que se pudieron obtener los valores cinéticos y de equilibrio. En las Figuras 3.16 y 3.17 se muestra el ajuste por el método cinético de segundo orden para la impregnación con acetona y tolueno. Las curvas obtenidas con el ajuste se muestran como líneas punteadas.

En ambos casos, el coeficiente de determinación fue mayor a 0.98. Se puede apreciar que, a diferencia del ajuste anterior, los valores obtenidos experimentalmente siguen la tendencia descrita por el modelo.

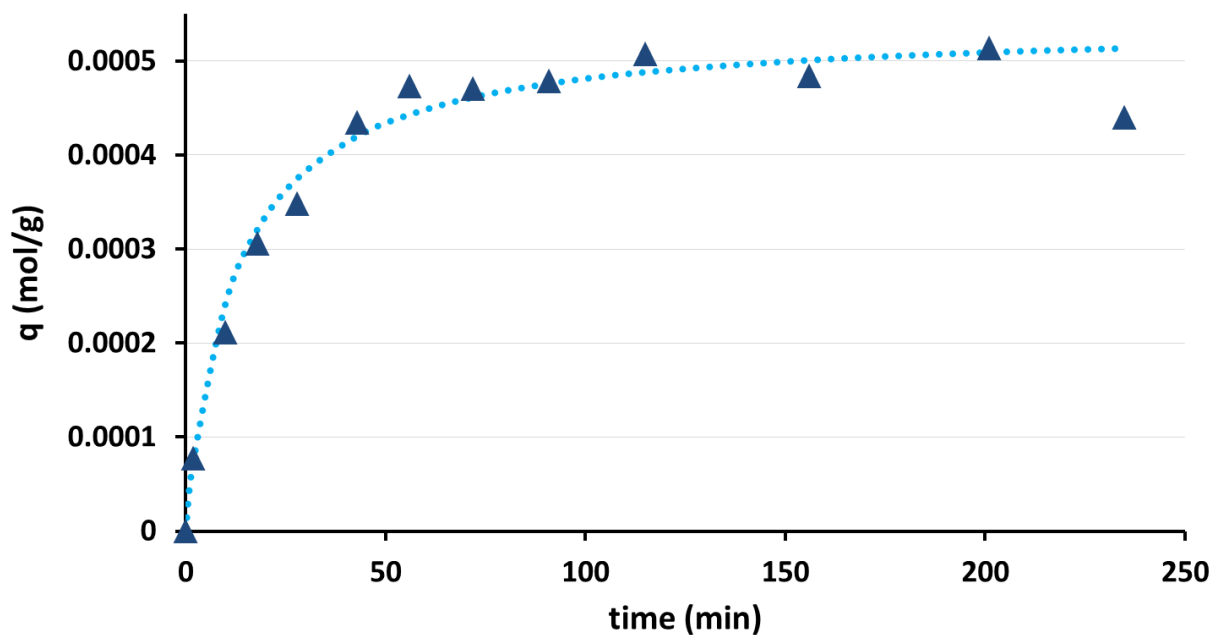


Figura 3.16 Ajuste de los datos de impregnación con tolueno usando el modelo cinético de segundo orden

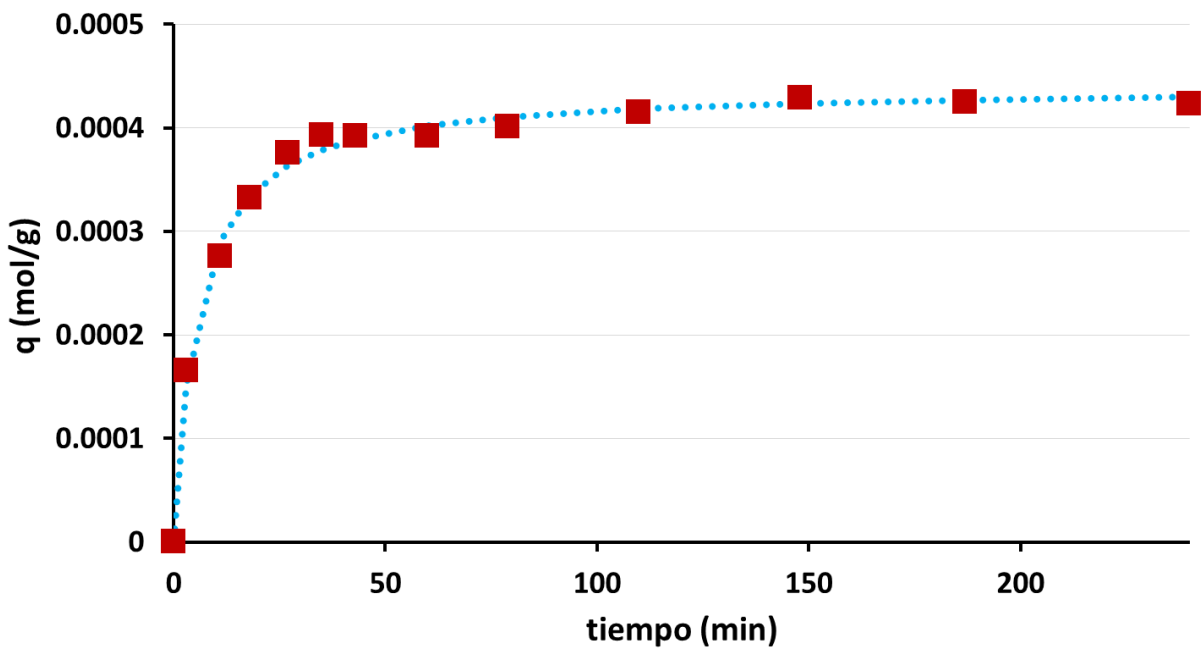


Figura 3.17 Ajuste de los datos de impregnación con acetona usando el modelo cinético de segundo orden

En las Figuras 3.18 y 3.19 se muestra el ajuste cinético con el modelo de segundo orden para los sólidos impregnados usando una solución de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en isopropanol y una solución de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en metanol.

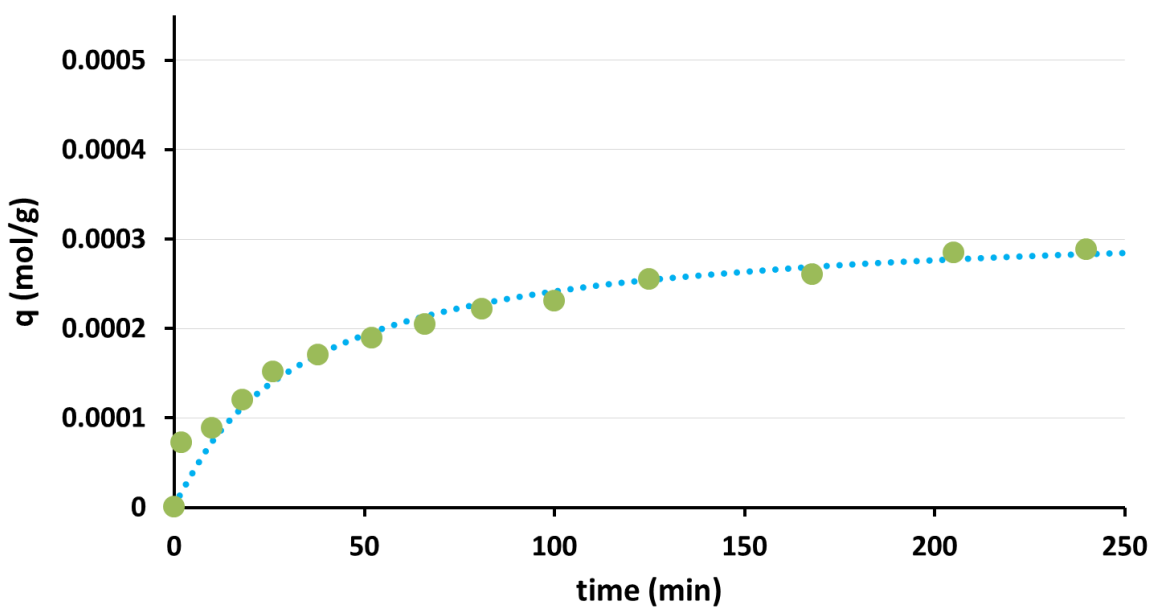


Figura 3.18 Ajuste de los datos de impregnación con isopropanol usando el modelo cinético de segundo orden

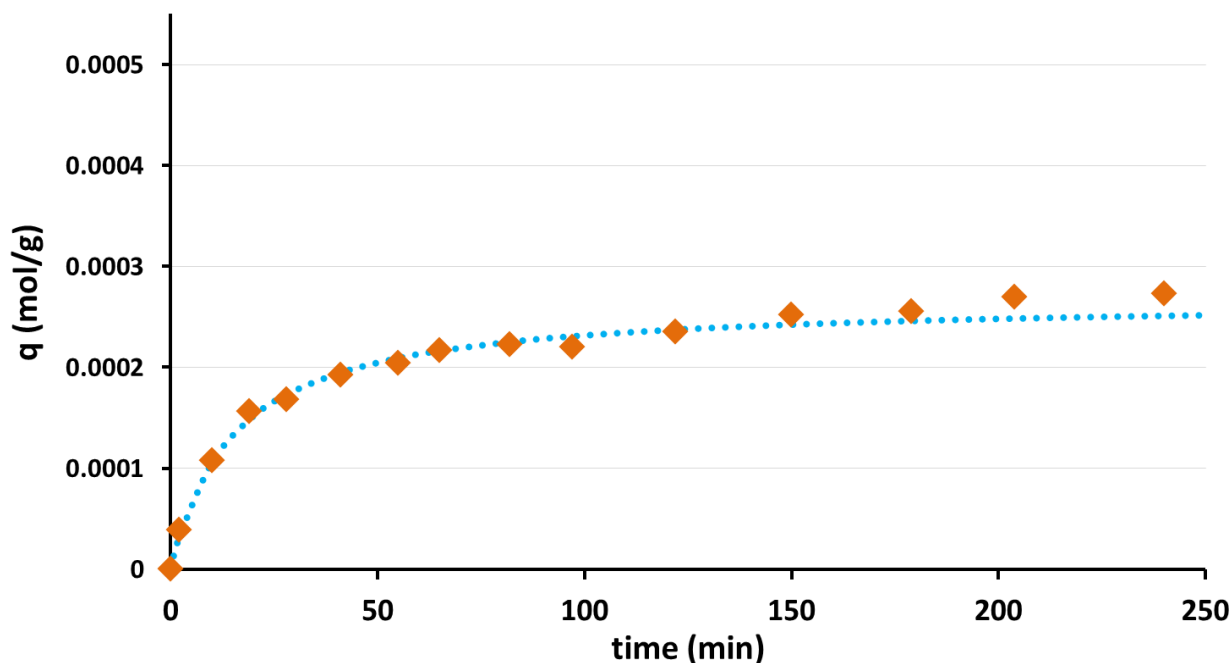


Figura 3.19 Ajuste de los datos de impregnación con metanol usando el modelo cinético de segundo orden

La tasa inicial de reacción se pudo obtener a partir del modelo para los 4 sistemas. El catalizador que presentó la mayor velocidad inicial de adsorción fue el impregnado en acetona, seguido del catalizador impregnado con tolueno. Los alcoholes presentaron constantes cinéticas más bajas. Para el catalizador impregnado con isopropanol, se calculó una constante cinética cercana a  $1 \text{ g}(\text{mol min})^{-1}$  para metanol fue el doble, con tolueno fue  $4.4 \text{ g}(\text{mol min})^{-1}$  y con acetona el valor fue cercano a  $8 \text{ g}(\text{mol min})^{-1}$

Tabla 3.3 Velocidad inicial de adsorción de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  sobre  $\text{WS}_2$  en diferentes solventes

Solvente	$k \text{ (g/mol min)}$
Isopropanol	0.96
Metanol	1.76
Tolueno	4.4
Acetona	7.6



Sin embargo, la velocidad inicial de adsorción no tuvo influencia en la cantidad final de níquel que se adsorbió. En un experimento aparte, la impregnación con acetilacetato de níquel disuelto en metanol se llevó a cabo durante toda la noche. Después de 20 horas en el sistema de reflujo, el cambio en la concentración se debió únicamente al causado por la pérdida de solvente por evaporación, el aumento en la concentración causado por este fenómeno dio la impresión al final de que una parte de níquel se estaba desorbiendo.

## Referencias

---

- [1] B. Imelik, J.C. Vedrine, *Catalyst Characterization*, Springer US, Boston, MA, 1994.
- [2] F.D. Lewis, G.D. Salvi, D.R. Kanis, M. a Ratner, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 1251–1258.
- [3] J.E. House, *Inorganic Chemistry*, 1st ed., Academic Press, pp. 645-667, 2008.
- [4] G.J. Bullen, R. Mason, P. Pauling, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 456–462.
- [5] W. Manch, W.C. Fernelius, *J. Chem. Educ.* 38 (1961) 192.
- [6] M.G. Brik, N.M. Avram, C.N. Avram, *Phys. B Condens. Matter* 371 (2006) 43–49.
- [7] S.F. Tayyari, F. Milani-nejad, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 56 (2000) 2679–91.
- [8] K. Nakamoto, E. Vaughan, L. Grubb, 83 (1961) 1066–1069.
- [9] L.J. Burcham, G. Deo, G. Xingtao, I.E. Wachs, *Top. Catal.* 11/12 (2000) 85–100.
- [10] R.G. Greenler, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 2094.
- [11] Ö. Metin, L.T. Yıldırım, S. Özkar, *Inorg. Chem. Commun.* 10 (2007) 1121–1123.
- [12] J.M. Thomas, W.J. Thomas, (1996) 686.
- [13] Donald L. Sparks, *Environmental Soil Chemistry*, 2002.

---

# Capítulo IV

---

**Activación,  
reacción y  
caracterización  
de catalizadores**

---



## 4.1 Proceso de resulfuración

Después de la impregnación de los catalizadores con el sistema de reflujo, estos se secaron al vacío y se sulfuraron de nuevo bajo las mismas condiciones en las que se sulfuró el tungsteno soportado en una etapa previa. Con ayuda de un espectrómetro de masas (GC-MS) conectado a la unidad de sulfuración se pudieron detectar fragmentos de moléculas orgánicas desprendidas del catalizador impregnado. Las moléculas detectadas se agruparon según la cantidad de carbonos en su cadena como lo muestra la Figura 4.1. Es importante señalar que las características del equipo utilizado no permitieron la identificación de subproductos reportados [1] como acetona, ácido acético o agua, entre otros, por lo que no fue posible realizar un análisis cuantitativo de la reacción de fragmentación del precursor. Sin embargo, basados en la bibliografía disponible, fue posible determinar las diferencias más relevantes entre los catalizadores sintetizados. La distribución de productos se dividió en dos gráficas para facilitar el análisis: hidrocarburos y gases ligeros.

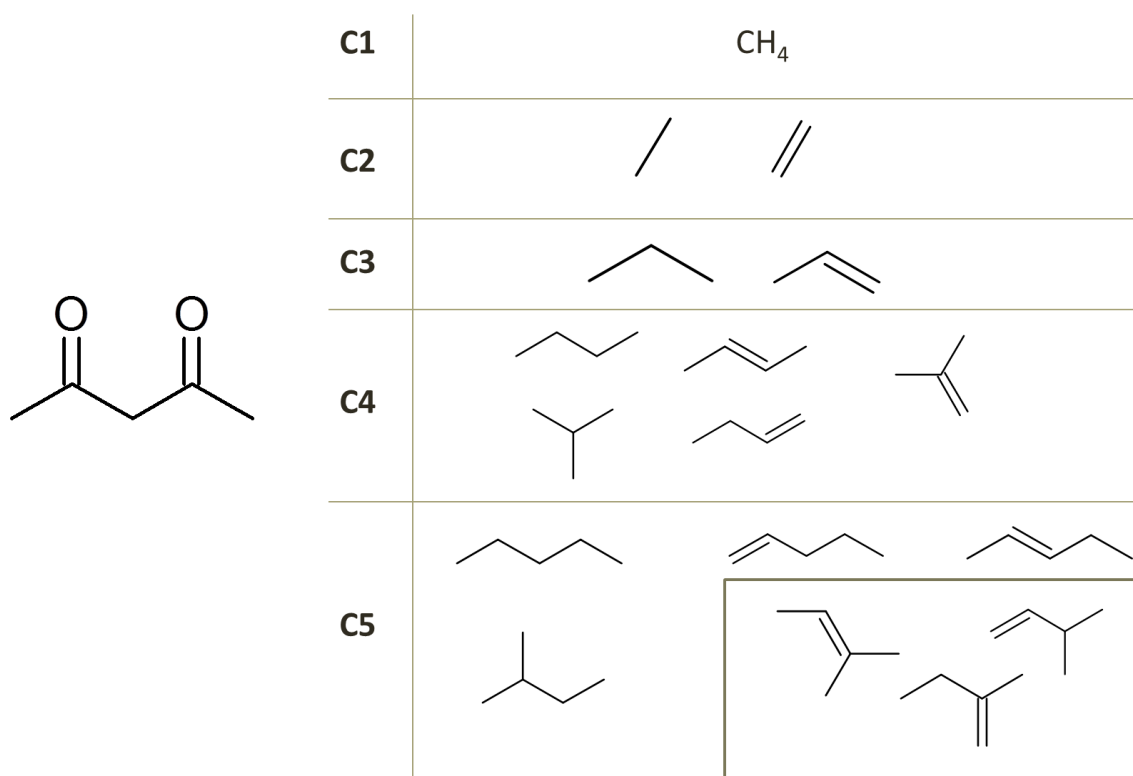


Figura 4.1 Hidrocarburos detectados producto de la descomposición del acetilacetato detectados por GC/MS

En un trabajo realizado por Nichio y colaboradores [2], los autores estudiaron la descomposición térmica del acetilacetonato de níquel soportado en diferentes superficies de alúmina, i.e.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  impregnada con nitrato de aluminio y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparada por sol gel. Para llevar a cabo la impregnación, los autores disolvieron el precursor en benceno. Con termogravimetría encontraron que dicha descomposición está relacionada con la naturaleza ácida del soporte, medida a partir de la reacción de alcohol isopropílico. Dado que la descomposición fue realizada en atmósfera oxidativa, el principal producto de descomposición fue  $\text{CO}_2$ . En el trabajo no se especifica la naturaleza del sitio ácido que funge como sitio de quimisorción del complejo. Sin embargo en un estudio publicado en 1996 por Ledenev et al. [3], los autores encontraron que los sitios insaturados de  $\text{Al}^{3+}$  no juegan un papel importante en la quimisorción del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . El complejo metálico presentó mayor afinidad por los sitios ácidos donadores de protones. El estudio lo realizaron comparando los soportes SBA-15,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Sílice-alúmina amorfa (ASA). En su trabajo, señalaron que el solvente juega un papel importante al momento de impregnar el precursor debido al bloqueo de sitios de adsorción por solventes polares. Diferentes autores han corroborado la naturaleza ácida de los sitios de adsorción del acetilacetonato de níquel en diferentes soportes [4,5].

En nuestro caso, la impregnación se llevó a cabo sobre la fase sulfurada de tungsteno soportado en alúmina. Por lo tanto se esperaba una interacción débil comparada con los resultados mencionados anteriormente en donde el complejo se impregna directamente en el soporte. En las Figuras 4.2 a 4.5 se muestran los perfiles respecto a la temperatura de la composición de los fragmentos detectados del efluente del reactor de sulfuración, medidos a partir de cromatografía de gases acoplada a un detector de espectrometría de masas. Cabe recordar que estos perfiles corresponden a la descomposición de la molécula de acetilacetonato de níquel impregnado a partir de una solución con los diferentes solventes.

