

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**

**MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



**ESTUDIO DE SULFUROS DE MOLIBDENO CATALIZADORES PRODUCIDOS  
POR DESCOMPOSICIÓN *IN SITU* Y *EX SITU* DE TIOMOLIBDATOS DE  
TETRAALQUILAMONIO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**RAÚL ROMERO RIVERA**

**TIJUANA, BAJA CALIFORNIA**

**SEPTIEMBRE, 2008**

**Universidad Autónoma de Baja California**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**  
**COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

FOLIO No. 001

Tijuana, B.C., a 11 de agosto de 2008

**C. RAÚL ROMERO RIVERA**  
**Pasante de: Doctor en Ciencias**  
**Presente**

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la  
 Opción TESIS

Es propuesto, por el C. Dres. Juan Cruz Reyes y Sergio Fuentes Moyado  
 quien será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al  
 tema ESTUDIO DE SULFUROS DE MOLIBDENO CATALIZADORES PRODUCIDOS  
POR DESCOMPOSICIÓN IN SITU Y EX SITU DE TIOMOLIBDATOS DE  
TETRAALQUILAMONIO

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- MATERIALES Y MÉTODOS
- III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- IV.- CONCLUSIONES
- V.- RECOMENDACIONES
- VI.- LITERATURA CITADA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
 DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS  
 QUÍMICAS E INGENIERÍA

*Sergio Fuentes Moyado*

Dr. Sergio Fuentes Moyado

Asesor

*Rubén Guillermo Sepúlveda Marques*

MC. Rubén Guillermo Sepúlveda Marques

Sub-Director Secretario

*Juan Cruz Reyes*

Dr. Juan Cruz Reyes

Asesor

*Eduardo Raymundo de la Trinidad Reyes Rodríguez*

MC. Eduardo Raymundo de la Trinidad Reyes Rodríguez

Director

## AGRADECIMIENTOS

**A mi esposa y a mis hijos que en todo momento están en mi mente, ustedes son el motor y razón de mi vida, los quiero mucho.**

**Al Dr. Juan Cruz Reyes mi más sincero agradecimiento por darme todo el apoyo para la realización de este trabajo, por brindarme su amistad y por permitirme realizar este sueño dorado.**

**Al Dr. Sergio Fuentes Moyado por todas sus ideas y valiosas aportaciones en el desarrollo de esta investigación.**

**Al Dr. Mario Del Valle Granados por su paciencia, por el tiempo dedicado y por sus inteligentes observaciones en la realización de este trabajo.**

**Al Dr. Gabriel Alonso Nuñez por su ayuda incondicional y por sus grandes y valiosas contribuciones que permitieron consumir este proyecto.**

**Al Dr. Ratnasamy Somanathan por brindarme siempre su confianza y su amistad.**

**A la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería que en todos estos años ha sido para mi como un segundo hogar.**

**A la Universidad Autónoma de Baja California por apoyarme siempre en mi desarrollo personal y profesional.**

**A mis amigos que en todo momento me hicieron sentir su apoyo y su confianza.**

## RECONOCIMIENTOS

**Al Dr. Miguel Avalos Borja, por su gran apoyo en la difracción de rayos X.**

**Al M. En C. Eric Flores Aquino por su apoyo técnico en la determinación de áreas superficiales.**

**A la M. en C. Eloisa Aparicio Ceja por su gran ayuda en la determinación de los difractogramas de rayos X.**

**Al Ing. Carlos Ornelas y el Dr. Francisco Paraguay por su valiosísimo apoyo analítico en la caracterización de materiales.**

**A la futura QFB. Andrea Gisela Camacho Hernández por su invaluable apoyo en el Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería**

**Al CONACYT por los apoyos No. 53087 y No. 55490 y por apoyar el proyecto 58280-Y**

## CONTENIDO

	<u>Página</u>
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 El proceso de hidrodesulfuración.	1
1.2 Compuestos organoazufrados en el petróleo.	5
1.3 El efecto del promotor.	7
1.4 El modelo “arista-borde”.	10
1.5 La HDS de DBT de acuerdo con el modelo de “arista-borde”.	11
1.6 Catalizadores no soportados.	13
1.7 Síntesis de tiometalatos de tetraalquilamonio.	15
<b>II. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>20</b>
2.1 Síntesis de precursores de sulfuro de molibdeno.	20
2.1.1 Síntesis del precursor MSP1(ATTM).	20
2.1.2 Síntesis del precursor MSP2.	20
2.1.3 Síntesis de los precursores MSP3-MSP6.	21
2.1.4 Síntesis de los tiomolibdatos LTAT, MTAT y CTAT.	21
2.2 Síntesis de los precursores bimetálicos CoMo.	22
2.2.1 Síntesis del precursor Co-ATTM.	22
2.2.2 Síntesis del precursor Co-LTAT.	22
2.2.3 Síntesis de los precursores Co-MTAT y Co-CTAT.	23
2.3 Síntesis <i>ex situ</i> de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> , MSC1-MSC6.	23
2.4 Síntesis <i>in situ</i> de catalizadores de MoS <sub>2</sub> no promovidos y promovidos (bimetálicos) en la HDS de DBT.	24
2.5 Caracterización de los precursores de MoS <sub>2</sub> .	25
2.5.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	25
2.5.2 Resonancia magnética nuclear de hidrógeno(RMN- <sup>1</sup> H).	25

## CONTENIDO ( continuación )

	<u>Página</u>
<b>2.6 Caracterización de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> sintetizados.</b>	<b>25</b>
<b>2.6.1 Difracción de rayos X (XRD).</b>	<b>25</b>
<b>2.6.2 Área superficial específica.</b>	<b>26</b>
<b>2.6.3 Distribución del tamaño de poro.</b>	<b>26</b>
<b>2.6.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y             análisis elemental (EDX).</b>	<b>26</b>
<b>2.6.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).</b>	<b>27</b>
<b>2.6.6 Actividad catalítica en la hidrogenación de ciclohexeno.</b>	<b>27</b>
<b>2.6.7 Actividad catalítica en la HDS de DBT.</b>	<b>28</b>
<b>2.6.8 Cromatografía de gases en la hidrogenación de ciclohexeno.</b>	<b>28</b>
<b>2.6.9 Cromatografía de gases en la HDS de DBT.</b>	<b>29</b>
<b>2.7.0 Cromatografía de gases/espectrometría de masas (CG/EM) en la             HDS de DBT</b>	<b>29</b>
<b>2.7.1 Selectividad en la HDS de DBT.</b>	<b>30</b>
 <b>III. RESULTADOS Y DISCUSION</b>	 <b>31</b>
<b>3.1 Espectroscopía de infrarrojo de los precursores MSP1-MSP6.</b>	<b>31</b>
<b>3.2 Difractogramas de rayos X de los catalizadores MSC1-MSC6.</b>	<b>32</b>
<b>3.3 Análisis elemental por EDX de los catalizadores MSC1-MSC6.</b>	<b>35</b>
<b>3.4 Áreas superficiales y distribuciones del tamaño de poro e isothermas de             adsorción de los catalizadores MSC1-MSC6.</b>	<b>36</b>
<b>3.5 SEM y TEM de los catalizadores MSC1-MSC6.</b>	<b>40</b>
<b>3.6 Actividad catalítica de los catalizadores MSC1-MSC6 en la hidrogenación             de ciclohexeno.</b>	<b>40</b>
<b>3.7 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de LTAT.</b>	<b>46</b>
<b>3.8 Espectro de RMN<sup>1</sup>H - de MTAT.</b>	<b>49</b>
<b>3.9 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de CTAT.</b>	<b>51</b>

## CONTENIDO ( continuación )

	<u>Página</u>
3.1.0 Difractogramas de rayos X de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT.	53
3.1.1 Análisis elemental por EDX de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT.	55
3.1.2 Áreas superficiales y volúmenes de poro de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT.	57
3.1.3 SEM de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT.	63
3.1.4 Actividad catalítica y selectividad de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT.	66
3.1.5 Caracterización de productos en la HDS de DBT por CG/EM.	75
IV. CONCLUSIONES	81
RECOMENDACIONES	85
LITERATURA CITADA	86
ANEXOS	92