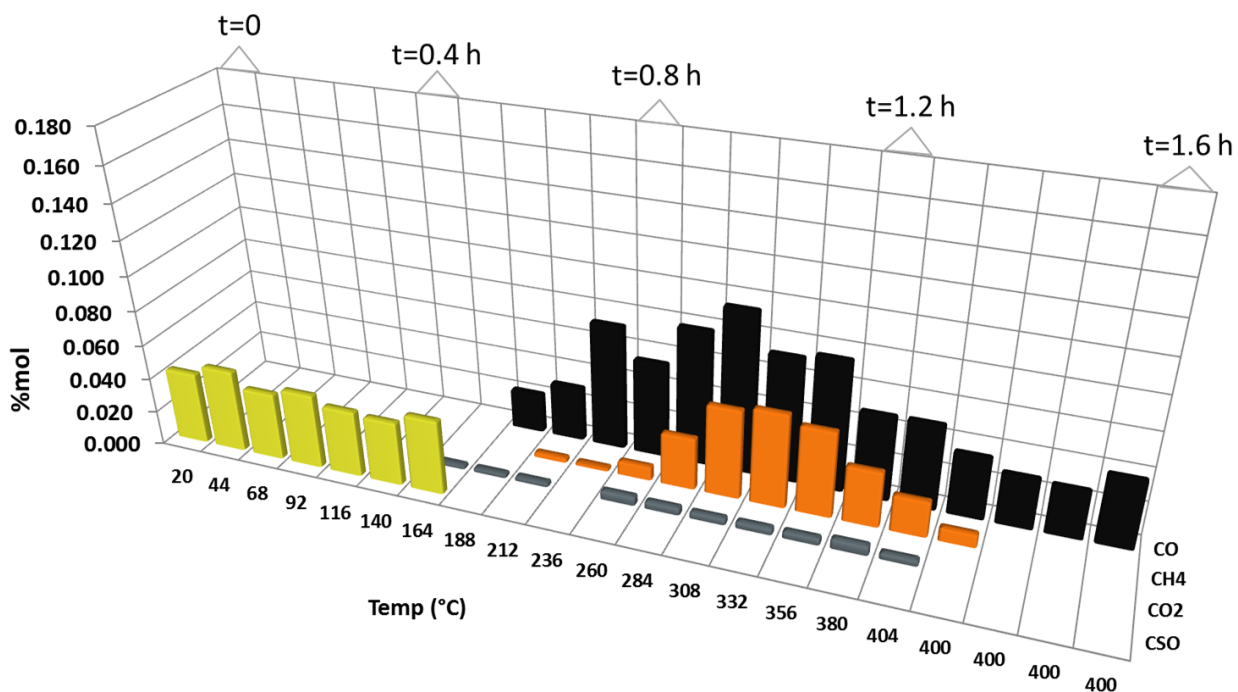
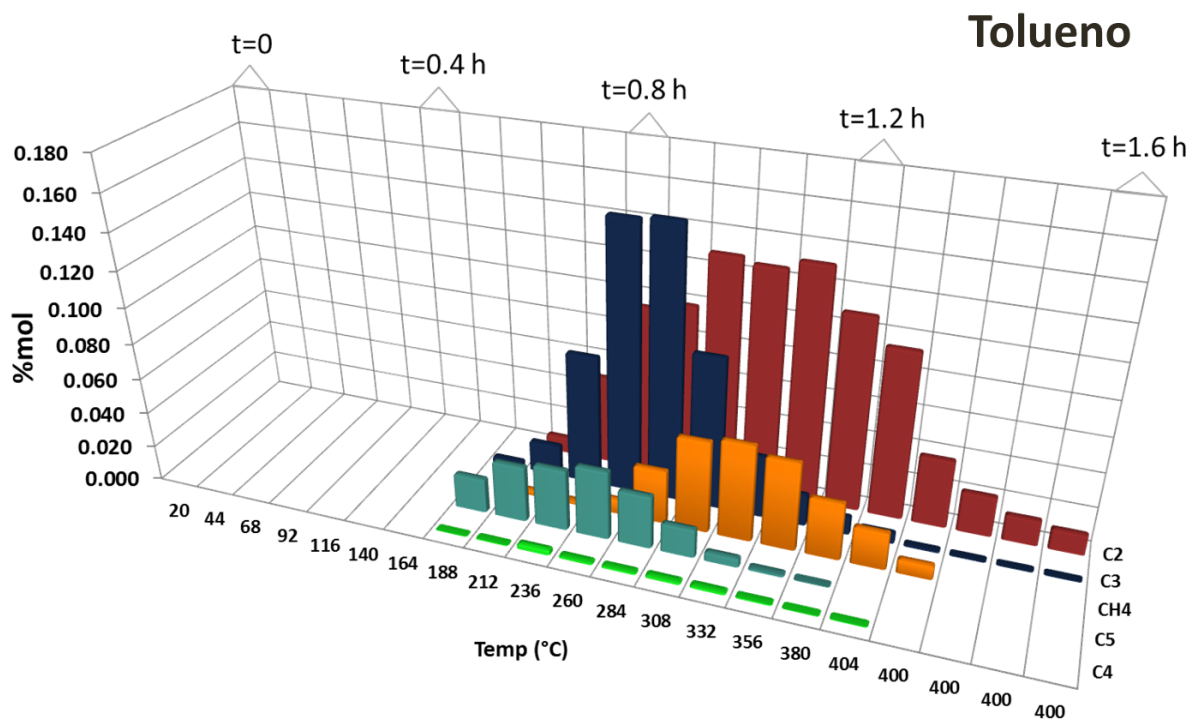


Figura 4.2 Perfil de sulfuración del catalizador de  $WS_2$  soportado impregnado con  $Ni(acac)_2$  disuelto en tolueno; Masa de catalizador 0.42 g. Flujo  $H_2$  1.5 l/h;  $H_2S$  0.15 l/h. Rampa  $5^\circ C/min$

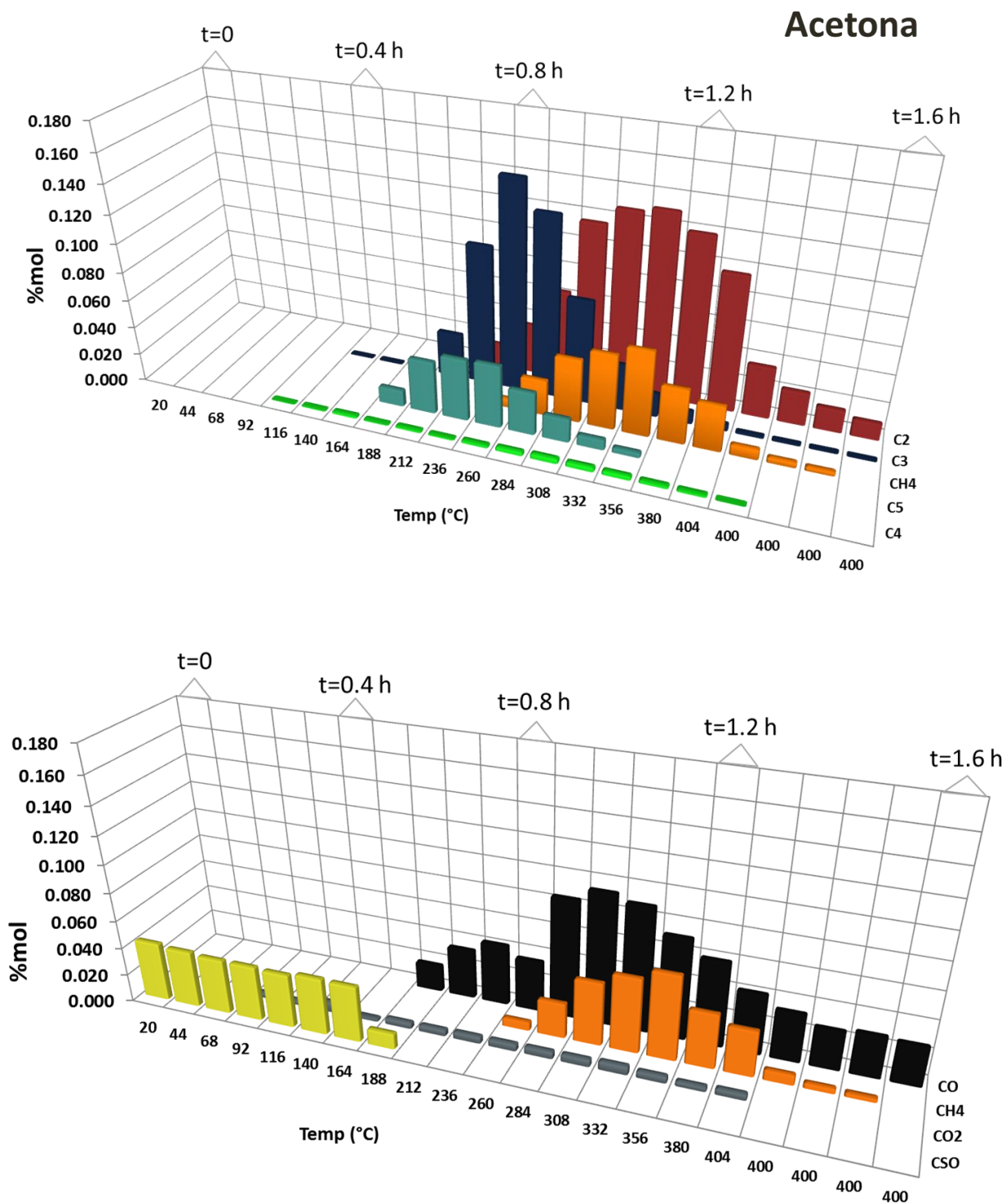


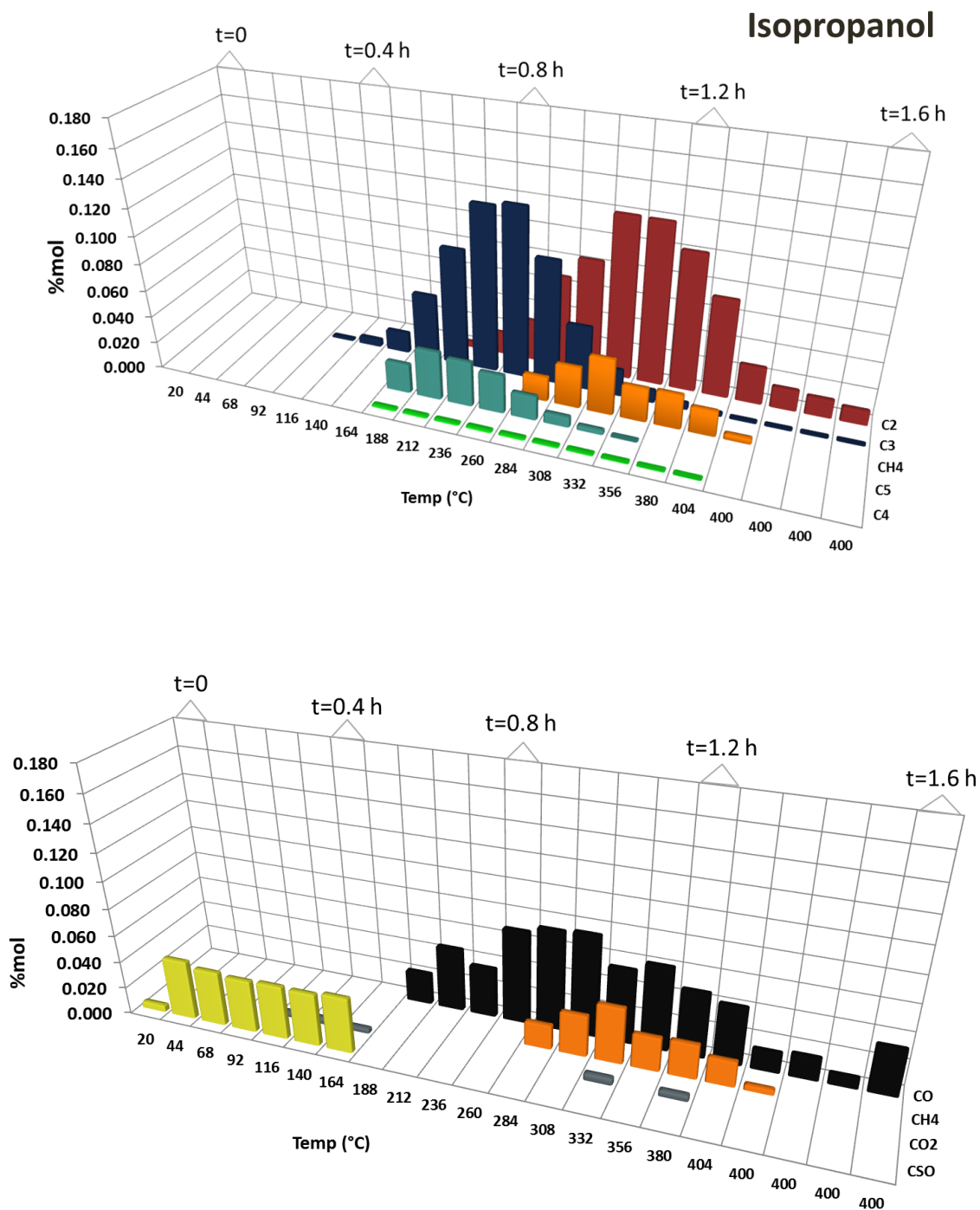
Figura 4.3 Perfil de sulfuración del catalizador de  $WS_2$  soportado impregnado con  $Ni(acac)_2$  disuelto en acetona; Masa de catalizador 0.42 g. Flujo  $H_2$  1.5 l/h;  $H_2S$  0.15 l/h. Rampa  $5^\circ C/min$

La cantidad total de fragmentos detectados para los catalizadores preparados usando tolueno y acetona fue aproximadamente el doble comparado con los fragmentos detectados para los catalizadores preparados con isopropanol y metanol. Esto concuerda con los resultados obtenidos por espectroscopía UV-Vis durante la impregnación de los catalizadores (sección 3.3) en donde se observó que la cantidad de Ni depositada dependía del solvente utilizado.

Los catalizadores impregnados a partir de soluciones de acetona y tolueno mostraron gran similitud en la distribución de productos en el efluente de sulfuración, así como en la temperatura a la cual aparecen los diferentes fragmentos de descomposición. A partir de 160 °C, los compuestos de mayor tamaño (C5) se desprenden del catalizador, seguidos de los compuestos de 3 carbonos y en una menor medida los compuestos con 4 átomos de carbono. Debemos recordar en este punto que la molécula de acetilacetato que precede a la fase activa es una cadena de 5 átomos de carbono con dos carbonilos en las posiciones 2 y 4, por lo que se puede inferir que en la superficie del catalizador se lleva a cabo un rompimiento en la cadena alifática. Este rompimiento de moléculas con 5 carbonos a moléculas con 3 carbonos deja residuos de tipo C2 en la superficie que necesitan mayor energía para desprenderse. La presencia de la mezcla etano/etileno en el gas de salida empieza a partir de 210 °C. A su vez, el metano requiere una temperatura de 260 °C para aparecer en el efluente. Solamente el 1% de los compuestos detectados correspondió a moléculas con cuatro carbonos, lo cual es esperado considerando la simetría del compuesto inicial.

El principal producto ligero que se detectó fue CO cuya aparición fue alrededor de 160 °C. Esta temperatura coincide con la formación de productos de 3 y 4 carbonos. La presencia de CSO a temperaturas bajas puede estar relacionada con moléculas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O fisisorbidas en el material. Esto se discutirá más adelante.





**Figura 4.4 Perfil de sulfuración del catalizador de  $WS_2$  soportado impregnado con  $Ni(acac)_2$  disuelto en isopropanol; Masa de catalizador 0.42 g. Flujo  $H_2$  1.5 l/h;  $H_2S$  0.15 l/h. Rampa  $5^\circ C/min$**

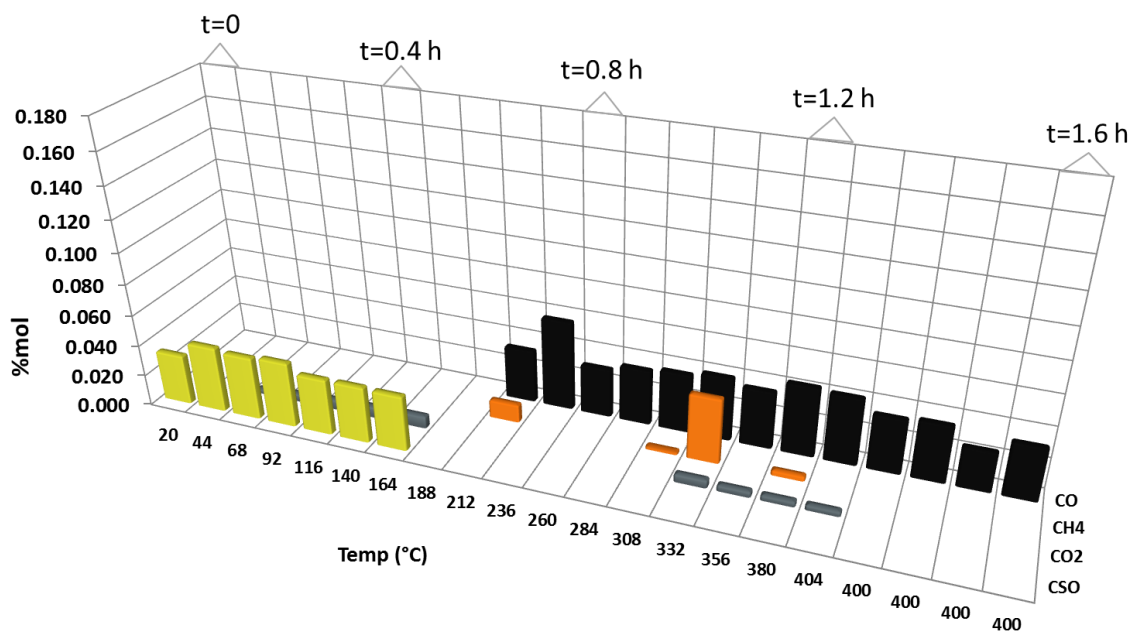
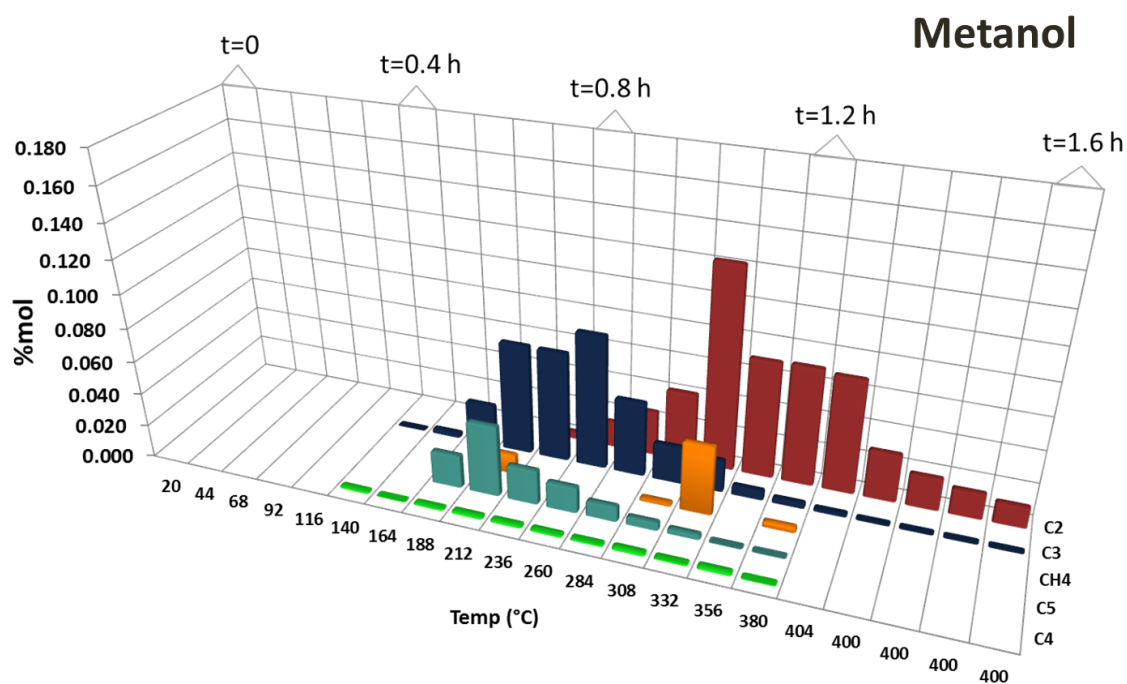


Figura 4.5 Perfil de sulfuración del catalizador de  $WS_2$  soportado impregnado con  $Ni(acac)_2$  disuelto en metanol; Masa de catalizador 0.42 g. Flujo  $H_2$  1.5 l/h;  $H_2S$  0.15 l/h. Rampa  $5^\circ C/min$

En el caso de los catalizadores preparados con metanol e isopropanol, el comportamiento fue muy similar. Los productos mayoritarios fueron compuestos C3 y C2. La descomposición de la molécula comenzó alrededor de 110 °C produciendo propano y propeno como producto seguido del desprendimiento de etano y etileno a partir de 190 °C. Los fragmentos de 5 carbonos, que incluyen el ion acetilacetato, así como isómeros de pentano y penteno, comenzaron a ser detectados en 160 °C. Esta temperatura es la misma a la que se detectaron los mismos fragmentos en el caso de los catalizadores preparados con acetona y tolueno. La presencia de propano y propeno a baja temperatura para los catalizadores preparados usando metanol e isopropanol como solvente es un fuerte indicio de que al usar estos solventes la quimisorción del complejo metálico se está llevando a cabo en sitios distintos que en el caso de tolueno y acetona. En el caso particular del metanol, la presencia de metano fue la más baja 6% comparada con el resto de los solventes. Al igual que en el caso de acetona y tolueno, el único compuesto ligero que se detectó como producto de la descomposición térmica del precursor fue el monóxido de carbono y del mismo modo, la temperatura de aparición de este compuesto coincidió con la aparición de productos C2 y C3.

Cabe mencionar que en el caso de la impregnación con metanol se detectaron trazas de metanotiol. Dado que el catalizador se encontraba seco al momento de la prueba, la presencia de este compuesto podría estar relacionada con la presencia de grupos metoxilo en la superficie.

Como se mencionó anteriormente, por debajo de 160 °C los compuestos detectados fueron sulfuro de carbonilo (CSO) y CO<sub>2</sub>, ambos en cantidades muy pequeñas. De acuerdo con un estudio realizado por Beck y Kauffman [6], la molécula de CSO existe en equilibrio con CO y CO<sub>2</sub> en proporciones que dependen tanto de la temperatura como del ambiente. En la Figura 4.6 se muestra el esquema de reacciones que producen CSO. De acuerdo con éste, en presencia de hidrógeno, el sulfuro de carbonilo se convierte en monóxido de carbono a temperaturas menores a 500 °C, eso explica la ausencia del compuesto en temperaturas medias en las que solamente se detectó CO. Sin embargo a temperaturas bajas, la presencia de CSO puede estar

relacionada con la presencia superficial de agua y dióxido de carbono como se puede ver en la parte derecha del esquema.

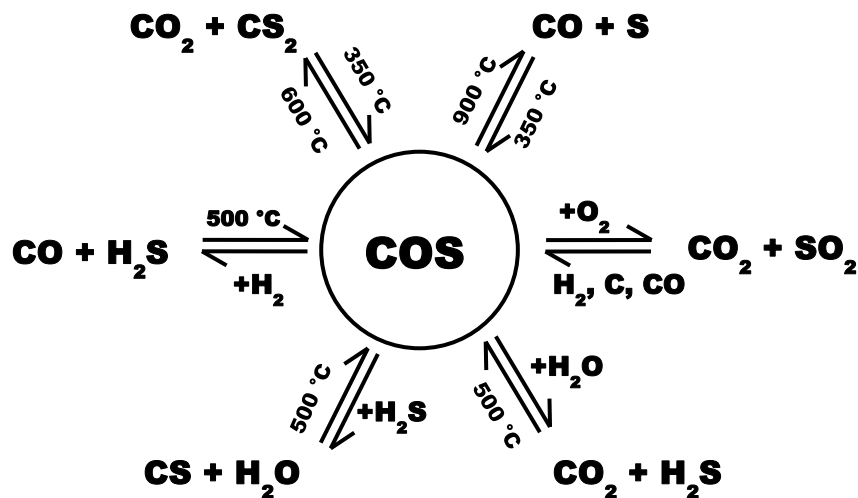


Figura 4.6 Esquema de reacción para la formación de CSO en presencia de CO y CO<sub>2</sub>[6].