**LISTA DE FIGURAS**

<b><u>Figura</u></b>		<b><u>Página</u></b>
<b>1</b>	Rutas de la hidrodesulfuración de DBT.	<b>3</b>
<b>2</b>	Rutas de reacción de la HDS de DBT involucrando un intermediario de dihidrodibenzotiofeno.	<b>4</b>
<b>3</b>	Compuestos organoazufrados del petróleo.	<b>5</b>
<b>4</b>	Representación esquemática del impedimento estérico en las moléculas de DBT y 4,6-DMDBT.	<b>6</b>
<b>5</b>	Modelo de esferas de la estructura Co-Mo-S hexagonalmente truncada.	<b>7</b>
<b>6</b>	Imágenes de STM de un nanoaglomerado de Co-Mo-S y un nanoaglomerado triangular de MoS <sub>2</sub> .	<b>9</b>
<b>7</b>	El modelo “arista-borde” para MoS <sub>2</sub> .	<b>10</b>
<b>8</b>	Conformación de baja energía del DBT en coordinación $\eta^1$ con el MoS <sub>2</sub> , pobre en azufre: a) coordinación en arista; b) coordinación en el borde	<b>12</b>
<b>9</b>	Conformación de baja energía del DBT en coordinación $\eta^6$ con el MoS <sub>2</sub> , pobre en azufre: a) coordinación en arista; b) coordinación en el borde.	<b>12</b>
<b>10</b>	Espectroscopía de infrarrojo de los precursores MSP1-MSP6 en la región 465-485 cm <sup>-1</sup> .	<b>32</b>

**LISTA DE FIGURAS (continuación)**

<b><u>Figura</u></b>	<b><u>Página</u></b>
<b>11</b> Patrón de difracción de rayos X de MoS <sub>2</sub> -2H.	<b>34</b>
<b>12</b> Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> , MSC1-MSC6.	<b>34</b>
<b>13</b> Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> preparados <i>ex situ</i> , MSC1-MSC6.	<b>38</b>
<b>14</b> Distribuciones de tamaño de poro BJH de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> preparados <i>ex situ</i> , MSC1-MSC6.	<b>39</b>
<b>15</b> Micrografías de SEM de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> preparados <i>ex situ</i> : a) MSC1, b) MSC2, c) MSC3, d) MSC4; e) MSC5, y f) MSC6.	<b>41</b>
<b>16</b> Micrografías de TEM de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> a) MSC1 y b) MSC6.	<b>42</b>
<b>17</b> Gráfica de avance de reacción en la hidrogenación de ciclohexeno para la serie de catalizadores MSC1-MSC6.	<b>44</b>
<b>18</b> Gráfica de velocidades iniciales de hidrogenación para la serie de catalizadores MSC1-MSC6.	<b>45</b>
<b>19</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de LTAT.	<b>48</b>
<b>20</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de MTAT.	<b>50</b>
<b>21</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de CTAT.	<b>52</b>
<b>22</b> Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> no promovidos obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT: a) MS-H; b) MS-C12; c) MS-C14 y d) MS-C16.	<b>54</b>

**LISTA DE FIGURAS (continuación )**

<b><u>Figura</u></b>		<b><u>Página</u></b>
<b>23</b>	Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> promovidos con Co obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT: a) CoMS-H; b) CoMS-C12; c) CoMS-C14 y d) CoMS-C16.	<b>55</b>
<b>24</b>	Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT: a) MS-H, b) MS-C12, c) MS-C14 y d) MS-C16.	<b>60</b>
<b>25</b>	Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> promovidos obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT: a) CoMS-H, b) CoMS-C12, c) CoMS-C14 y d) CoMS-C16.	<b>61</b>
<b>26</b>	Distribuciones de tamaño de poro BJH de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> no promovidos obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT: a) MS-H, b) MS-C12, c) MS-C14 y d) MS-C16.	<b>62</b>
<b>27</b>	Distribuciones de tamaño de poro BJH de los catalizadores promovidos de MoS <sub>2</sub> obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT: a) CoMS-H, b) CoMS-C12, c) CoMS-C14, y d) CoMS-C16.	<b>62</b>
<b>28</b>	Micrografías de SEM de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> no promovidos, obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT: a) MS-H; b) MS-C12; c) MS-C14 y d) MS-C16.	<b>64</b>