Para tener un punto de comparación, se impregnó el precursor organometálico de níquel sobre alúmina en ausencia de tungsteno usando metanol como solvente (Figura 4.7). Al someter la muestra al proceso de sulfuración se pudo ver que los primeros fragmentos que se desprendieron fueron aquellos con 5 carbonos a una temperatura superior a 164°C. Sin embargo la cantidad es pequeña comparada con el resto de fragmentos detectados. La mayor parte de los fragmentos se desprendieron arriba de 300 °C y correspondieron a moléculas de los grupos C1 y C2, lo cual es indicio de una interacción fuerte entre el complejo metálico y la superficie ácida del soporte. Molina et al. [4] realizaron un estudio sobre la reducción de acetilacetato de níquel soportado en alúmina. Para ello, compararon la descomposición del precursor sin soportar así como de alúmina impregnada con acetilacetona. Los autores encontraron que la descomposición del precursor sin soportar produjo fragmentos de 1, 3 y 5 carbonos principalmente. La reducción del precursor comenzó alrededor de 170 °C mientras que la descomposición del mismo en ausencia de hidrógeno se dio cerca de los 500 °C. En sus conclusiones resaltan la gran afinidad entre el complejo y la superficie.

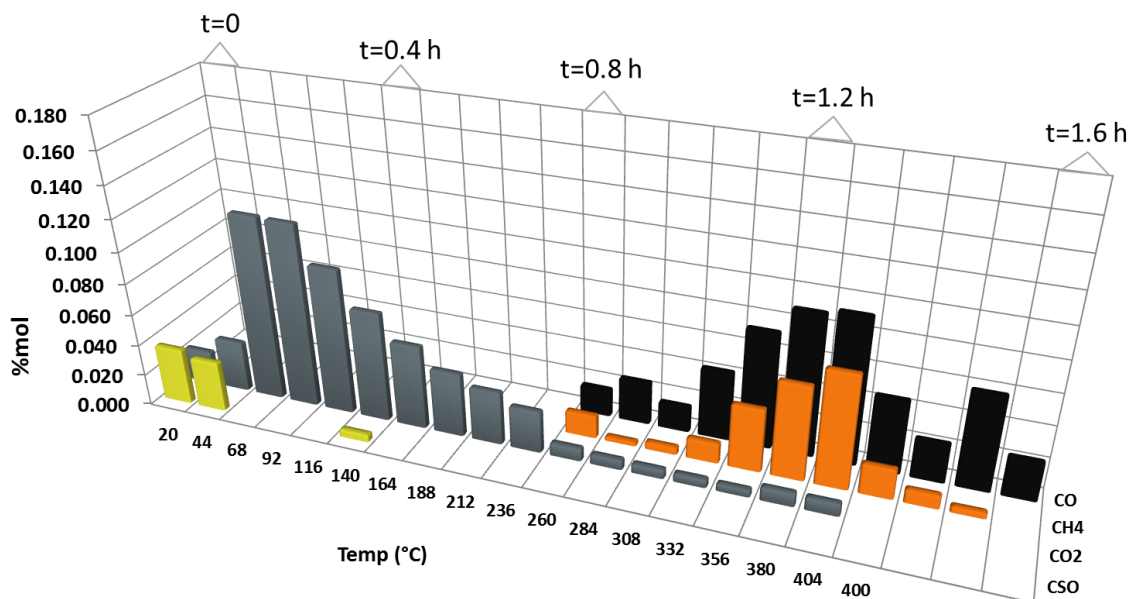
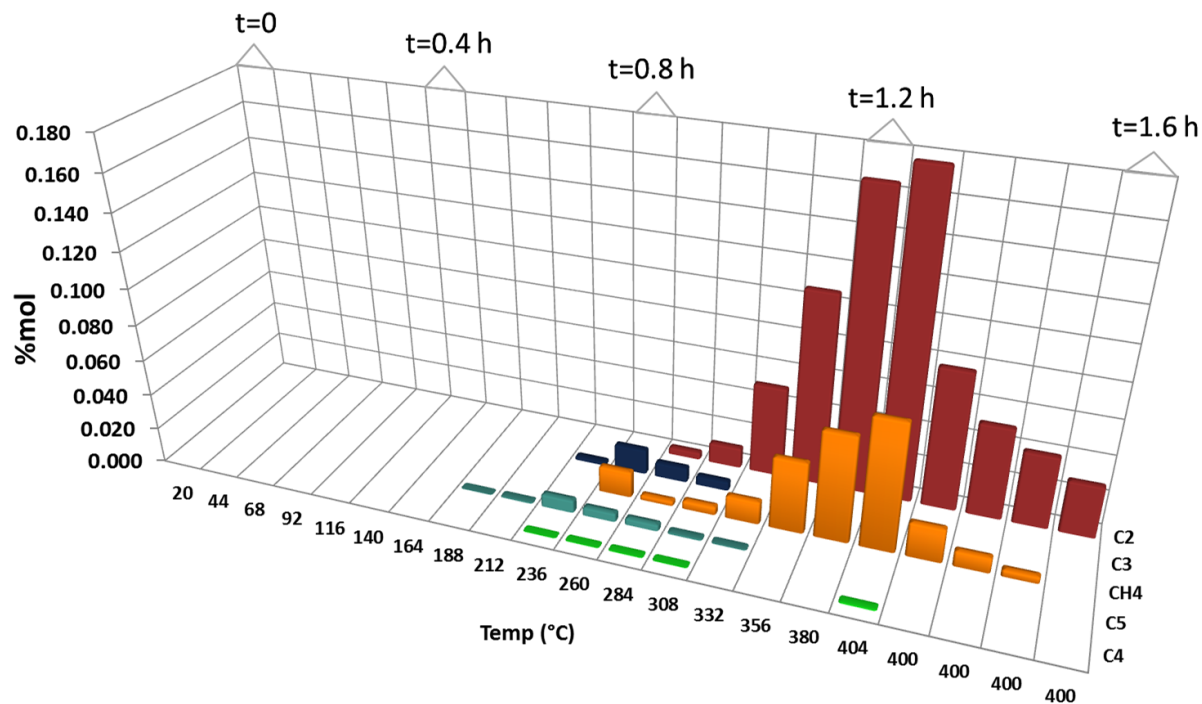


Figura 4.7 Perfil de sulfuración de alumina impregnada con  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  disuelto en metanol; Masa de catalizador 0.42 g. Flujo  $\text{H}_2$  1.5 l/h;  $\text{H}_2\text{S}$  0.15 l/h. Rampa  $5^\circ\text{C}/\text{min}$

La ausencia de CSO en el catalizador sin tungsteno indica que la formación de este compuesto estaba siendo catalizada por el sulfuro de tungsteno. Esto quiere decir

que el azufre que reaccionó con el dióxido de carbono fisisorbido para formar el sulfuro de carbonilo está relacionado con la presencia de la fase  $WS_2$ .

Para evaluar el efecto de la atmósfera reductora en la descomposición del precursor, se realizó la prueba con flujo de  $N_2$  a una muestra de  $WS_2$  soportado impregnada con acetilacetato de níquel en tolueno. Los resultados se muestran en la Figura 4.8

La ausencia de hidrógeno provocó un cambio importante en la distribución de productos del efluente. En primer lugar, no se detectó la presencia de compuestos C5, mientras que el resto de hidrocarburos se detectó en cantidades muy bajas a temperaturas superiores a 260 °C. Durante el experimento, fue notorio que uno de los productos detectados fuera  $H_2$ . La temperatura a la que aparece dicho gas coincide con la presencia de los hidrocarburos mencionados así como a la formación de CO, que fue el principal producto de la descomposición térmica. Por debajo de 260 °C solamente se detectó  $CO_2$  y  $CS_2$  en cantidades relativamente bajas. La presencia de sulfuro de carbono puede estar relacionado a interacciones entre el complejo metálico y átomos de azufre presentes en la superficie. También llamó la atención la formación de  $H_2S$  a partir de 280°C. Esto se explica con la reacción entre el hidrógeno formado y el sulfuro de carbono presente.

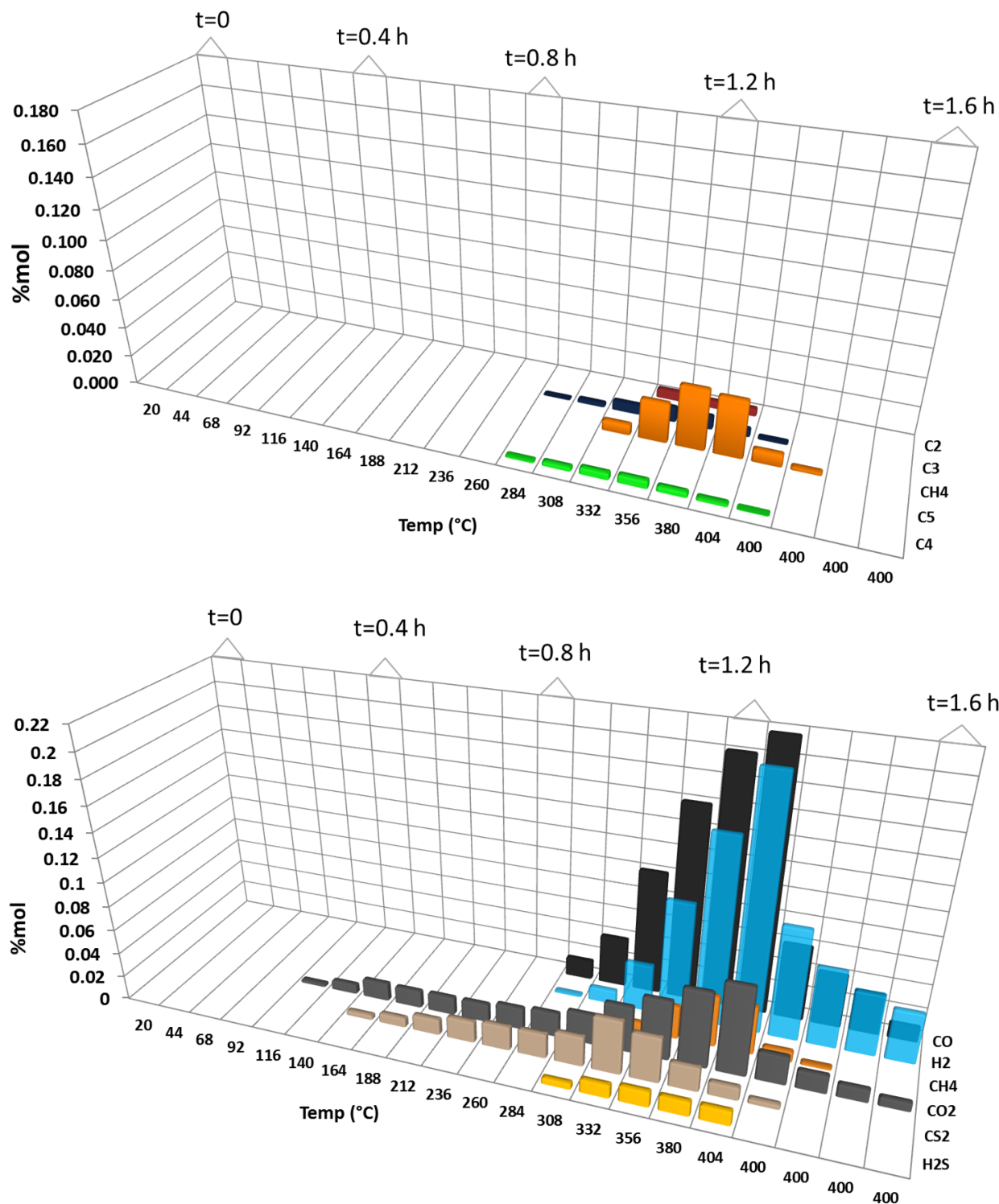


Figura 4.8 Perfil de sulfuración del catalizador de  $WS_2$  soportado impregnado con  $Ni(acac)_2$  disuelto en tolueno; Masa de catalizador 0.42 g. Flujo  $N_2$  30 l/h. Rampa  $5^\circ C/min$

## 4.2 Hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT

Tras la resulfuración, los catalizadores de NiW soportados, se probaron en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT. Primero, se probó la actividad de catalizadores de referencia. El catalizador de tungsteno sulfurado sobre alúmina sin promotor mostró una conversión de 3% después de 5 horas usando una carga de 220 mg de en 100 ml de dodecano. Este catalizador se preparó con 3 átomos de tungsteno por nanómetro cuadrado que equivale al 14% en peso.

La velocidad de reacción de los catalizadores preparados con el método de reflujo en diferentes solventes, comparada con el catalizador sin promotor (W/Al) y el catalizador preparado por el método de humedad incipiente usando nitrato de níquel como precursor (NiW-Ref), se presenta en la Figura 4.9.

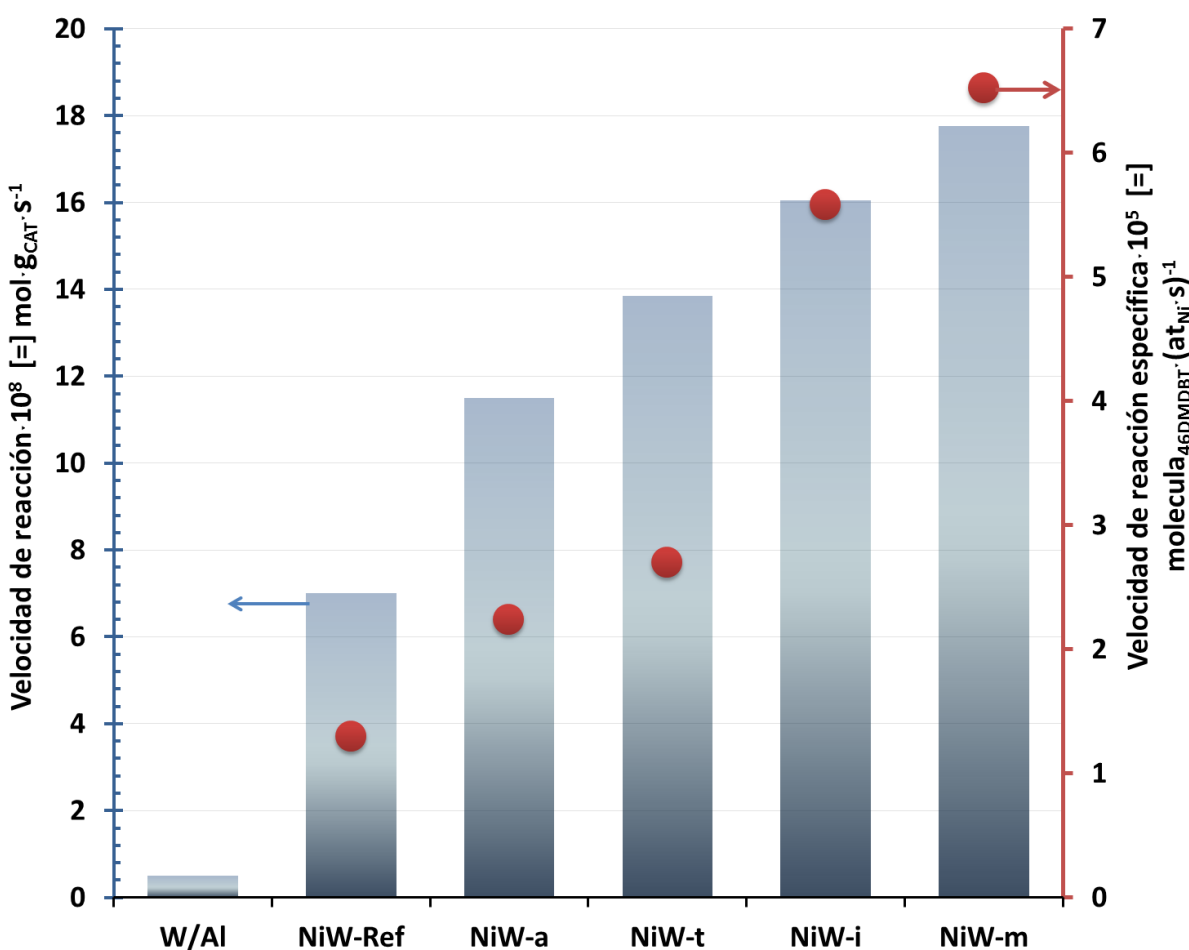


Figura 4.9 Velocidad de reacción expresada en mol(gcats)<sup>-1</sup> en el eje izquierdo y en molecula<sub>46DMDBT</sub>(atNi)<sup>-1</sup> para los catalizadores sintetizados



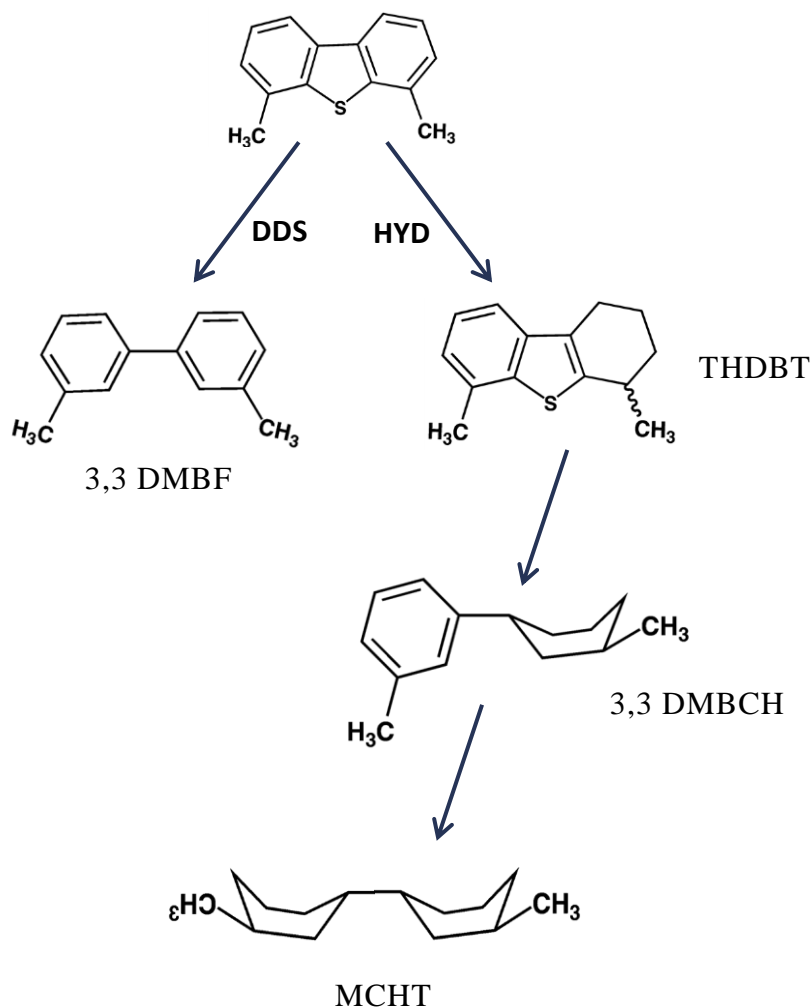
En el eje y del lado izquierdo se presentan los resultados de actividad por gramo de catalizador. La actividad del catalizador promovido por el método convencional (NiW-Ref) comparada con el catalizador monometálico es 14 veces mayor. Este resultado concuerda con resultados obtenidos dentro del grupo de trabajo al usar catalizadores con características similares. Este resultado implica que la velocidad de reacción en estos catalizadores está fuertemente relacionada con la presencia del promotor.

El uso del sistema de reflujo con acetilacetato de níquel presentó por su parte un incremento sustancial en la actividad de los catalizadores. Para esta serie, la actividad fue de hasta 2.5 veces la actividad del catalizador de referencia. La velocidad de reacción de este último fue de  $7 \times 10^{-8}$  mol/g<sub>cat</sub>s, mientras que la tasa de reacción de los catalizadores preparados con Ni(acac)<sub>2</sub> estuvieron en el rango de  $11.5 \times 10^{-8}$  mol/g<sub>cat</sub>s a  $17.5 \times 10^{-8}$  mol/g<sub>cat</sub>s. El catalizador preparado con acetona fue el menos activo de esta serie, con Al usar tolueno la velocidad de reacción fue 20% mayor que con acetona. Con metanol, el incremento en la tasa de reacción con respecto al mismo solvente fue de 54%.

El eje y presentado al lado derecho de la gráfica es una normalización de la velocidad de reacción de acuerdo a la cantidad de níquel depositada en cada muestra. En la sección 3.2 se presentaron los resultados de impregnación del complejo metálico con cada solvente y observamos que la cantidad de níquel depositada no era la misma en cada sistema. La tendencia en la velocidad de reacción medida de esta manera fue la misma para los cuatro solventes, sin embargo la diferencia entre los catalizadores preparados con metanol e isopropanol fue más pronunciada dado que la cantidad de níquel fue menor.

### 4.2.1 Selectividad

De acuerdo con diversos estudios [7,8] la reacción se lleva a cabo siguiendo una de dos rutas, desulfuración directa e hidrogenación. Los detalles de dichas rutas se explicaron en la sección 1.2. En la Figura 4.10 se muestra el esquema de reacción para la desulfuración de 4,6 DMDBT.



**Figura 4.10** Rutas de reacción para la hidrosulfuración de 4,6 DMDBT (adaptado de [8])

La selectividad se definió como la relación de rendimiento de los productos de cada ruta como se indica en la ecuación 4.1

$$S_{HID} = \frac{x_{DMBF}}{x_{THDBT} + x_{DMBCH} + x_{MCHT}} \quad (4.1)$$

En la Figura 4.11 se muestra el rendimiento de los productos de reacción al utilizar el catalizador de referencia sin promover (W-Al). El producto mayoritario de la reacción fue 4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrodibenzo[b,d]tiofeno (THDBT), que

corresponde a la hidrogenación parcial de uno de los anillos bencénicos presentes en la molécula del reactivo. De manera paralela se obtuvo 3,3' dimetil-bifenil, resultado de la desulfuración directa del 4,6 DMDBT, en una proporción menor  $S_{HYD}/S_{DDS} = 5.5$ .

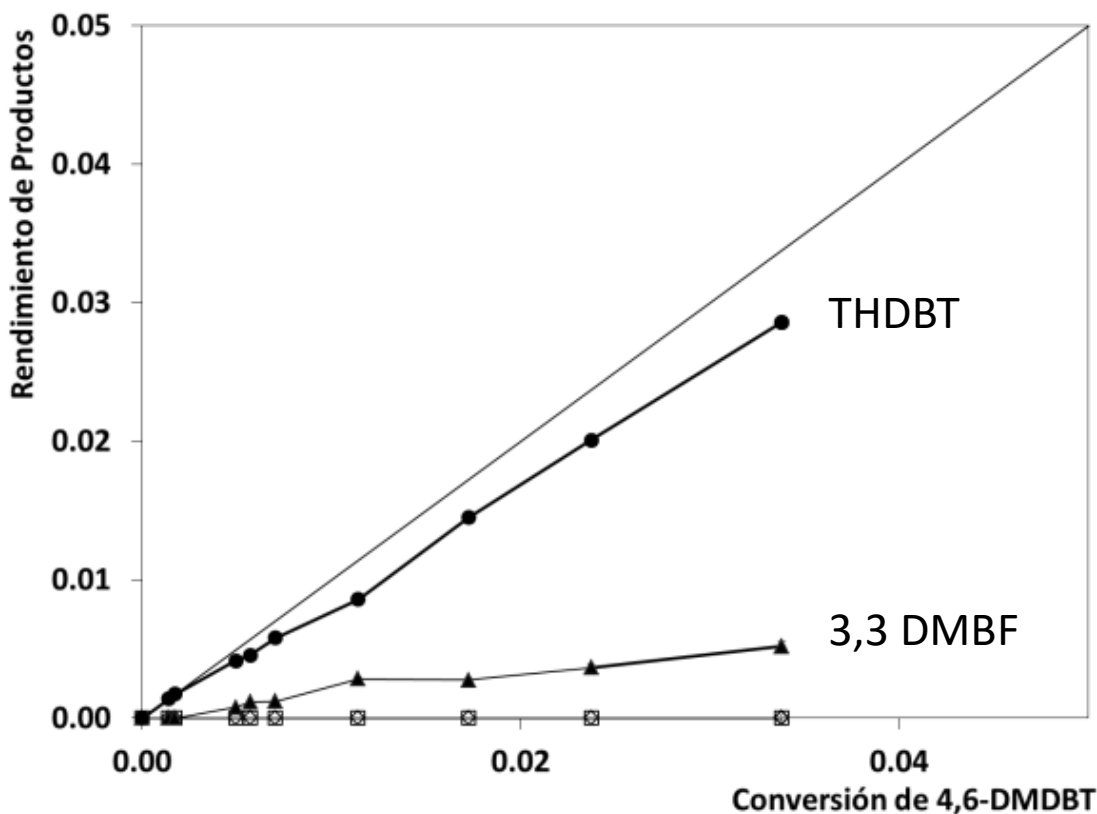


Figura 4.11 Gráfica de Rendimiento conversión para la reacción de HDS de 4,6 DMDBT con el catalizador no promovido W/Al

El rendimiento de productos de reacción con el catalizador promovido con níquel usando el método convencional a partir de nitrato de níquel (NiW-Ref) se presenta en la Figura 4.12. Se puede apreciar que la distribución de productos se modificó sustancialmente; a conversiones menores a 10% prevaleció el THDBT, con aumento importante de metil-ciclohexil tolueno (MCHT) y 3,3' dimetil-bifenil (3,3 DMBF). El 3,3' dimetil-biciclohexil (3,3 DMBCH) comienza a aparecer a conversiones mayores a 5% y su crecimiento fue débil. La actividad del catalizador de referencia fue la esperada para un catalizador de estas características como se ha visto en trabajos previos dentro del grupo de trabajo.

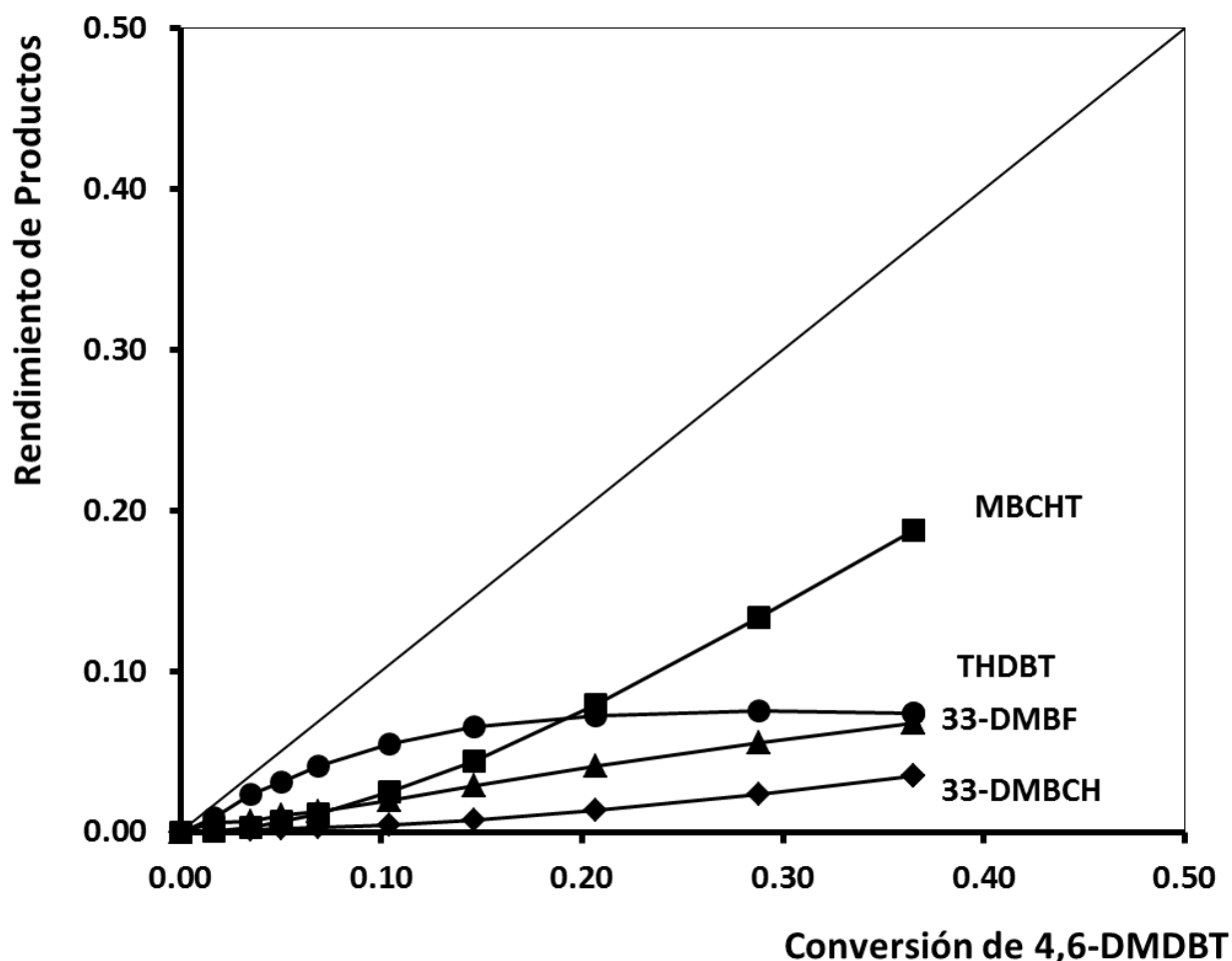


Figura 4.12 Gráfica de Rendimiento conversión para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador de referencia NiW-Ref

Las gráficas de rendimiento-conversión para los 4 catalizadores preparados con acetilacetato de níquel no presentaron ninguna diferencia significativa entre si. En la Figura 4.13 se muestra el rendimiento de cada producto con respecto a la conversión para un catalizador representativo preparado con el método de reflujo. En este caso se presentan los datos del catalizador preparado con Se puede observar, que a conversiones menores a 10%, el producto THDBT prevalece al igual que el DMBF con aumento importante de MCHT. El DMBCH comienza a aparecer a conversiones mayores a 10% y su crecimiento es débil para todos los catalizadores. Al pasar el 15% de conversión y hasta el final de la reacción, el producto mayoritario fue MCHT seguido del producto de sulfuración directa DMBF y en proporciones más bajas

pudimos observar THDBT y DMBCH. Esta distribución de productos confirma el esquema de reacción discutido en el capítulo 1 en el que la reacción se lleva a cabo por la ruta de hidrogenación y, simultáneamente, por la vía de desulfuración directa. Recapitulando, los productos de la ruta de hidrogenación son THDBT, DMBCH y MCHT; el único producto de desulfuración directa es el DMBF. Como era de esperar para una molécula con impedimento estérico como el 4,6 DMDBT la ruta preferencial fue la que incluye una etapa de hidrogenación previa al rompimiento del enlace carbono azufre.

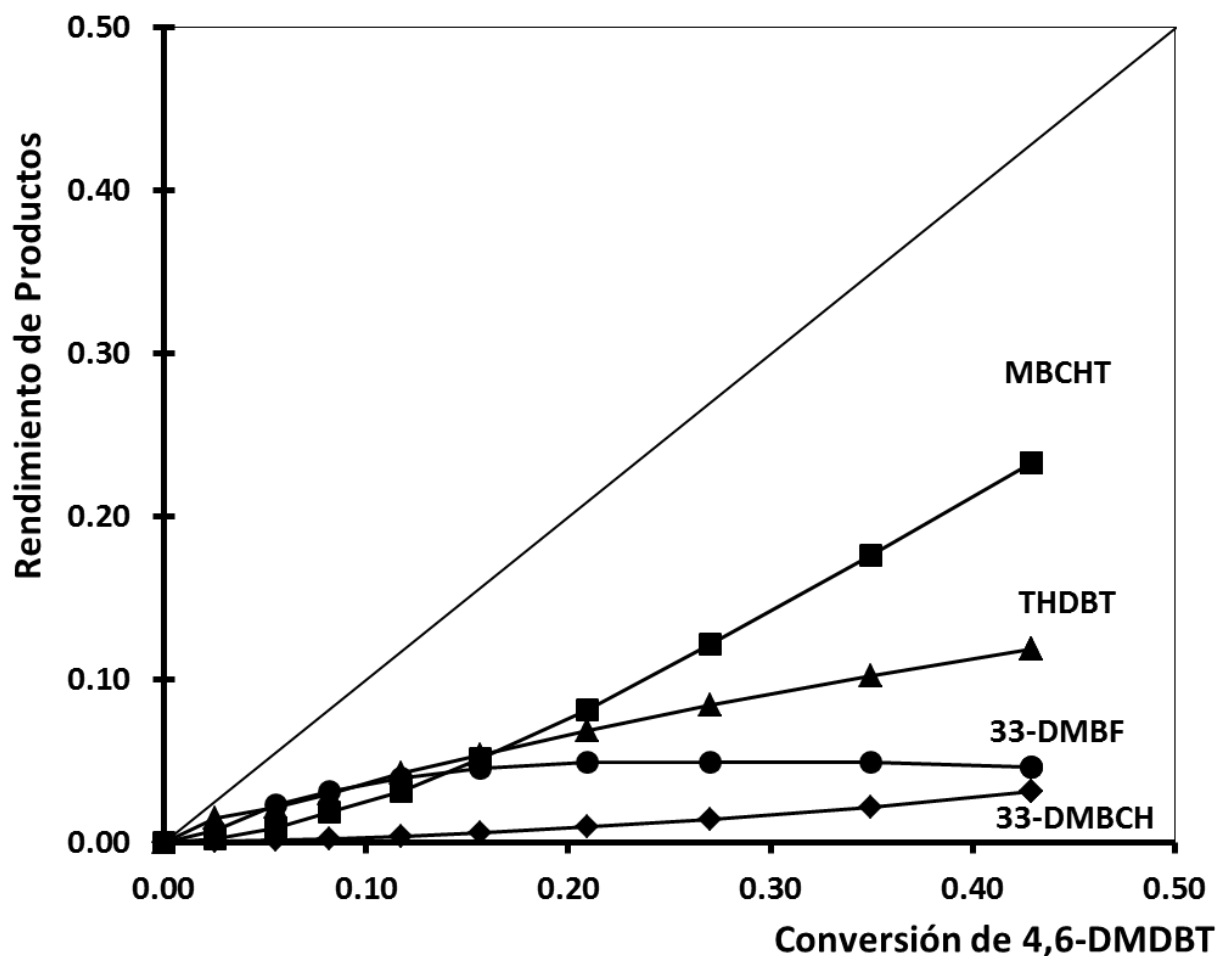


Figura 4.13. Gráfica de Rendimiento conversión para la reacción de HDS de 4,6 DMDBT con el catalizador promovido con Ni(acac)<sub>2</sub> en metanol NiW-m

El solvente que se utiliza en la incorporación del metal promotor no tuvo ninguna influencia en la ruta de la reacción y por lo tanto se puede concluir que el tipo de sitios que se crean es el mismo. Esto implica que el efecto promotor de níquel

es el mismo en los 4 casos y por lo tanto las diferencias en actividad no son consecuencia de una diferencia en las especies depositadas sino en la proporción de níquel que forma la fase activa.

### **4.2.2 Efecto de la variación de parámetros en la incorporación de Ni sobre la actividad**

Los resultados presentados en la sección anterior corresponden a catalizadores preparados a 60°C durante la incorporación de Ni (excepto los catalizadores de referencia). Esta temperatura se eligió por ser la máxima temperatura a la que todos los solventes se encuentran en estado líquido. Sin embargo en este trabajo se evaluó el efecto que ejerce la temperatura en dicha etapa usando tolueno. El cual es el solvente de mayor punto de ebullición (111°C) y por lo tanto se pudo evaluar el efecto usando una temperatura mayor en la impregnación. En la Figura 4.14 se muestra la velocidad de reacción de estos catalizadores comparados con el material sintetizado en presencia de tolueno presentado en la Figura 4.9.

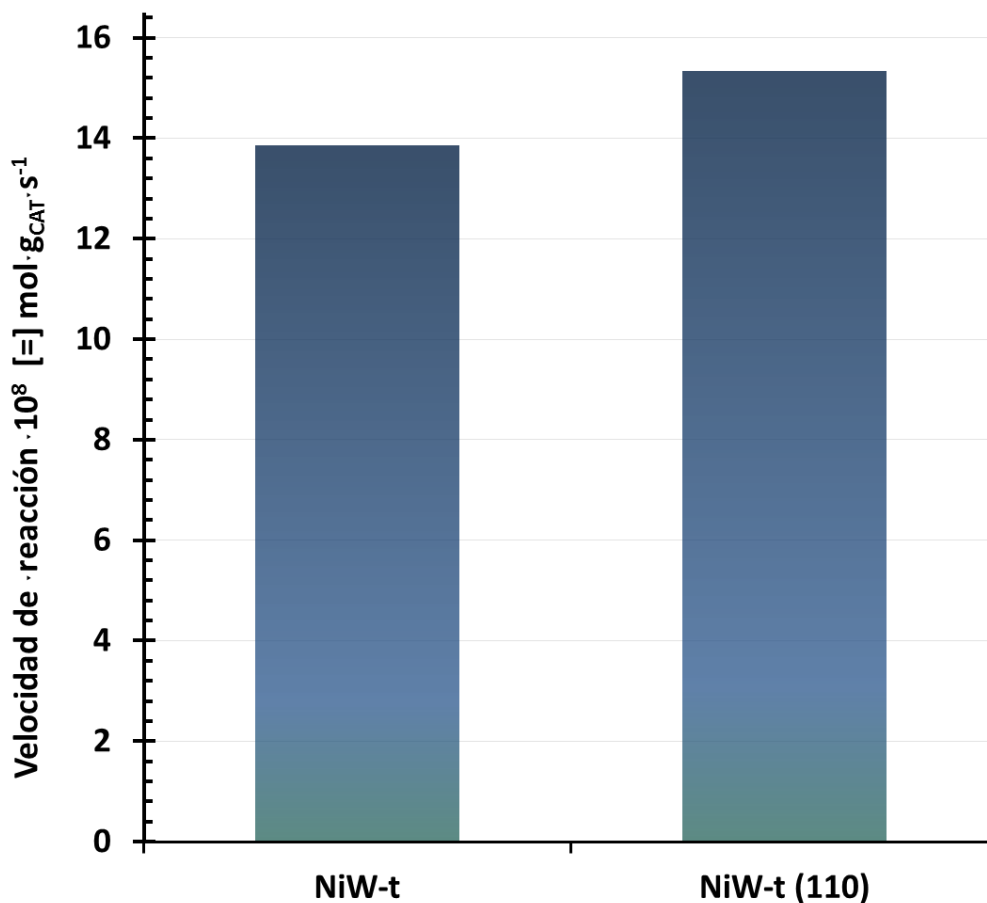


Figura 4.14. Velocidad de reacción expresada en mol(gcats)-1 para los catalizadores sintetizados con reflujo de Ni(acac)<sub>2</sub> en tolueno a 60 °C (NiW-t) y a 110°C (NiW-t110)

Como se puede observar, la temperatura a la que se impregnó el catalizador con acetilacetato de níquel no tuvo un efecto significativo. Al incrementar la temperatura de impregnación de 60 °C a 110°C, la velocidad de reacción aumentó únicamente 10 %. Este resultado concuerda con lo reportado por Bezverkhyy<sup>[9]</sup> et al. en donde comparan la actividad de dos catalizadores CoMoS sobre alúmina preparados

Así mismo, se evaluó la necesidad de sulfurar de nuevo el catalizador una vez que fue impregnado con el precursor de Ni (Figura 4.15). Se eligió este solvente por las siguientes razones: Para el catalizador sin resulfurar, se pudo hacer la transferencia del sólido al reactor sin la necesidad de secarlo gracias a que el tolueno

es altamente soluble en dodecano; en el caso de metanol se corría el riesgo de que quedaran burbujas dentro del catalizador que bajaran su efectividad.

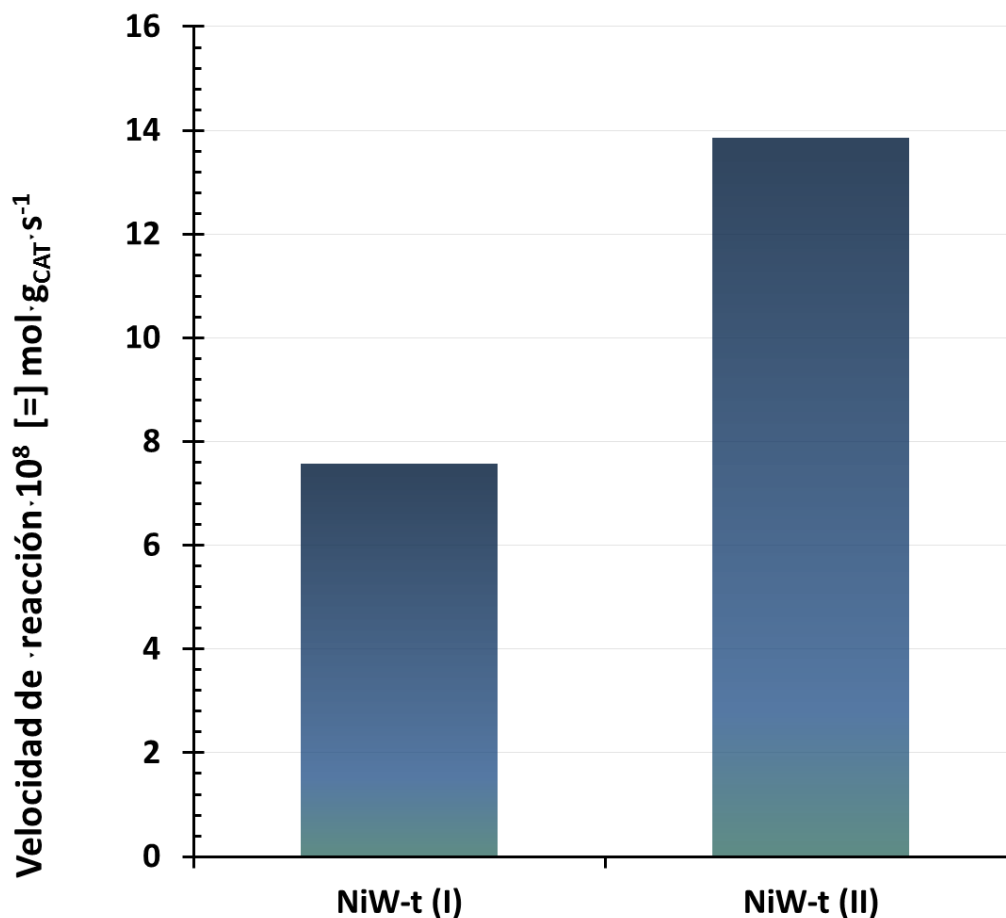


Figura 4.15. Velocidad de reacción expresada en  $\text{mol}(\text{gcats})^{-1}$  para los catalizadores sintetizados sin resulfuración previa a la reacción (NiW-t I) y con resulfuración (NiW-t II)

En este caso se añadió un (II) a dicho catalizador indicando que se llevó a cabo la sulfuración después de la impregnación para distinguirlo del catalizador sin resulfurar (I). De acuerdo con los resultados obtenidos, se aprecia una mejora importante en la velocidad de reacción al resulfurar el material tras la impregnación (83%). Esto implica que la cantidad de sulfuro de hidrogeno producido durante la reacción no es suficiente como para lograr que todo el níquel forme la fase activa. Sin embargo no se descarta que en una carga real, en la que existe una concentración mayor de  $\text{H}_2\text{S}$ , la sulfuración previa a la reacción no sea necesaria.



## 4.3 Caracterización de la fase activa NiWS

Los catalizadores preparados por el método de reflujo usando diferentes solventes, mostraron grandes diferencias en la tasa de impregnación así como en la velocidad de reacción en la hidrosulfuración de DMDBT. Estas diferencias son consecuencia de diferentes factores involucrados en la síntesis de los catalizadores, como puede ser la formación de la fase promovida con níquel o la redispersión del tungsteno. Para determinar los efectos que tiene el solvente de síntesis en la actividad del catalizador, se realizaron análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

### 4.3.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Las dos muestras que presentaron mayor diferencia en actividad, NiW-t y NiW-m, se analizaron por XPS antes y después de la etapa de resulfuración. Es decir, tras la incorporación del acetilacetato de níquel y después de la activación con  $\text{H}_2\text{S}$ , previa a la reacción. Las regiones de interés fueron W4f, Ni 2p y S 2p.

#### 4.3.1.1 Región W4f

En la región W 4f del espectro se pueden distinguir, en todos los casos, dos señales de alta intensidad en 32.2 eV y 34.7 eV y una de menor intensidad cerca de 38.0 eV. Varios autores han reportado las posibles especies presentes en este tipo de sistemas<sup>[10–13]</sup>. A saber,  $\text{W}^{6+}$ , correspondiente al trióxido de tungsteno con máximos en 35.5 eV y 37.7 eV;  $\text{W}^{5+}$ , asignado a oxisulfuros del tipo  $\text{WO}_x\text{S}_y$  con máximos en 33.4 eV y 35.6 eV; por último,  $\text{W}^{4+}$  que corresponde al sulfuro de tungsteno con señal en 32.3 eV y 34.5 eV. Adicionalmente, se detectó una banda en 37.9 eV que corresponde al nivel 5p del tungsteno.