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<b><u>Figura</u></b>		<b><u>Página</u></b>
<b>29</b>	Micrografías de SEM de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> promovidos, obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT: a) CoMS-H; b) CoMS-C12; c) CoMS-C14 y d) CoMS-C16.	<b>65</b>
<b>30</b>	Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-H, producido por descomposición <i>in situ</i> de ATTM.	<b>71</b>
<b>31</b>	Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-C12, producido por descomposición <i>in-situ</i> de LTAT.	<b>71</b>
<b>32</b>	Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-C14 producido por descomposición <i>in-situ</i> de MTAT.	<b>72</b>
<b>33</b>	Gráfica de avance de reacción en la HDS de DBT con el catalizador MS-C16 producido por descomposición <i>in-situ</i> de CTAT.	<b>72</b>
<b>34</b>	Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador CoMS-H producido por descomposición <i>in situ</i> de CoATTM.	<b>73</b>
<b>35</b>	Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador CoMS-C12 producido por descomposición <i>in-situ</i> de CoLTAT	<b>73</b>
<b>36</b>	Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador CoMS-C14 producido por descomposición <i>in-situ</i> de CoMTAT.	<b>74</b>
<b>37</b>	Gráfica de avance de reacción en la HDS de DBT con el catalizador CoMS-C16 producido por descomposición <i>in-situ</i> de CoCTAT.	<b>74</b>

**LISTA DE FIGURAS (continuación )**

<b><u>Figura</u></b>		<b><u>Página</u></b>
<b>38</b>	Cromatograma (TIC, su sigla en inglés) de los productos de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-C16, la abundancia total de los iones se grafica respecto al tiempo de retención.	<b>77</b>
<b>39</b>	Esquema de reacción de la hidrogenación de ciclohexeno.	<b>79</b>
<b>40</b>	Formación de DCH y CHCPM a través del intermediario común 1-ciclohexil-1-ciclohexeno (CHCHE) en la HDS de DBT con los catalizadores de la serie MS-R y CoMS-R.	<b>79</b>
<b>41</b>	Esquema de reacción de la HDS de DBT usando las series de catalizadores de sulfuro de molibdeno MS-R y CoMS-R.	<b>80</b>

## LISTA DE TABLAS

<b><u>Tabla</u></b>		<b><u>Página</u></b>
<b>I</b>	Algunos tiometalatos de tetraalquiamonio reportados en la literatura.	<b>16</b>
<b>II</b>	Área superficial específica, volumen total de poro y relaciones atómicas determinadas por EDX para los catalizadores preparados de MoS <sub>2</sub> .	<b>35</b>
<b>III</b>	Datos cinéticos para los catalizadores de MoS <sub>2</sub> MSC1-MSC6.	<b>45</b>
<b>IV</b>	Datos de RMN- <sup>1</sup> H para el compuesto LTAT.	<b>47</b>
<b>V</b>	Datos de RMN- <sup>1</sup> H para el compuesto MTAT.	<b>49</b>
<b>VI</b>	Datos de RMN- <sup>1</sup> H para el compuesto CTAT.	<b>51</b>
<b>VII</b>	Área superficial, volumen total de poro y relaciones atómicas determinadas por EDX para los catalizadores de MoS <sub>2</sub> no promovidos.	<b>56</b>
<b>VIII</b>	Área superficial específica, volumen total de poro y relaciones atómicas determinadas por EDX para los catalizadores de MoS <sub>2</sub> promovidos.	<b>59</b>
<b>IX</b>	Conversión de DBT, constantes de velocidad específica y selectividad de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> no promovidos obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT.	<b>69</b>
<b>X</b>	Conversión de DBT, constantes de velocidad específica y selectividad de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> promovidos obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT.	<b>69</b>
<b>XI</b>	Composición de productos en la HDS de DBT con los catalizadores de la serie MS-R.	<b>70</b>

**LISTA DE TABLAS (Continuación)**

<b><u>Tabla</u></b>		<b><u>Página</u></b>
<b>XII</b>	Composición de productos en la HDS de DBT con los catalizadores de la serie CoMS-R.	<b>70</b>
<b>XIII</b>	Compuestos identificados por CG-EM en la HDS de DBT usando CTAT como precursor.	<b>78</b>