Cabe resaltar que la descomposición se realizó tomando en cuenta que cada señal está conformada por un doblete generado por la separación del acoplamiento de espín orbita (*spin-orbit splitting*) descrito en el capítulo 2. La relación entre las áreas de dicha separación y la diferencia en energía de enlace facilitaron el trabajo de identificación de especies, ya que estos valores son constantes para todos los sistemas. En la Tabla 4.1 se enlistan los parámetros utilizados en la descomposición de las

señales.  $\Delta BE$  hace referencia a la diferencia entre la energía de enlace de la señal  $W4f_{7/2}$  y la señal  $W4f_{5/2}$ ; FWHM es el ancho a media altura (Full Width at Half Maximum en inglés), el valor utilizado es el cociente este parámetro en cada señal del doblete; por ultimo A representa el valor del área de la señal descompuesta.

**Tabla 4.1. Parámetros utilizados en la descomposición de las señales en la región W4f**

	<b>BE*</b> (eV)	<b><math>\Delta BE</math></b>	<b><math>\frac{FWMH_1}{FWMH_2}</math></b>	<b><math>\frac{A_1}{A_2}</math></b>
$W^{4+}$	32.4	2.2	1	1.3
$W^{5+}$	33.1	2.2	1	1.3
$W^{6+}$	35.5	2.2	1	1.3

En la Figura 4.16 se muestran los espectros XPS en la región W 4f del catalizador preparado a partir de la solución con metanol antes (I) y después (II) del proceso de resulfuración, Es decir, recién impregnado y resulfurado respectivamente. En ambos casos, el doblete principal estuvo localizado en 32.4 eV.

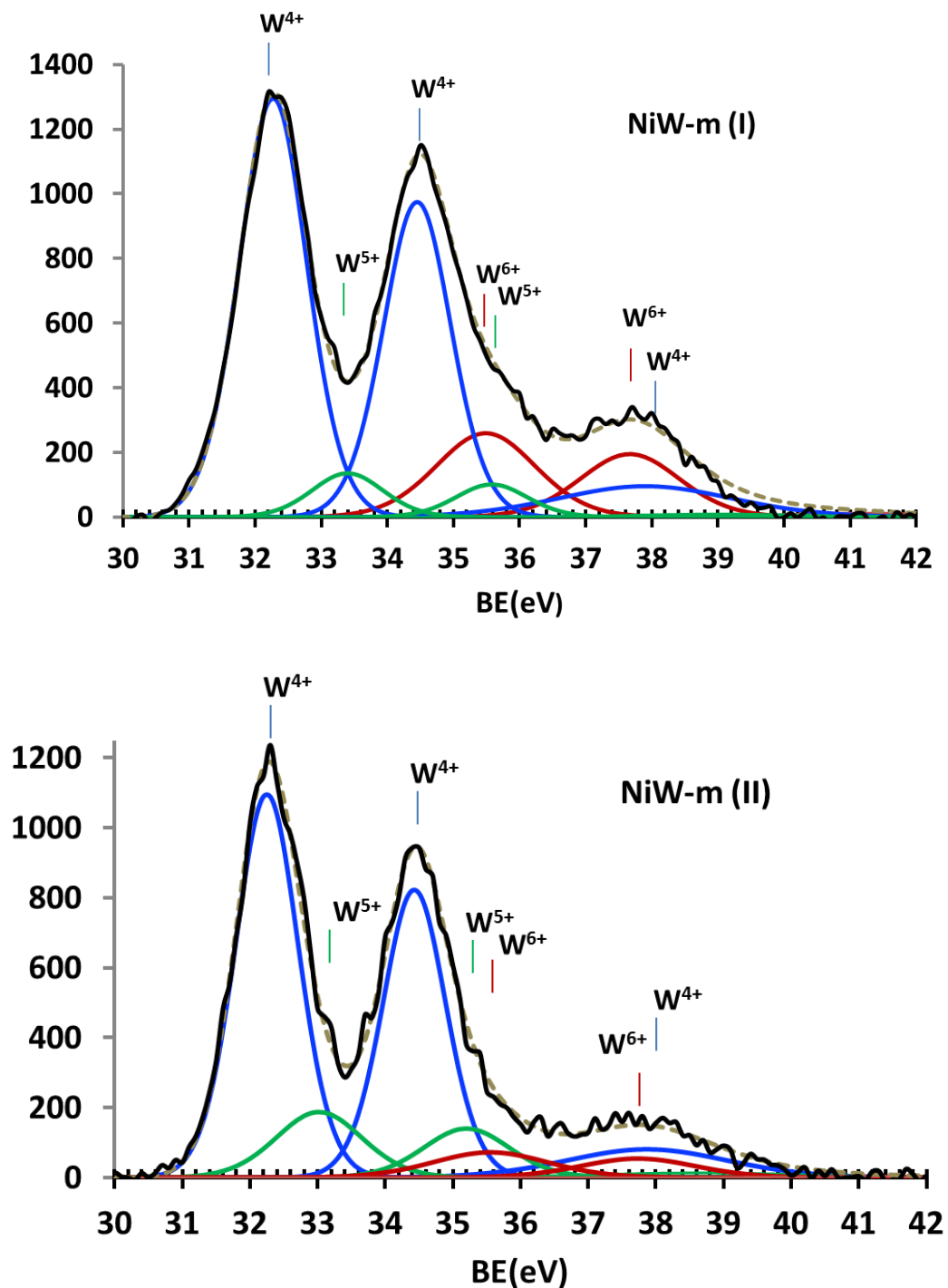


Figura 4.16 Espectros XPS en la región W 4f del catalizador preparado a partir de la solución con metanol NiW-m antes (I) y después (II) del proceso de resulfuración

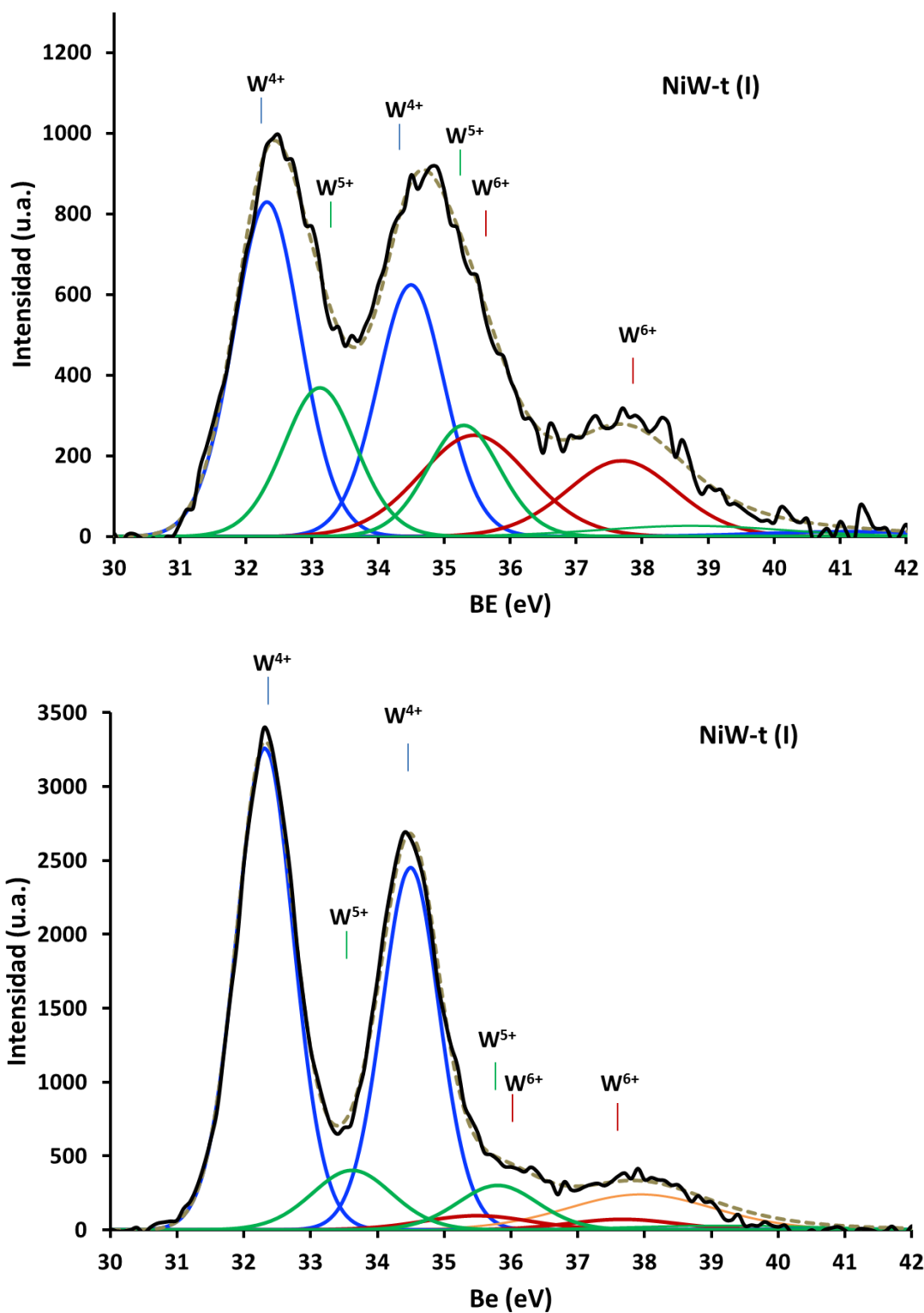


Figura 4.17 Espectros XPS en la región W 4f del catalizador preparado a partir de la solución con tolueno NiW-t antes (I) y después (II) del proceso de resulfuración

En la tabla 4.2 se muestran los resultados de la descomposición de los espectros de tungsteno de acuerdo con las posibles especies presentes para los catalizadores recién impregnados.

**Tabla 4.2. Distribución de especies de tungsteno para el catalizador W/Al antes de impregnar, comparado con los catalizadores impregnados con tolueno y metanol antes (I) y después (II) de resulfurar**

	$W^{4+}$		$W^{5+}$		$W^{6+}$	
	BE	%	BE	%	BE	%
<b>W/Al</b>	32.2	70.6	33.0	14.9	35.4	14.4
<b>NiW-t (I)</b>	32.3	51.3	33.1	25	35.5	23.7
<b>NiW-m (I)</b>	32.3	72.2	33.4	8	35.5	20
<b>NiW-t (II)</b>	32.3	81.6	33.6	14.2	35.5	4.4
<b>NiW-m (II)</b>	32.3	74.2	33.0	17.4	35.5	8.5

La cantidad de tungsteno formando la fase sulfuro ( $W^{4+}$ ) antes de la impregnación fue 70.6%. Después de la preparación con metanol, esta cantidad mostró un incremento de 1.6%, el cual se encuentra dentro del error del equipo. En el caso del catalizador preparado en solución de tolueno, la cantidad de sulfuro de tungsteno disminuyó a 51.3% tras la impregnación. La cantidad de especies del tipo  $WS_xO_y$  aumentó 10% en el caso del catalizador preparado con tolueno con respecto al sólido inicial, mientras que para el catalizador preparado con metanol esta especie no tuvo mayor cambio.

Después de resulfurar los catalizadores, las muestras preparadas por el método de reflujo mostraron una disminución en la cantidad de  $WO_3$  de 10% en la muestra preparada con tolueno y de 6% en la muestra preparada con metanol. Este resultado era esperado debido a que las muestras fueron sometidas al proceso de sulfuración una vez más respecto a la muestra original.

En general, las diferencias en la distribución de especies de tungsteno para los catalizadores sulfurados fueron mínimas. Es decir que sin importar las propiedades de polaridad del solvente utilizado, la fase de sulfuro de tungsteno no se ve afectada. Aunado a esto, la manipulación del material tampoco tuvo un efecto negativo en la cantidad final de  $WS_2$ .

### 4.3.1.2 Región Ni 2p

En la Figura 4.18 se muestra el espectro en la región Ni 2p<sub>3/2</sub> del acetilacetonato de níquel tal como se adquirió. Este espectro nos sirve como referencia para las descomposiciones que se mencionarán más adelante, ya que no se cuenta con suficiente información bibliográfica sobre el complejo.

En la gráfica se distinguen dos señales: la primera, de mayor intensidad, con máximo en 855.6 eV y la segunda, de mayor amplitud, con máximo alrededor de 860.0 eV. De acuerdo con estudios en los que se analizaron complejos organometálicos de níquel por esta técnica, la primera señal corresponde a los electrones de la capa 2p del níquel en coordinación con átomos de oxígeno[1,14]. La señal que aparecen 859.9 eV corresponde a una envolvente que engloba una serie de fenómenos electrónicos típicos de metales de transición paramagnéticos como el níquel, el cobalto, cobre y hierro[15]. Estos multipletes son un conjunto de electrones de tipo “shake up” [16] que resultan de la interacción electrónica entre los diferentes niveles de energía del átomo metálico.

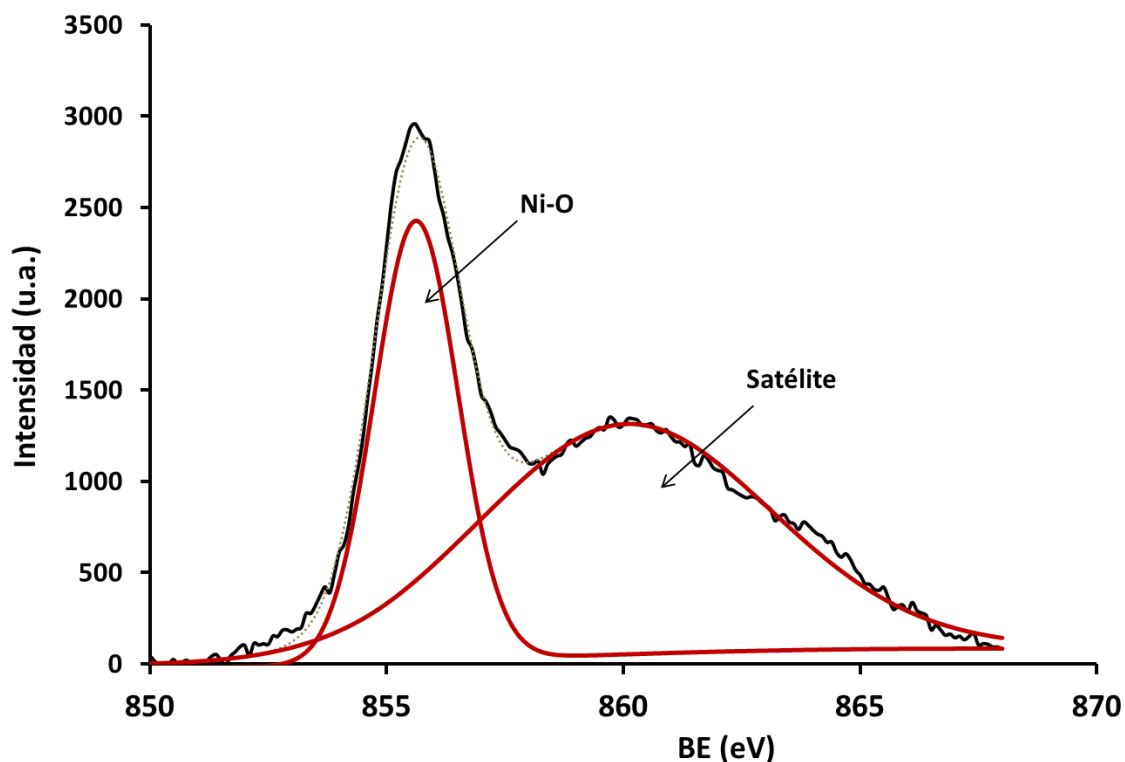


Figura 4.18. Espectros XPS en la región Ni 2p del precursor Ni(acac)<sub>2</sub> tal como se adquirió

En la Tabla 4.3 se presentan los parámetros utilizados para descomponer las señales de XPS en la región Ni2p<sub>3/2</sub>. A diferencia de los parámetros usados en la región de tungsteno (Tabla 4.1) las relaciones no son constantes para todas las especies. Esto es debido a que en este caso no se trata de señales de acoplamiento de espín sino de satélites.

**Tabla 4.3 Parámetros de ajuste para la descomposición Gaussiana de las señales de XPS en la región Ni 2p considerando un satélite para cada señal.**

	<b>BE*</b> (eV)	<b>ΔBE</b>	$\frac{FWMH_1}{FWMH_2}$	$\frac{A_1}{A_2}$
<b>NiWS/[NiS<sub>4</sub>]</b>	853.7	7.60	1.43	5.4
<b>NiS<sub>x</sub></b>	852.8	5.88	1.52	6.0
<b>Ni(acac)<sub>2</sub></b>	855.6	4.44	3.47	0.5
<b>Niacac/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	856.2	6.32	1.57	1.5

\*BE: Energía de enlace o ligadura de la señal principal

Cabe señalar que dentro del círculo de investigación que se dedica a la hidrodesulfuración con sistemas de tungsteno o molibdeno promovidos con níquel, la señal en 853.7 eV está asociada a la fase activa en la que el níquel se encuentra en contacto directo con las laminillas de sulfuro de tungsteno (v.g. [17]). Esta fase está bien caracterizada y su presencia esta correlacionada con la actividad de estos catalizadores. Sin embargo en todos los estudios que involucran esta fase de níquel, el catalizador fue sometido a un proceso de activación con H<sub>2</sub>S antes de realizar el análisis. En nuestro caso debemos recordar que la muestra recién impregnada no ha pasado por dicho proceso.

En la literatura existen estudios XPS de compuestos con la estructura plana [NiS<sub>4</sub>], como los ditiolenos[18,19], ditiénos o los ditiocarbamatos de níquel[20], en los que se encontró que la energía de enlace para estas especies en la región Ni2p oscila entre 853 eV y 854 eV. El bis dibenzoil metanato de níquel [Ni(bz bz)<sub>2</sub>], que también presenta una configuración plana del tipo [NiO<sub>4</sub>][15], posee una energía de enlace de 853.5 eV. Por lo tanto, a pesar de no saber la estequiometría de la especie detectada, es válido afirmar que se trata de una especie de níquel 2+ en configuración cuadrada

plana. Para fines prácticos, por ahora llamaremos a esta especie  $[\text{NiS}_4]$ . En el próximo capítulo se discutirá la relación entre las especies  $\text{NiS}_4$  y los sitios activos NiWS.

En la Figura 4.19 se presentan los espectros de los catalizadores preparados a partir de una solución de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en tolueno. En la parte superior, se muestra el espectro del catalizador impregnado con el método de reflujo y secado al vacío, mientras que en la parte inferior se muestra el mismo catalizador después de haber sido sulfurado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h en un flujo de  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ .

De acuerdo con los parámetros establecidos en la Tabla 4.3, se pudo realizar la descomposición de la muestra recién impregnada (NiW-t(I)). Como era esperado, las señales más prominentes del espectro coincidieron con las del complejo metálico en  $855.9\text{ eV}$  con un satélite en  $862.2\text{ eV}$ . El hombro que mostró el espectro en el intervalo  $850\text{ eV} - 855\text{ eV}$  se descompuso en dos señales que de acuerdo con la descomposición realizada, correspondieron a fases de sulfuro de níquel y a una fase de estructura similar a la fase NiWS. Tras la resulfuración de la muestra NiW-t, la descomposición dio como resultado dos señales, cada una con su satélite. La señal mayoritaria fue en  $852.8\text{ eV}$  correspondiente a la fase sulfurada de Ni y en segundo lugar, se encontró una fracción de la fase activa NiWS.

En la Figura 4.20 se muestran los espectros fotoelectrónicos en la región de excitación  $2p_{3/2}$  de Ni de las muestras preparadas metanol, antes y después de la etapa de resulfuración. Al hacer la descomposición de las señales representativas de las especies de níquel a la muestra recién impregnada, se observó que la especie mayoritaria correspondía al complejo metálico. Al igual que en la muestra preparada con tolueno, se detectó la presencia de especies  $\text{NiS}_4$  asociadas a la formación de la fase NiWS. Una diferencia importante entre esta muestra y aquella preparada con tolueno, fue la ausencia de la señal en  $852.8\text{ eV}$ , asociada a especies de sulfuro de Ni.



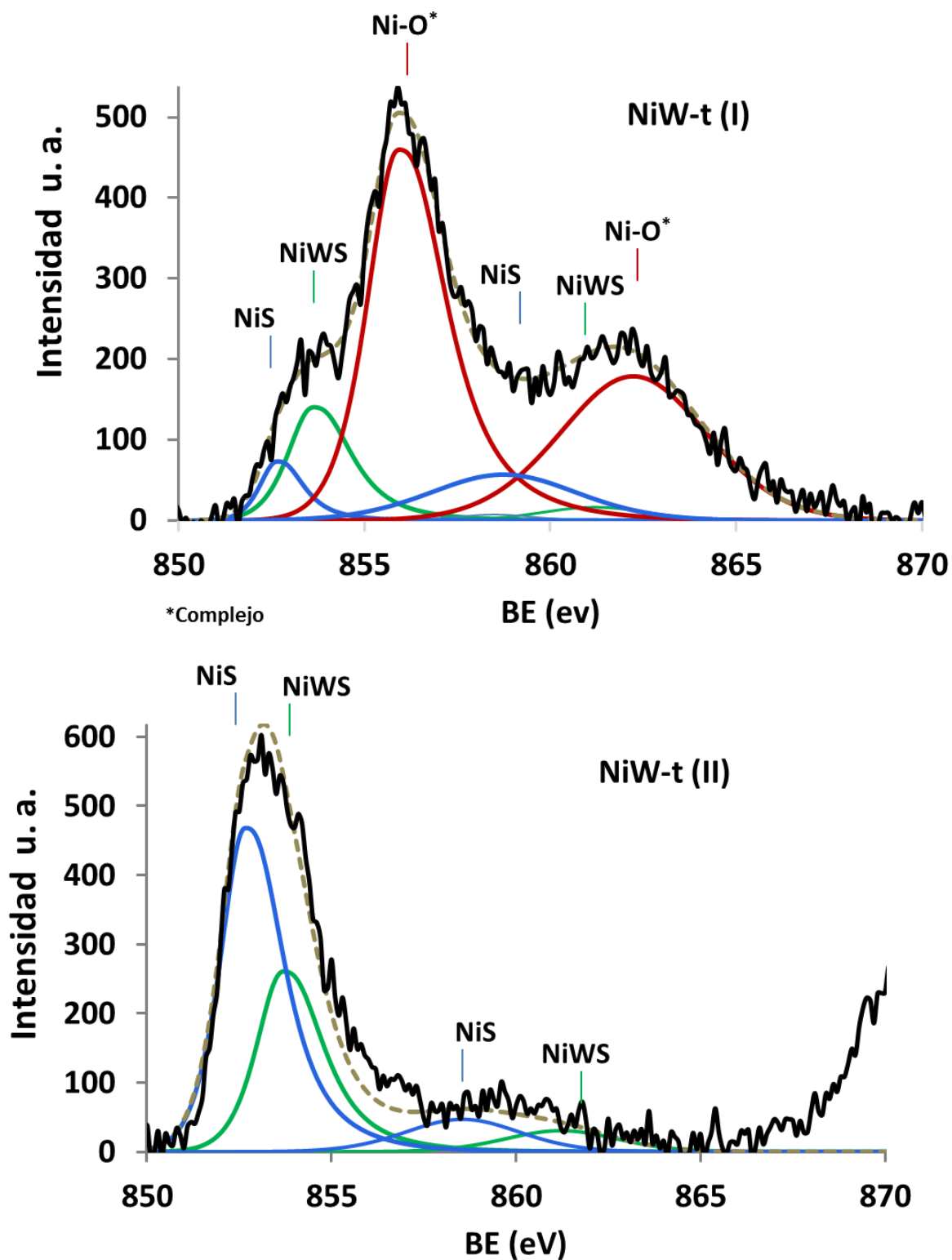


Figura 4.20 Espectros XPS en la región Ni 2p del catalizador preparado a partir de la solución con tolueno NiW-t antes (I) y después (II) del proceso de resulfuración

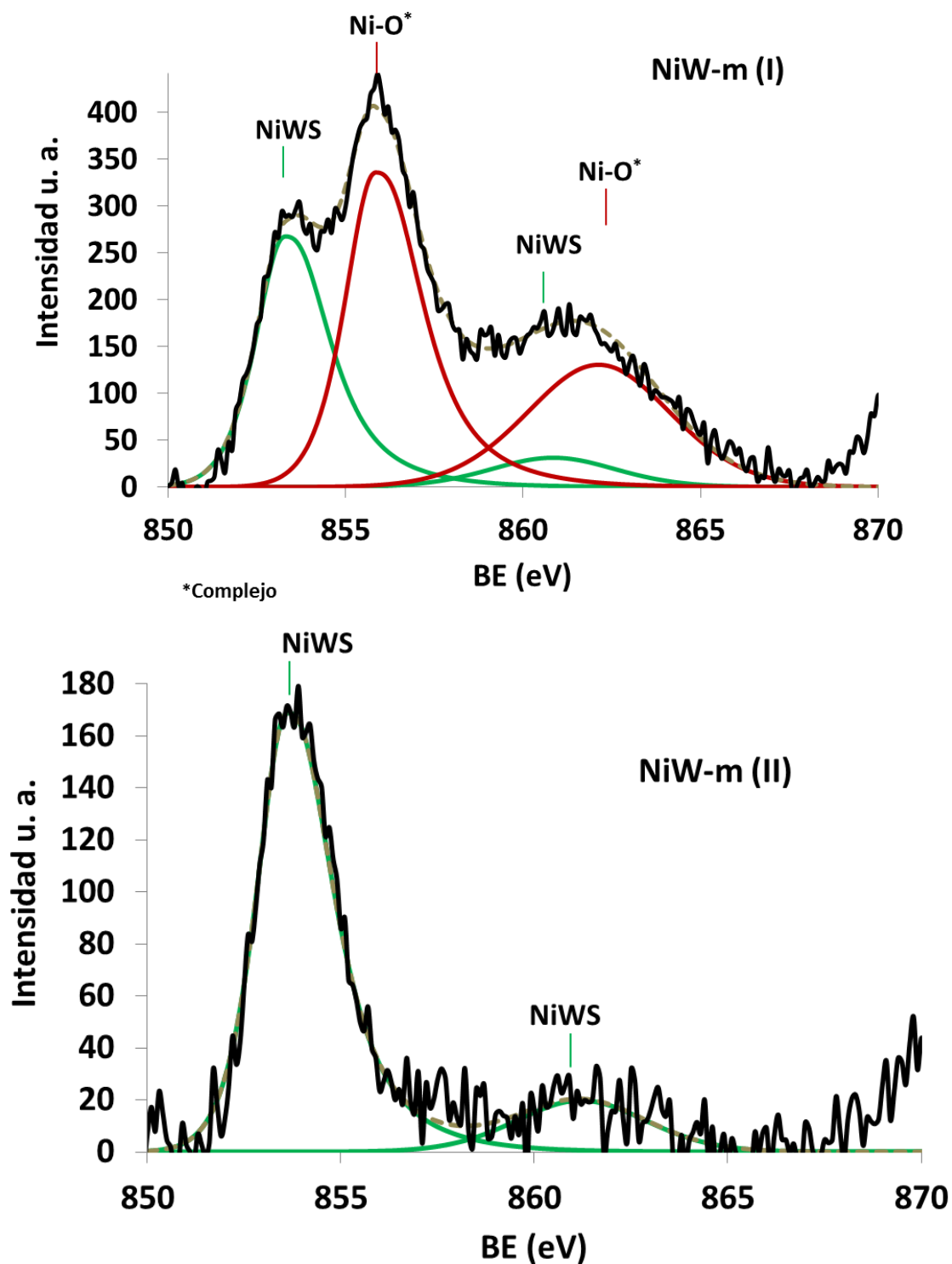


Figura 4.21 Espectros XPS en la región Ni 2p del catalizador preparado a partir de la solución con metanol NiW-m antes (I) y después (II) del proceso de resulfuración

La distribución de especies de níquel para los catalizadores NiW-m y NiW-t, antes y después del proceso de resulfuración, se encuentra enlistada en la tabla 4.4.

**Tabla 4.4 Distribución de especies de Ni en los catalizadores NiW-m y NiW-t antes y después del proceso de resulfuración. Medido por XPS**

	<b>NiS</b>		<b>NiWS</b>		<b>Ni complexe</b>	
	BE (eV)	%	BE (eV)	%	EB (eV)	%
<b>NiW-t(I)</b>	852.6	4.5	853.6	12.7	855.9	82.8
<b>NiW-t(II)</b>	852.7	62.4	853.9	37.5	--	--
<b>NiW-m(I)</b>	--	--	853.3	32.3	855.8	67.6
<b>NiW-m(II)</b>	--	--	853.6	100	--	--

Como se mencionó anteriormente, la mayor parte del níquel presente después de la impregnación fue aquel que se encuentra ligado a átomos de oxígeno correspondiente al complejo metálico. En el caso de la muestra preparada con tolueno, el porcentaje de esta especie fue casi 83%, mientras que en la muestra preparada con metanol fue cerca de 68%. Esta diferencia se podría relacionar con la cantidad de níquel presente en cada muestra. Como se vio en la sección 3.3, la cantidad adsorbida en cada muestra fue distinta. Sin embargo el resultado más sobresaliente del análisis fue la cantidad de níquel que se encontraba formando la fase activa NiWS. En el catalizador preparado con la solución de tolueno, solamente el 37% del níquel impregnado formaba dicha fase, mientras que en el catalizador preparado con metanol, la fase NiWS fue la única detectada.

### 4.3.1.3 Región S 2p

En catalizadores de hidrodesulfuración, el azufre puede estar formando una de las siguientes especies<sup>[21]</sup>:

- $S^{2-}$ , asociado al azufre unido a los átomos de tungsteno en la fase  $WS_2$
- $[S_2]^{2-}$ , especies superficiales o de borde que forman disulfuros metálicos y que en atmosfera reductora pueden romperse para formar grupos sulfhidrilo
- $SO_4$ , sulfatos que se forman en ambientes oxidantes.

Al realizar la descomposición de los espectros se consideró la presencia de los dobletes característicos del desdoblamiento de espín S  $2p_{3/2}$  y S  $2p_{1/2}$ . En la tabla 4.5 se presentan los parámetros utilizados para la identificación de especies de azufre.

Tabla 4.5 Parámetros de ajuste para la descomposición Gaussiana de las señales de XPS en la región S 2p.

	$BE^*$ (eV)	$\Delta BE$	$\frac{FWMH_1}{FWMH_2}$	$\frac{A_1}{A_2}$
$S^{2-}$	161.8	1.18	2	2
$[S_2]^{2-}$	163.3	1.18	2	2
$[SO_4]^{2-}$	168.3	1.18	2	2

En la Figuras 4.22 y 4.23 se presentan los espectros XPS de las muestras NiW-m y NiW-t respectivamente en la región S 2p. La señal principal se encuentra por debajo de 162 eV debido a que la mayor parte del azufre presente se encuentra formando la fase sulfurada de tungsteno. En las muestras recién impregnadas se observó una señal entre 167 eV y 169 eV que corresponde a especies oxidadas de azufre que forman el ion  $SO_4$ . La presencia de estas especies podría estar relacionada con una reacción superficial entre el complejo metálico y el azufre.

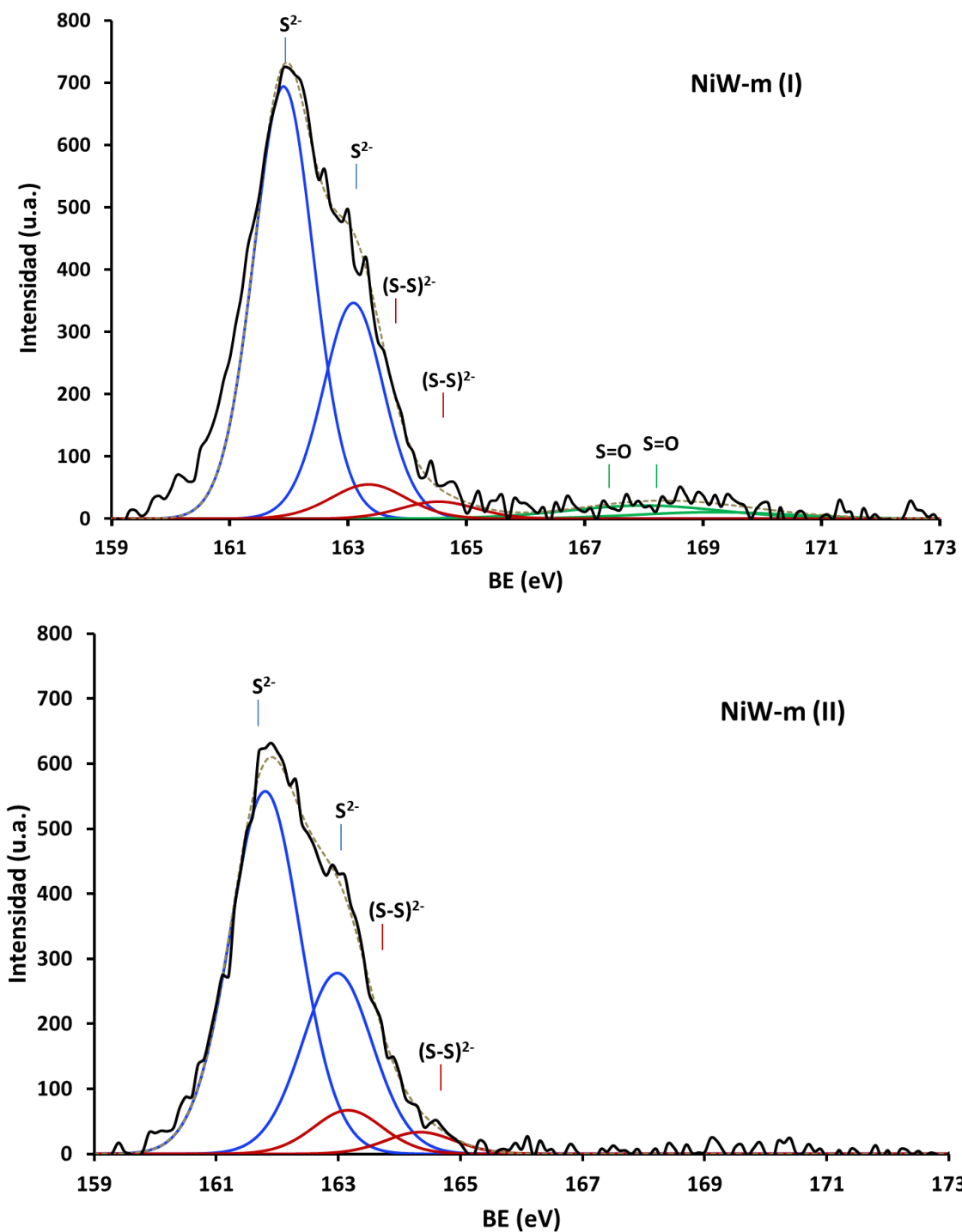


Figura 4.22. Espectros XPS en la región S<sub>2p</sub> para el catalizador NiW-m antes y después de la resulfuración

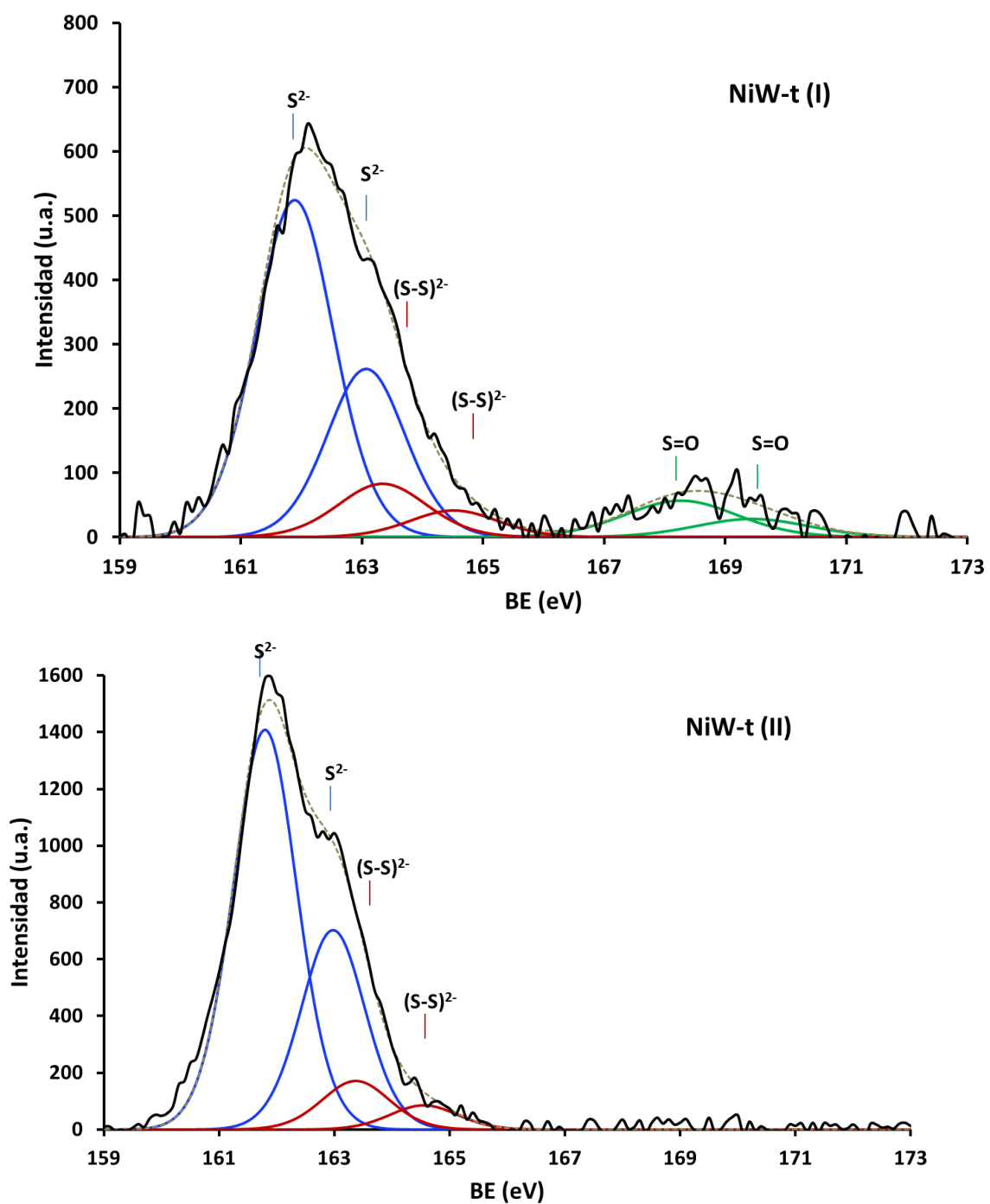


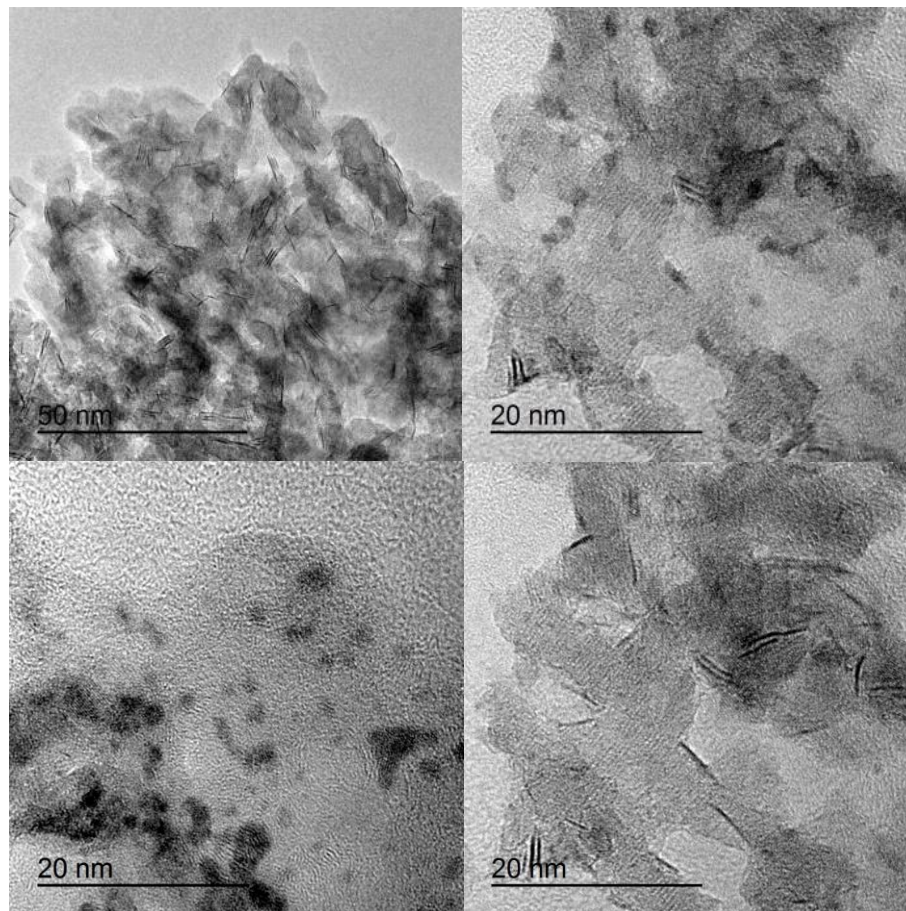
Figura 4.23. Espectros XPS en la región S<sub>2p</sub> para el catalizador NiW-t antes y después de la resulfuración

	$S^{2-}$		$[S_2]^{2-}$		$[SO_4]^{2-}$	
	BE (eV)	%	BE (eV)	%	EB (eV)	%
<b>NiW-t(I)</b>	161.9	74.8	163.3	13.5	168.3	11.7
<b>NiW-t(II)</b>	161.8	88.5	163.4	11.4	--	--
<b>NiW-m(I)</b>	161.9	84.8	163.4	8.4	168.0	6.8
<b>NiW-m(II)</b>	161.8	89.4	163.2	10.6	--	--

### 4.3.2 Microscopía electrónica de transmisión

La interpretación de micrografías de alta resolución de materiales sulfurados, especialmente Mo y W, está bien documentada en la literatura<sup>[10,22-25]</sup>. Las imágenes presentadas aquí son típicas para estos sistemas, en los que destacan conjuntos de líneas ordenadas de alto contraste que corresponden a la estructura cristalina del sulfuro de tungsteno, en específico, el plano (0 0 2). La distancia entre planos (6.1 Å) es consistente con lo reportado en la literatura para estos sistemas<sup>[22]</sup>.

En la figura 4.24 se muestran micrografías de alta resolución representativas de la muestras NiW-t después de la resulfuración. En las imágenes se distinguen las laminillas de sulfuro de tungsteno dispersas. También se alcanzan a distinguir planos cristalinos que pueden estar asociados al soporte. Lo más relevante de estas muestras fue la presencia de rasgos circulares oscuros en casi todas las imágenes registradas. En las imágenes en las que aparecieron estas irregularidades, se realizó un análisis EDS para identificar los elementos presentes, sin embargo debido a que esta técnica es superficial, no se pudo concluir nada al respecto.