**ANEXOS**

	<b><u>Página</u></b>
<b>Anexo 1</b> Difractograma de rayos X, Tabla de valores de $2\theta$ y distancias interplanares del catalizador MSC1.	<b>92</b>
<b>Anexo 2</b> Difractograma de rayos X, Tabla de valores de $2\theta$ y distancias interplanares del catalizador MSC2.	<b>93</b>
<b>Anexo 3.</b> Difractograma de rayos X y Tabla de valores de $2\theta$ y distancias interplanares del catalizador MSC3.	<b>94</b>
<b>Anexo 4.</b> Difractograma de rayos X y Tabla de valores de $2\theta$ y distancias interplanares del catalizador MSC4.	<b>95</b>
<b>Anexo 5.</b> Difractograma de rayos X y Tabla de valores de $2\theta$ y distancias interplanares del catalizador MSC5.	<b>96</b>
<b>Anexo 6.</b> Difractograma de rayos X y Tabla de valores de $2\theta$ y distancias interplanares del catalizador MSC6.	<b>97</b>
<b>Anexo 7.</b> Comparación de los espectros de masas obtenidos experimentalmente	<b>98</b>

(\*) con los del archivo de espectros NIST (\*\*) en el análisis por CG/EM

de los productos de HDS de DBT, con el catalizador MS-C16 .

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>ABREVIATURA</b>	<b>SIGNIFICADO</b>
<b>ATTM</b>	<b>Tiomolibdato de amonio</b>
<b>HDS</b>	<b>Hidrodesulfuración</b>
<b>HDN</b>	<b>Hidrodesnitrogenación</b>
<b>DBT</b>	<b>Dibenzotiofeno</b>
<b>PCH</b>	<b>Fenilciclohexano</b>
<b>BP</b>	<b>Bifenilo</b>
<b>THDBT</b>	<b>Tetrahidrodibenzotiofeno</b>
<b>DCH</b>	<b>Diciclohexil</b>
<b>CHCPM</b>	<b>Ciclopentilmetil ciclohexano</b>
<b>CH</b>	<b>Ciclohexano</b>
<b>CHE</b>	<b>Ciclohexeno</b>
<b>CHCHE</b>	<b>Ciclohexilciclohexeno</b>
<b>MCPE</b>	<b>Metilciclopenteno</b>
<b>MCP</b>	<b>Metilciclopentano</b>
<b>LTAB</b>	<b>Bromuro de lauriltrimetilamonio</b>
<b>MTAB</b>	<b>Bromuro de miristiltrimetilamonio</b>
<b>CTAC</b>	<b>Cloruro de cetiltrimetilamonio</b>
<b>LTAT</b>	<b>Tiomolibdato de lauriltrimetilamonio</b>
<b>MTAT</b>	<b>Tiomolibdato de lauriltrimetilamonio</b>
<b>CTAT</b>	<b>Tiomolibdato de lauriltrimetilamonio</b>
<b>RMN-<sup>1</sup>H</b>	<b>Resonancia magnética nuclear de hidrógeno</b>
<b>SEM</b>	<b>Microscopía electrónica de barrido</b>
<b>TEM</b>	<b>Microscopía electrónica de transmisión</b>
<b>XRD</b>	<b>Difracción de rayos X</b>
<b>EDX</b>	<b>Energía dispersiva de rayos X</b>
<b>HATR-IR</b>	<b>Reflectancia horizontal atenuada total.</b>

<b>psi</b>	<b>Libras por pulgada cuadrada</b>
<b>mL</b>	<b>Mililitros</b>
<b>g</b>	<b>Gramos</b>
<b>min</b>	<b>Minutos</b>
<b>h</b>	<b>Horas</b>
<b>rpm</b>	<b>Revoluciones por minuto</b>
<b>MoS<sub>2</sub></b>	<b>Disulfuro de molibdeno</b>
<b>Co</b>	<b>Cobalto</b>
<b>HYD</b>	<b>Ruta de hidrogenación</b>
<b>DDS</b>	<b>Ruta de desulfuración directa</b>
<b>Hz</b>	<b>Hertz</b>
<b>Fig</b>	<b>Figura</b>
<b>cm<sup>-1</sup></b>	<b>Números de onda</b>
<b>NAF</b>	<b>Naftaleno</b>
<b>THN</b>	<b>Tetrahidronaftaleno</b>
<b>J</b>	<b>Constante de acoplamiento</b>
<b>δ</b>	<b>Desplazamiento químico en ppm</b>
<b>ppm</b>	<b>Partes por millón</b>