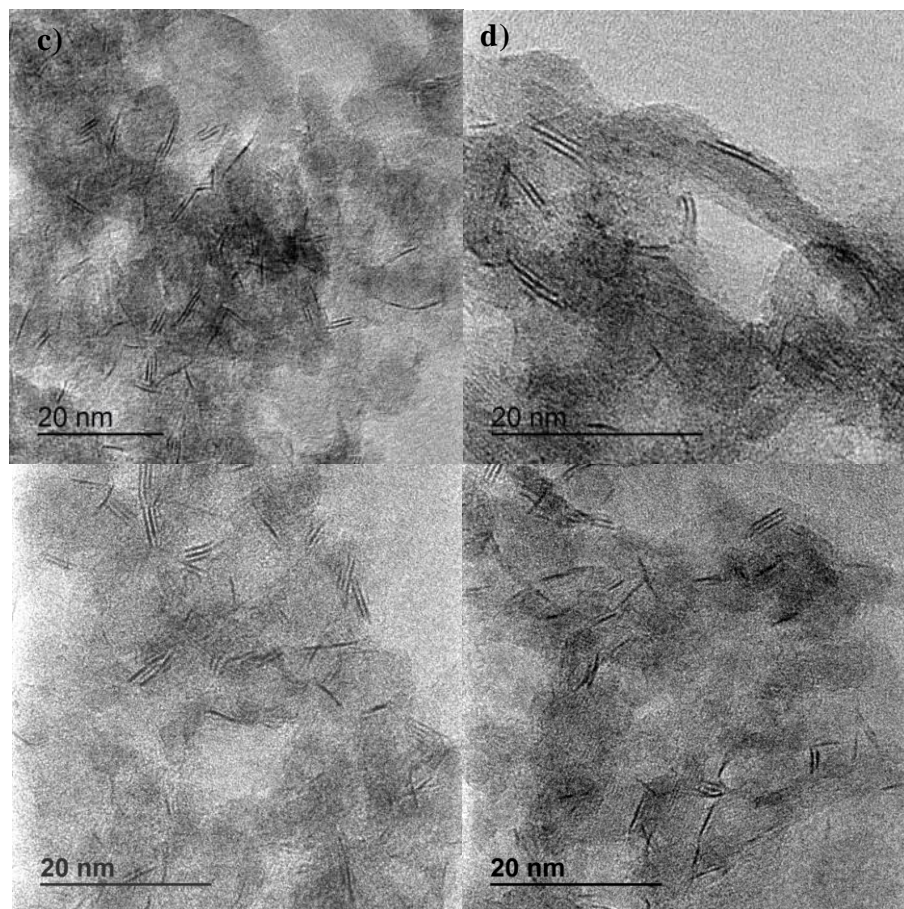


**Figura 4.24** Micrografías típicas de la muestra NiW-t después del proceso de resulfuración

Las imágenes obtenidas al someter la muestra preparada con metanol y resulfurada al microscopio electrónico de transmisión, se presentan en la Figura 4.25. En las micrografías se observan las mismas características para los cristalitas de sulfuro de tungsteno. Sin embargo no se observó la presencia de las nanopartículas circulares que se distinguieron en la muestra preparada con tolueno.

Tomando en cuenta que la principal diferencia entre las dos muestras es la cantidad de níquel depositada en la superficie, podemos asumir que dichas partículas podrían estar formadas por níquel segregado.





**Figura 4.25** Micrografías típicas de la muestra NiW-m después del proceso de resulfuración

Las laminillas cristalinas de  $WS_2$  observadas representan la unidad tridimensional descrita en el capítulo 1. Para describirlas se definió el parámetro N que corresponde al apilamiento, es decir, al número de capas de sulfuro de tungsteno que se distinguen por contraste en la imagen y el parámetro L que corresponde a la longitud lateral de la partícula. El análisis de las partículas se realizó para las 45 imágenes obtenidas y en total se midieron alrededor de 500 laminillas. Cabe señalar que los resultados estadísticos de longitud y apilamiento de las laminillas arrojaron como resultado que el uso de diferentes solventes no tuvo ningún efecto significativo en la morfología del sulfuro de tungsteno. Tras realizar el conteo y medición de las laminillas sobre ambas muestras, no hubo diferencia en los parámetros de longitud y apilamiento. Este resultado era esperado ya que la impregnación se realizó sobre la fase sulfurada de tungsteno. Adicionalmente, con la técnica de XPS mencionada en la

sección previa, pudimos ver que la distribución de sulfuro de tungsteno no se ve afectada tras la resulturación de los materiales impregnados.

En la Figura 4.26 se muestra la distribución de los parámetros analizados para las laminillas de los catalizadores resulturados.

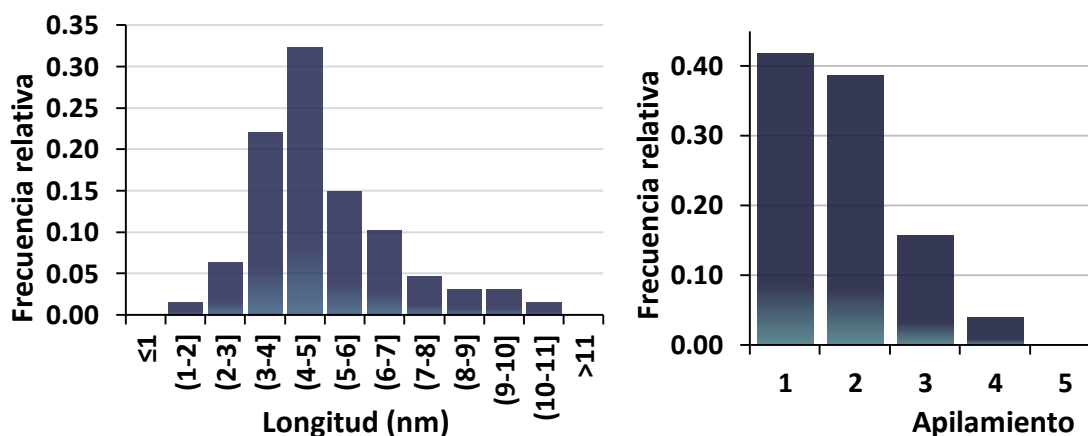


Figura 4.26 Distribución estadística de los parámetros L y N para los catalizadores resulturados.

Las laminillas tuvieron una longitud media de 4 nm con una desviación estándar de 1.78. El apilamiento estaba claramente distribuido equitativamente entre laminillas de uno y dos átomos de tungsteno.

En 1984, Kasztelan y colaboradores [26] propusieron el uso de un modelo geométrico para correlacionar los sitios de borde con la actividad de catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ . Posteriormente Vrinat y col. [27] usaron esa aproximación para calcular la cantidad de sitios de borde presentes en una laminilla hexagonal a partir de las ecuaciones correspondientes a esta geometría.

$$L = 2n(d_{W-W})$$

$$W_t = 3n^2 + 3n + 1$$

$$W_e = 6n$$

Donde L es la longitud de la laminilla y representa la máxima dimensión del hexágono entre dos extremos, n es el número de enlaces W-W en la partícula,  $d_{W-W}$  es la distancia interatómica entre centros metálicos, para el tungsteno en la fase sulfuro

toma el valor de 0.316 nm<sup>[10]</sup>.  $W_t$  es el total de átomos de tungsteno en una partícula y  $W_e$  representa los átomos de tungsteno que están en el borde.

El valor promedio de longitud de las laminillas fue  $L=5.02$  nm, por lo tanto  $n=7.94$  enlaces por laminilla. A partir de los valores valores  $W_t=214.10$  y  $W_e=47.66$  obtuvimos la relación  $W_e/W_t=0.223$ . Esto significa que del tungsteno disponible, solamente el 22.3% puede ser promovido.

Tomando en cuenta que la cantidad teórica de tungsteno cargado en el sistema fue 2.8 átomos por nanómetro cuadrado, la cantidad de tungsteno total es  $9.45 \times 10^{-4}$  mol<sub>w</sub>/g. Por lo tanto la densidad de sitios  $W_e$ , de acuerdo con el modelo geométrico es  $2.11 \times 10^{-4}$  mol/g.

Si regresamos a los datos de impregnación por el método de reflujo (sección 3.3), la cantidad de níquel depositada usando metanol e isopropanol estuvo en el rango  $2.4 \times 10^{-4}$  mol/g y  $3 \times 10^{-4}$  mol/g. Dada la propagación del error al hacer los cálculos de sitios disponibles, solo se puede mencionar que existe una similitud entre la cantidad calculada de dichos sitios y la cantidad máxima de níquel adsorbida durante la impregnación.

## Referencias

- [1] R. Molina, M. Genet, G. Poncelet, (2000) 3333–3338.
- [2] N.N. Nichio, M.L. Casella, E.N. Ponzi, O.A. Ferretti, 400 (2003) 101–107.
- [3] I.A. Ledenev, R. V. Prikhod'ko, I. V. Stolyarova, E.J.M. Hensen, J.A.R. van Veen, M. V. Sychev, V. V. Goncharuk, *Kinet. Catal.* 47 (2006) 451–459.
- [4] R. Molina, G. Poncelet, 267 (1998) 257–267.
- [5] T. Suntola, *Appl. Surf. Sci.* 100-101 (1996) 391–398.
- [6] T. Beck, B. Kauffman, 4 (1985) 775–781.
- [7] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996.
- [8] F. Bataille, J.-L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.* 191 (2000) 409–422.
- [9] I. Bezverkhyy, P. Afanasiev, M. Lacroix, *J. Catal.* 230 (2005) 133–139.
- [10] J.N. Díaz de León, M. Picquart, L. Massin, M. Vrinat, J. a. De Los Reyes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 363-364 (2012) 311–321.
- [11] E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D. Eliche-Quesada, *Fuel* 87 (2008) 1195–1206.
- [12] L. Salvatl, L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brownls, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3700–3707.
- [13] H.R. Reinhoudt, A.D. van Langeveld, R. Mariscal, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, S.T. Sie, J.A. Moulijn, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 106 (1997) 263–271.
- [14] C.A. Tolman, W.M. Riggs, W.J. Linn, C.M. King, R.C. Wendt, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2770–2778.
- [15] J. Matienzo, L.I. Yin, S.O. Grim, W.E. Swartz, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2762–2769.
- [16] T. Novakov, R. Prins, *Solid State Commun.* 9 (1971) 1975–1979.
- [17] D. Zuo, *J. Mol. Catal. A Chem.* 211 (2004) 179–189.
- [18] P.T. Manoharan, B. Sambandam, R. Amsarani, B. Varghese, C.S. Gopinath, K. Nomura, *Inorganica Chim. Acta* 374 (2011) 586–600.
- [19] S.O. Grim, L.J. Matienzo, W.E. Swartz, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 447–449.
- [20] V. Venkatachalam, K. Ramalingam, R. Akilan, K. Sivakumar, K. Chinnakali, Hoong-Kun Fun, *Polyhedron* 15 (1996) 1289–1294.
- [21] P. Afanasiev, *J. Catal.* 269 (2010) 269–280.
- [22] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot, *J. Catal.* 147

- (1994) 123–132.
- [23] J. a. Tavizón-Pozos, V. a. Suárez-Toriello, J. a. de los Reyes, A. Guevara-Lara, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, M. Vrinat, C. Geantet, *Top. Catal.* (2015).
- [24] D. Zuo, *J. Mol. Catal. A Chem.* 211 (2004) 179–189.
- [25] M.P. De La Rosa, S. Texier, G. Berhault, A. Camacho, M.J. Y??caman, A. Mehta, S. Fuentes, J.A. Montoya, F. Murrieta, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 225 (2004) 288–299.
- [26] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Appl. Catal.* 13 (1984) 127–159.
- [27] M. Vrinat, M. Breysse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, *Catal. Letters* 26 (1994) 25–35.

---

# Capítulo V

---

## Formación de la fase activa

---



## 5.1. Parámetros de campo ligando

Para determinar en qué medida está dado el efecto del solvente sobre la interacción interatómica, se calcularon los parámetros de campo ligando del complejo en solución usando la metodología descrita en la literatura [1,2], a partir de los diagramas de Tanabe-Sugano. El parámetro nefelauxético  $\beta$  se obtuvo comparando el parámetro de repulsión interelectrónica de Racah B obtenido con el del ion libre reportado para  $\text{Ni}^{2+}$  que es  $1043.9 \text{ cm}^{-1}$  [3]

De igual manera, se calculó el parámetro de desdoblamiento del orbital  $\Delta_o$ , también escrito frecuentemente como  $10Dq$ .

Un valor bajo de  $\beta$  indica una gran deslocalización de los electrones d hacia los ligandos y por lo tanto, un carácter más covalente en el enlace. A medida que éste parámetro incrementa su valor, el enlace tiene un comportamiento más iónico, es decir, los electrones no se encuentran deslocalizados.

En la Tabla 5.1 se presentan los resultados del análisis de teoría de campo ligando para el acetilacetonato de níquel en diferentes solventes. El parámetro nefelauxético fue muy similar para el complejo en los 4 solventes, lo cual nos indica que no existe ningún efecto del solvente en la polarizabilidad de la molécula, sin embargo es importante resaltar que en todos los casos, el valor de  $\beta$  es menor a 1, lo que nos indica que los electrones del metal se encuentran deslocalizados y por lo tanto, el enlace con los oxígenos que lo rodean tiene un carácter más covalente comparado con un ion de  $\text{Ni}^{2+}$  solvatado por moléculas de agua  $\beta=0.90$  [3] En la siguiente sección se discutirá sobre las implicaciones de la deslocalización electrónica sobre la reactividad de la molécula.

El segundo parámetro calculado fue  $\Delta_o$ . Este parámetro nos indica la diferencia de energía entre los electrones del orbital d que se encuentran geoméricamente alejados del ligando y aquellos que están de cara al ligando y por lo tanto tienen mayor repulsión causada por el enlace.



Tabla 5.1 Parámetro nefelauxético  $\beta$  y parámetro de desdoblamiento del orbital  $\Delta_o$  calculados a partir de los espectros UV-Vis de las soluciones saturadas de Ni(acac)<sub>2</sub>

	$\beta$	$\Delta_o$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>Acetona</b>	0.679	9680.1
<b>Tolueno</b>	0.703	9703.0
<b>Ni(acac)<sub>2</sub>(s)</b>	0.686	9724.8
<b>Isopropanol</b>	0.690	9870.1
<b>Metanol</b>	0.706	9917.5

Las diferencias entre los valores de  $\Delta_o$  para el acetilacetato de níquel en los diferentes solventes no son grandes si tomamos en cuenta los valores típicos de dicho parámetro cuando el ion se encuentra solvatado por agua ( $\Delta_o=8500$  cm<sup>-1</sup>). Sin embargo, la diferencia de valores entre los solventes usados estuvo relacionada con el carácter polar de los mismos. El valor más alto de desdoblamiento correspondió a metanol mientras que el más bajo lo presentó el tolueno. Debemos recordar que este valor está relacionado con la repulsión que presentan los electrones ante el campo formado por el ligando, ya sea por su cercanía al Ni o por su naturaleza electrónica [4]. En nuestro caso, al ser el mismo ligando rodeando al níquel, el único caso posible es la distancia entre el metal y el ligando.

## 5.2. Factores que intervienen en la adsorción de Ni(acac)<sub>2</sub>

### 5.2.1 Polarizabilidad

Como se mencionó en el capítulo 1, al cambiar el solvente, la estructura molecular de la estructura de acetilacetato de níquel se puede alterar. La molécula es cuadrada plana en fase gas y cuando se encuentra disuelta a más de 200°C en solventes de alto punto de ebullición.

En su forma anhidra, la molécula es trinuclear con 4 átomos de oxígeno del complejo formando enlaces de puente tipo  $\mu_2$  entre los átomos de metal, completando así la coordinación octaédrica del Ni<sup>2+</sup> [5]

El acetilacetonato de níquel se disocia formando 3 monómeros en presencia de solventes polares como metanol, etanol y bipyridina. Para ello, el enlace de los oxígenos de puente se rompe y es reemplazado por un enlace débil entre el níquel y un par de electrones de la molécula del solvente en forma de aducto, es decir, tanto el acetilacetonato de níquel como la molécula de solvente conservan todos sus átomos, sin embargo forman una estructura estable. La capacidad del complejo de disociarse en presencia de moléculas polares nos da un indicio de su reactividad como ácido de Lewis.

Pearson[6] dedujo, a partir de las constantes de equilibrio de varias reacciones nucleofílicas, que los ácidos tipo Lewis pueden separarse en dos grupos de acuerdo con la afinidad a ciertas bases: 1) aquellos que se unen fuertemente a las bases afines al protón; 2) aquellos que se unen fuertemente a bases altamente polarizables, que generalmente no presentan basicidad al protón. Por lo tanto, las bases se pueden clasificar como polarizables o no polarizables. Para distinguirlas, el autor les llamo *suaves* a las primeras y *duras* a las segundas.

Siguiendo este criterio de Ahrland y colaboradores [7], los metales se pueden clasificar como *clase a* o *clase b* de acuerdo con la estabilidad del complejo formado con el primer átomo de cada grupo comparado con un átomo subsecuente del mismo grupo. Esta clasificación es consistente con la descripción de *suave* y *duro*, de modo que los ácidos de la *clase a* prefieren unirse a bases *duras* mientras que los ácidos de *clase b* son más afines a bases *suaves* o polarizables.

La regla general es entonces: ácidos suaves tienen mayor afinidad por bases suaves (carácter covalente) y ácidos duros prefieren bases duras (carácter iónico).

Algunos ejemplos de ácidos duros son  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $CO_2$ . Algunos ejemplos de ácidos suaves son:  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $I^+$ ,  $Br^+$ ,  $M^0$  (átomos metálicos). También existen casos de frontera como  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $SO_2$ ,  $NO^+$ .

Para un estado de oxidación dado, la clasificación ácida de un metal puede ser afectada por los grupos a los que se encuentra unido, además de la base con la que está coordinado. Los grupos que transfieren carga negativa al metal, incrementan su carácter suave.

En el acetilacetato de níquel, el metal se encuentra en estado de oxidación 2+ por lo que su polarizabilidad y por tanto su afinidad a otros átomos o moléculas depende del ambiente electrónico en el que se encuentra. A partir de esto podemos inferir el papel que puede jugar el solvente en la afinidad del precursor hacia un grupo u otro de la superficie.

A la fecha, no es clara la relación entre las estructuras moleculares formadas por la disociación del precursor en diferentes solventes y su afinidad a los grupos ácidos o básicos de la superficie. Empero, es sabido que el  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  es altamente reactivo a los sitios OH de la superficie de la alúmina [8,9]. Para comprobar esto, se realizó una impregnación de acetilacetato de níquel sobre alúmina usando el sistema de reflujo y, después de secar el material en vacío a temperatura ambiente por 48 horas, se obtuvo el espectro infrarrojo.

En nuestro caso, los materiales sulfurados presentan una distribución de sitios  $\text{OH}^-$  y  $\text{SH}^-$  en su superficie. Afanasiev [10] propuso que el complejo de níquel tenía mayor afinidad a los sitios ácidos en los bordes de las laminillas de  $\text{MoS}_2$  debido a que son sitios de mayor acidez.

De acuerdo con las reglas de Fajan sobre la polarizabilidad [2], sabemos que el azufre es más polarizable que el oxígeno y por lo tanto tiende a formar un enlace covalente con ácidos suaves. Por lo tanto, para que el acetilacetato de níquel sea selectivo a los sitios sulfhidrilo de la superficie, es requisito que el níquel cuente con un entorno electrónico que le confiera un carácter suave.

### 5.2.2 Interacción solvente-soporte

Las propiedades ácido-base de la superficie del soporte que queda expuesta después de la impregnación y sulfuración de tungsteno, también juegan un papel importante durante la incorporación del metal promotor.

En diferentes estudios sobre deshidratación de alcoholes sobre alúmina ([11-13] y referencias internas) se ha demostrado que los alcoholes primarios como metanol y etanol presentan dos rutas de deshidratación: 1) vía la formación de éter y 2) por la formación de un alqueno. Por otro lado, la deshidratación de isopropanol ocurre únicamente por la ruta de formación del alqueno. Los autores atribuyen la formación del intermediario de éter de los alcoholes primarios a la adsorción de la molécula

sobre sitios OH adyacentes a un oxígeno superficial que ayuda con la desprotonación del alcohol. En un estudio sobre la adsorción de metanol y etanol sobre alúmina, Greenler [14] encontró que a medida que la temperatura de adsorción se incrementa, los alcoholes pueden formar especies superficiales estables del tipo alcóxido así como el ion formato.

Tomando en cuenta la afinidad del complejo metálico hacia los sitios OH superficiales de la alúmina (descrito en la sección 4.2.1 de este capítulo), es probable que exista competencia entre el alcohol y el complejo metálico por ocupar dichos sitios. En el caso del isopropanol, la interacción con oxhidrilos superficiales es menor y por tanto puede existir una cantidad mayor de acetilacetato de níquel que se pierde en el soporte.

### 5.3. Afinidad entre Ni(acac)<sub>2</sub> y sitios de borde de WS<sub>2</sub>

#### 5.3.1 Similitudes entre propiedades de algunos tioles y grupos SH superficiales

De acuerdo con un estudio realizado por Stuchlý et al [15] y posteriormente confirmado por Tøpsoe et al. [16], los grupos sulfhidrilo presentes en un catalizador tipo sulfuro de molibdeno soportado se encuentran únicamente en los bordes de las laminillas que forman la fase activa. Es decir, en la superficie del soporte la acidez está dada únicamente por los grupos OH así como los sitios coordinadamente insaturados de la alumina.

Sin embargo se debe tener cuidado al comparar las propiedades químicas de un tiol con los sitios SH del catalizador.

La acidez de los mercaptanos o tioles ha sido objeto de muchos estudios y hoy es bien sabido que, como regla general, dichos compuestos presentan una acidez de aproximadamente 10<sup>7</sup> veces mayor a la que presentan los alcoholes análogos. Esto se da principalmente por la gran polarizabilidad del átomo de azufre, i.e., los electrones están menos localizados comparándolo con los del oxígeno. Esta propiedad le confiere al grupo –SH un carácter nucleofílico fuerte.

Un parámetro usado comúnmente para medir la acidez o la reactividad de un grupo funcional en diferentes ambientes, es la distancia entre dicho grupo y el átomo contiguo[17].

En este sentido, si comparamos la longitud en los enlaces S-H en un cluster de  $\text{MoS}_2$  (1.36 Å-1.47 Å)[18,19] con el valor típico de un tiol (1.33 Å) podemos ver que los valores para el sistema catalítico son mayores, por lo que el azufre podría ser más reactivo ante un ácido de Lewis comparado con el azufre de un tiol.

La reacción de tiofenol y un complejo de  $\text{Ni}^{2+}$  da como resultado un polímero amorfo que se utiliza generalmente para reacciones de sustitución tipo Markonikov [20]. Cuando este polímero se temple con amoníaco a  $140^\circ\text{C}$ , se forma una estructura cristalina en la que el níquel está unido a cuatro átomos de azufre en una geometría cuadrada plana [21]. Cada uno de estos átomos de azufre está unido a un grupo fenil y a dos átomos de azufre formando una estructura de cadena con enlaces de puente tipo  $\mu_2$ . Estas cadenas están empacadas en una estructura organizada. Al cambiar las condiciones de reacción se puede pasar de una estructura cíclica a polímeros amorfos (Figura 5.1). La misma estructura laminar polimerica se puede obtener usando un alcanotiol[22]. Usando una amina de alto punto de ebullición, a  $280^\circ\text{C}$  se pueden obtener nanopartículas de sulfuro de níquel[23].

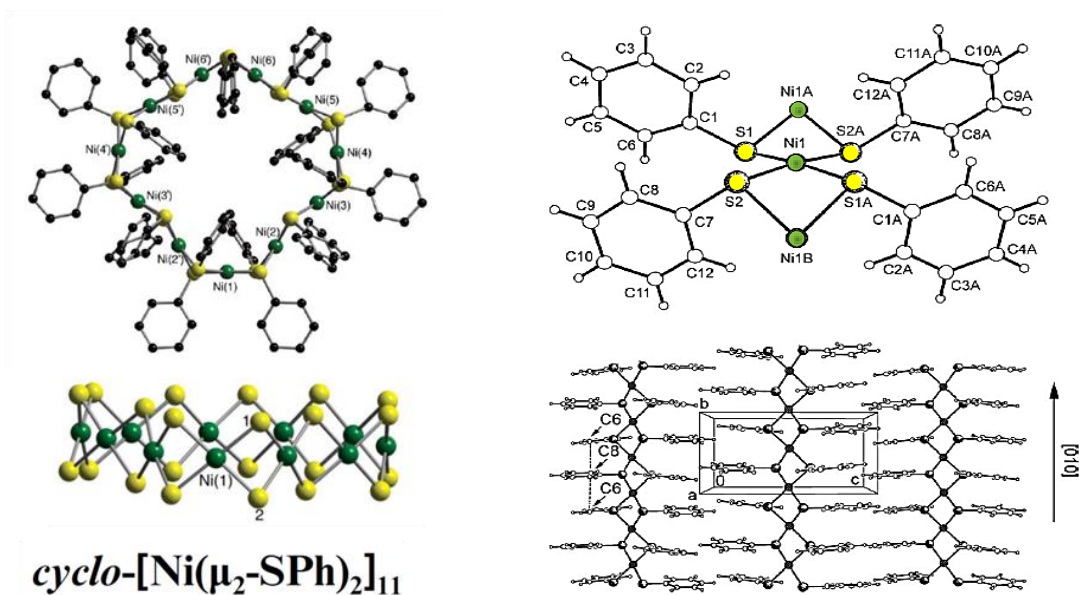


Figura 5.1 Diferentes configuraciones del sistema  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]$  tras la reacción de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  con tiofenol [21,24].

En este trabajo investigamos la reacción entre el acetilacetato de níquel con dodecanotiol en una proporción 1:10 para ver el efecto del solvente y así relacionarlo con la incorporación del promotor en la síntesis del catalizador soportado. La reacción se llevo a cabo a la temperatura de síntesis. Se disolvió una cantidad de acetilacetato de níquel en el solvente y posteriormente se añadió dodecanotiol a la solución.

La reacción entre el tiol y el complejo de níquel se llevó a cabo inmediatamente para todos los solventes. Sin embargo, si se pudieron notar diferencias claras para cada sistema. Con tolueno, la solución verde esmeralda de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  cambió inmediatamente de color, dando un tono rojo purpúreo muy intenso. La caracterización por espectroscopía UV-Vis de la solución confirmó la presencia del cromóforo  $[\text{NiS}_4]$  con estructura cuadrada plana, de acuerdo con lo publicado por Jørgensen [25]. En la figura 5.2 se muestra el espectro UV-Vis de la solución de Niacac en tolueno.

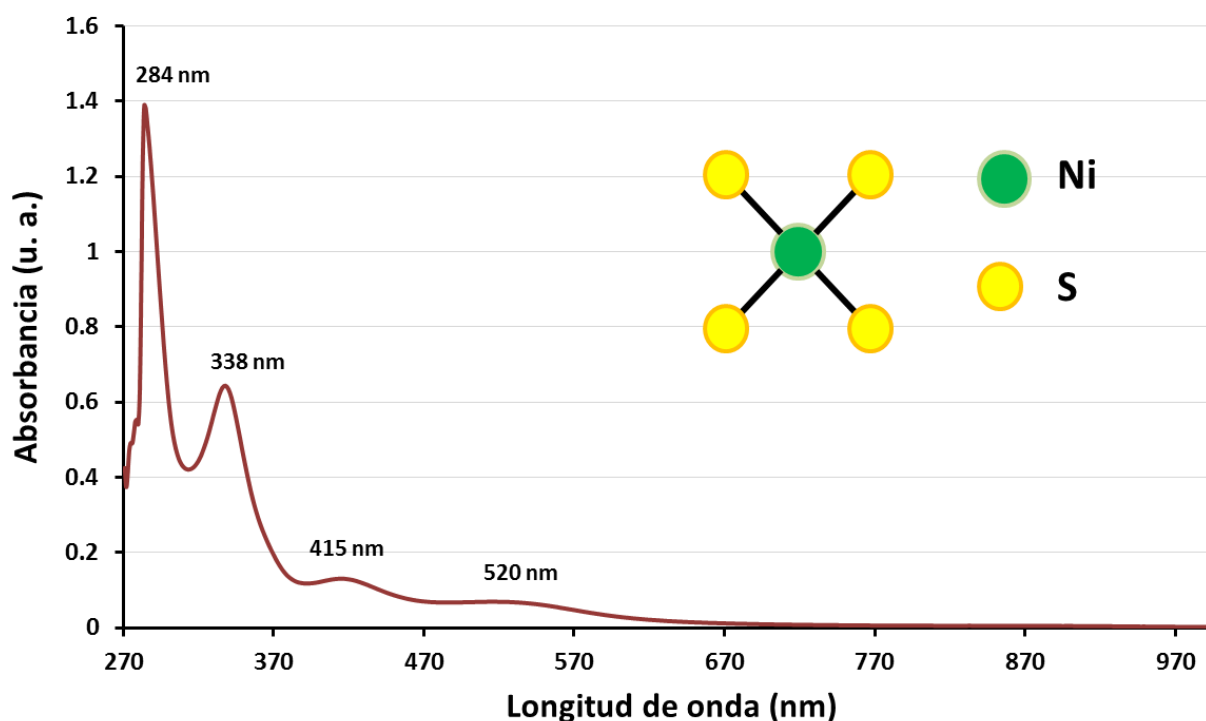


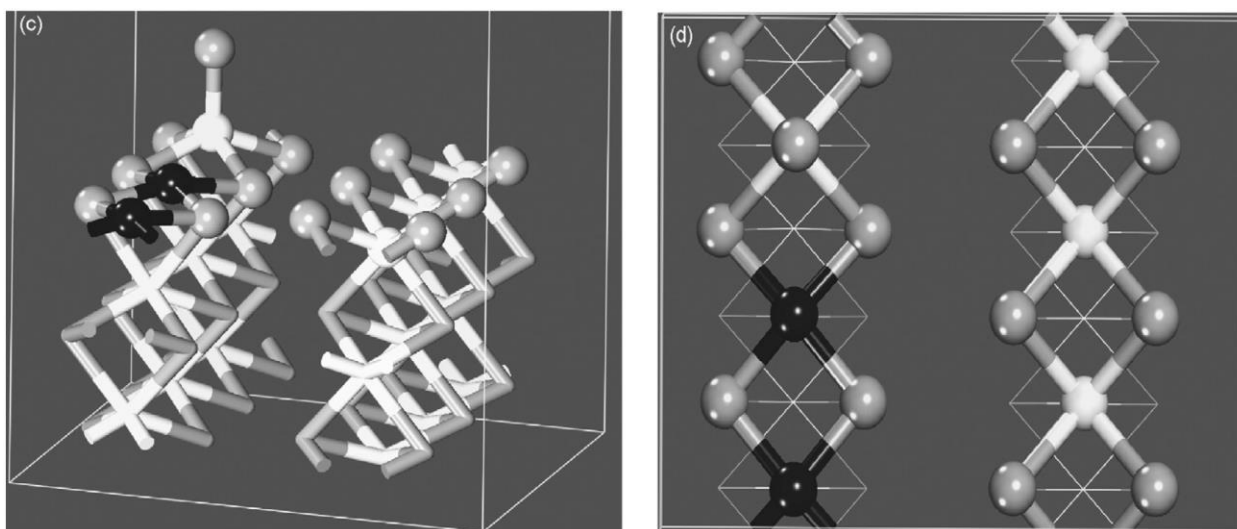
Figura 5.2. espectro de la solución resultante tras la reacción de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  con dodecanotiol donde se muestran las bandas características de la estructura cuadrada plana del  $\text{Ni}^{2+}$  (asignación obtenida de ref. [25])

Por otro lado, la reacción del acetilacetonato de níquel con dodecanotiol en acetona así como en isopropanol, formó inmediatamente un precipitado en forma de polvo fino rojizo.

La reacción de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  con dodecanotiol dio como producto una estructura polimérica con apariencia amorfa color café que llenó todo el recipiente. Después de secar, el sólido se convirtió en un polvo muy fino.

Las reacciones se repitieron en baño maría a  $0^\circ\text{C}$  para tratar de reducir la velocidad de reacción y así poder dar seguimiento de la misma, sin embargo la reacción ocurrió de manera inmediata. La alta velocidad del proceso implica que existe una gran afinidad entre el complejo metálico y los grupos SH.

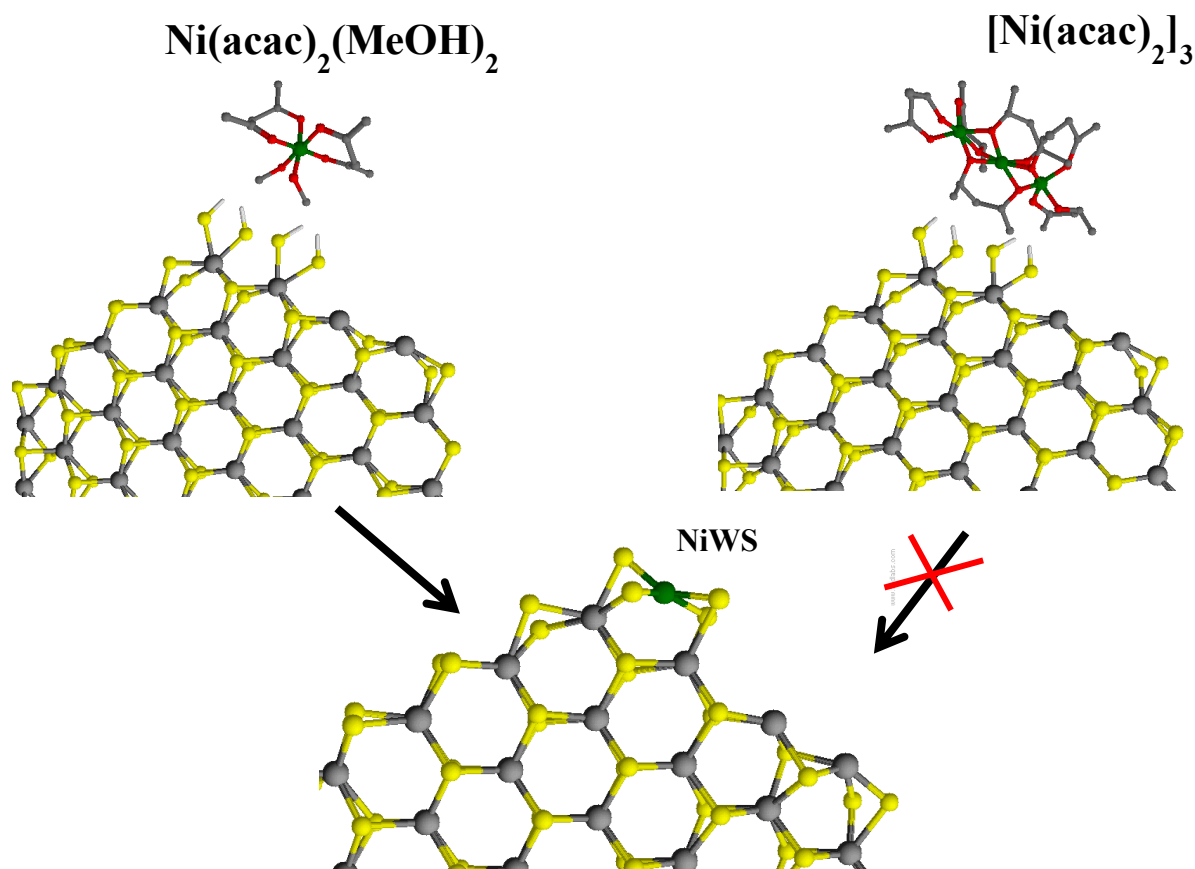
La constante en todos los casos en los que se pone en contacto el acetilacetonato de níquel con un tiol es la reacción inmediata que da como producto un sistema del tipo  $[\text{NiS}_4]$  con configuración plana cuadrada. Si revisamos los estudios más recientes en teoría funcional de densidad (DFT) [26-28], podemos ver que para los catalizadores promovidos de sulfuro de molibdeno, así como los de tungsteno, el metal promotor (Ni o Co) se ubica en los bordes de las laminillas del sulfuro metálico en configuración cuadrada plana como lo muestra la Figura 5.3.



**Figura 5.3. Modelo DFT de los sitios de borde de un catalizador NiMo en donde se aprecia la coordinación cuadrada plana del promotor (negro)[27]**

Para que la promoción de un sitio de borde se lleve a cabo, es necesario entonces contar con cuatro átomos de azufre que reaccionarían con el níquel para formar la estructura cuadrada plana. Siguiendo la línea de pensamiento de este capítulo, es necesario que los átomos de azufre sean grupos SH que puedan reaccionar por conjugación ácido-base con el centro metálico del complejo.

En la Figura 5.4 se muestra una representación hecha con el programa ChemSketch de ACD Labs. El software usa un algoritmo de campo de fuerza para determinar las posiciones atómicas, las distancias y el ángulo entre enlaces. Es importante no confundir éste algoritmo con modelos más rigurosos como el de la teoría del funcional de la densidad (DFT). La aproximación por campo de fuerza es un modelo sencillo que minimiza la energía de enlace sin considerar algunos factores como la generación de dipolos inducidos.





**Figura 5.4. Representación de la interacción entre el acetilacetionato de níquel y los sitios de borde del sulfuro de tungsteno**

En resumen, en la formación de la fase activa están involucrados tres factores:

- La elevada afinidad entre el complejo de níquel y los grupos sulfhidrilo del sulfuro de tungsteno comparada con la afinidad del complejo y los grupos OH del soporte.
- La posible afinidad entre el solvente y la superficie de la alúmina, que puede repercutir en selectividad del complejo hacia sitios de borde.
- La disociación del complejo trimérico en solventes polares, que podría estar asociada con el impedimento estérico de la molécula así como con la energía de enlace entre el metal y los oxígenos adyacentes.

## Referencias

- 
- [1] J.E. House, *Inorganic Chemistry*, 1st ed., Academic Press, pp. 645-667, 2008.
- [2] P.W. Atkins, Shriver & Atkins' *Inorganic Chemistry*, 2010.
- [3] C.K. Jørgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1969.
- [4] P.W. Atkins, Shriver & Atkins' *Inorganic Chemistry*, 2010.
- [5] G.J. Bullen, R. Mason, P. Pauling, *Nature* 189 (1961) 291–292.
- [6] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533–3539.
- [7] S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davies, *Q. Rev. Chem. Soc.* 12 (1958) 265.
- [8] I.A. Ledenev, R. V. Prikhod'ko, I. V. Stolyarova, E.J.M. Hensen, J.A.R. van Veen, M. V. Sychev, V. V. Goncharuk, *Kinet. Catal.* 47 (2006) 451–459.
- [9] J.A.R. Van Veen, M.P.C. De Jong-Versloot, G.M.M. Van Kessel, F.J. Fels, *Thermochim. Acta* 152 (1989) 359–370.
- [10] P. Afanasiev, *J. Catal.* 269 (2010) 269–280.
- [11] B.C. Shi, B.H. Davis, *J. Catal.* 157 (1995) 359–367.
- [12] E.C. DeCanio, V.P. Nero, J.W. Bruno, *J. Catal.* 135 (1992) 444–457.

- [13] M.R. Mostafa, A.M. Youssef, S.M. Hassan, *Mater. Lett.* 12 (1991) 207–213.
- [14] R.G. Greenler, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 2094.
- [15] V. Stuchlý, Z. Vít, *React. Kinet. Catal. Lett.* 33 (1987) 215–218.
- [16] N. Topsoe, *J. Catal.* 139 (1993) 641–651.
- [17] P.G. Jones, A.J. Kirby, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6207–6212.
- [18] A. Anderson, Z. Al-Saigh, W.K. Hall, (1988) 803–809.
- [19] H. Shi, H. Pan, Y.-W. Zhang, B.I. Yakobson, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 205305.
- [20] V.P. Ananikov, N. V. Orlov, I.P. Beletskaya, *Organometallics* 25 (2006) 1970–1977.
- [21] S.S.Y. Chui, K.H. Low, J. Lu, V. a L. Roy, S.L.F. Chan, C.M. Che, *Chem. - An Asian J.* 5 (2010) 2062–2074.
- [22] N.S. John, G.U. Kulkarni, A. Datta, S.K. Pati, F. Komori, G. Kavitha, C. Narayana, M.K. Sanyal, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1868–1870.
- [23] K. Aso, H. Kitaura, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 2987.
- [24] S. a. Ivanov, M. a. Kozee, W. Alex Merrill, S. Agarwal, L.F. Dahl, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2002) 4105–4115.
- [25] C.K. Jørgensen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24 (1962) 1571–1585.
- [26] M. Sun, A.E. Nelson, J. Adjaye, *J. Catal.* 226 (2004) 41–53.
- [27] Y. Aray, J. Rodríguez, A.B. Vidal, S. Coll, *J. Mol. Catal. A Chem.* 271 (2007) 105–116.
- [28] E. Krebs, B. Silvi, P. Raybaud, *Catal. Today* 130 (2008) 160–169.



---

# Capítulo VI

---

## Conclusiones y perspectivas

---



## Conclusiones

---

El objetivo de este trabajo fue entender los parámetros que influyen en la formación de la fase activa para un catalizador NiW soportado, a partir de acetilacetato de níquel. La impregnación se llevó a cabo sobre el sulfuro de tungsteno soportado para mejorar el contacto entre los dos metales involucrados y se eligieron 4 solventes con propiedades muy distintas para entender su influencia en la incorporación del metal promotor.

Por medio de técnicas espectroscópicas UV-Vis e IR pudimos tener evidencia de la influencia del solvente sobre el campo ligando del níquel. De acuerdo con los resultados, a pesar de que la polarizabilidad del núcleo metálico en la molécula no se ve afectada por la presencia del solvente, la diferencia de energía entre los electrones de los orbitales d del Ni nos dio un indicio de que las distancias entre el metal y sus ligandos cambian según el solvente en el orden: metanol < isopropanol < tolueno < acetona.

Más aun, combinando los datos espectroscópicos y los resultados de difracción de rayos X del precursor, fue evidente la disociación de la molécula trimérica en monómeros en los que la coordinación octaédrica del níquel 2+ se completa con aductos del solvente.

Los catalizadores impregnados por el método de reflujo, usando acetilacetato de níquel como precursor, mostraron un incremento de actividad mayor al 100%, comparado con un catalizador con las mismas características preparado por el método de humedad incipiente a partir de nitrato de níquel.

De acuerdo con los resultados de XPS, después del proceso de impregnación, una parte del níquel se encontraba formando una fase cuadrada plana con átomos de azufre con energía de enlace similar a la fase activa NiWS. La cantidad de níquel formando dicha fase después de la impregnación en el sistema de reflujo usando metanol fue 49% comparado con el 35% que se observó en las mismas condiciones usando tolueno. Este resultado es sobresaliente, pues confirmó que existe una reacción química en el proceso de impregnación entre el acetilacetato de níquel y la fase sulfuro.

Tras la sulfuración de los catalizadores impregnados con el promotor, la porción de níquel que formaba la fase NiWS fue muy diferente según el

solvente. En el caso del catalizador preparado con tolueno, solamente el 37% del Ni impregnado estaba formando la fase activa, el resto se encontró como  $\text{NiS}_x$ . Con metanol no se detectó una fase distinta a la fase activa, es decir, el 100% del níquel añadido estaba formando la fase NiWS. Dado que la cantidad de Ni que contenía cada catalizador fue distinta, se podría pensar que esta diferencia era debido a una saturación de los sitios con los que el precursor reaccionaba para formar la fase activa. Sin embargo la cantidad de níquel impregnada en el catalizador preparado con metanol no correspondió con la cantidad de níquel formando la fase activa del catalizador preparado con tolueno. Más aun, la cantidad de níquel formando la fase NiWS en un catalizador preparado con tolueno, usando la mitad de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en solución, fue muy cercana a 37%. Esto implica que el solvente tiene influencia en la selectividad de la molécula hacia la formación de los sitios activos.

Si tomamos en cuenta que la velocidad de reacción específica para el catalizador NiW-t representa el 40% de la actividad específica del catalizador preparado con metanol y que la cantidad de Ni formando la fase NiWS, vista por XPS, fue de 37%, podemos suponer que la diferencia en la actividad de estos materiales está dada únicamente por la fracción de Ni que está formando la fase NiWS.

Los resultados de este trabajo confirman que el solvente tiene un efecto importante en la formación de la fase que es activa en la reacción de hidrodesulfuración. Específicamente, en la selectividad del acetilacetonato de níquel hacia la formación de dicha fase.

## Perspectivas

---

De acuerdo con los resultados de esta tesis, es posible mejorar la actividad en hidrodesulfuración profunda al modificar los parámetros de síntesis de los sistemas que ya se usan industrialmente como el NiW soportado en alúmina. En este trabajo se abordaron algunos detalles de la síntesis dichos materiales preparados a partir de acetilacetato de níquel, sin embargo al ser una propuesta nueva, existen muchas variables que no se exploraron que pueden tener efectos importantes en la formación de fases más activas y selectivas.

Entre las principales variables que sería interesante explorar, se encuentra la relación entre los sitios de borde y la cantidad de Ni impregnada usando metanol. Esto se podría lograr modificando la dispersión del sulfuro de tungsteno, ya sea al variar la carga o modificando la interacción del mismo con el soporte.

También sería interesante evaluar el comportamiento del complejo en sistemas de solventes mixtos. Lo anterior con la finalidad de explotar diferentes propiedades de solventes e.g. el alto punto de ebullición del tolueno con las propiedades disociativas del metanol; o la solubilidad del complejo en alcoholes con la disponibilidad del agua a nivel industrial.

Los resultados de esta investigación pueden ser extrapolados fácilmente a otros sistemas. Dada la rapidez con la que nuevos precursores son investigados, es difícil detenerse a evaluar parámetros que parecerían fútiles como el solvente elegido.