## I. INTRODUCCIÓN

### 1.1 El proceso de hidrodesulfuración.

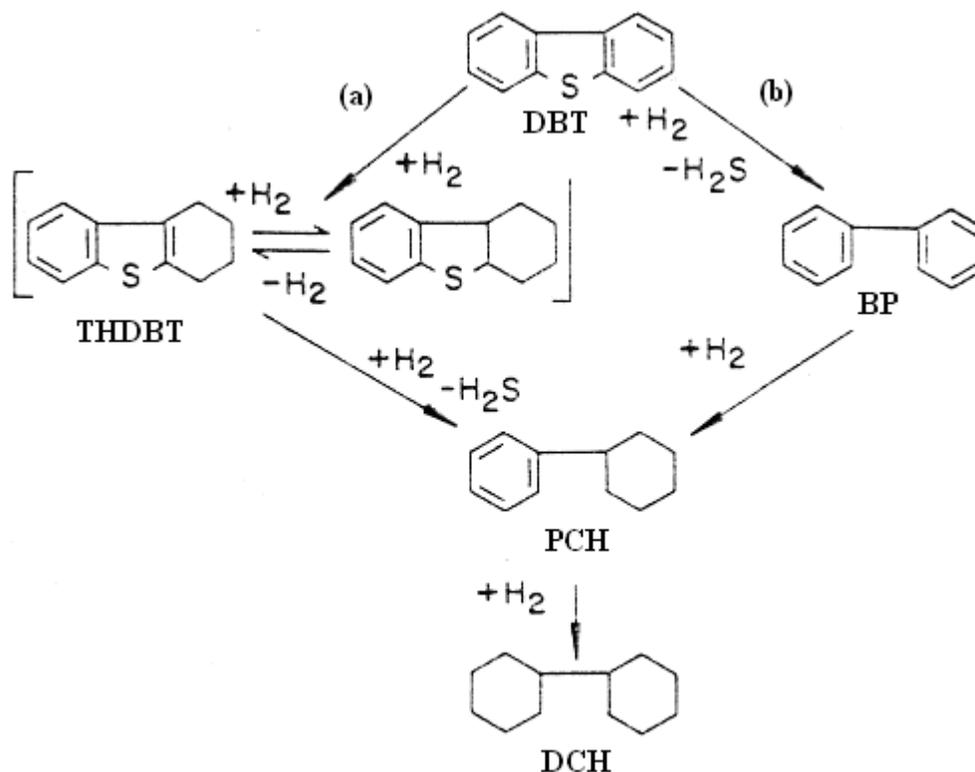
El hidrotratamiento comprende una variedad de procesos siendo la hidrodesulfuración (HDS) uno de los más importantes. La remoción del azufre de la alimentación del reactor es una de las primeras etapas del refinamiento del petróleo<sup>1</sup>. La alimentación está constituida por mezclas complejas de parafinas, naftenos e hidrocarburos aromáticos, que también contienen compuestos organometálicos de níquel y vanadio, así como compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados. Debido a nuevas legislaciones ambientales que exigen una reducción de la cantidad de azufre en los productos derivados del petróleo, la atención a este campo ha aumentado notoriamente. Actualmente las especificaciones de combustibles en EE UU, Japón y Europa Occidental limitan el contenido de azufre en diesel a  $< 100$  ppm. En el mismo contexto, a partir del primero de enero del 2005, se introduce un nuevo límite en el contenido de azufre entre 30-50 ppm para la gasolina y el diesel vendidos en la Comunidad Europea y EEUU<sup>2,3</sup>. Japón y muchos otros países planean fijar un límite del azufre de 10 ppm en el 2009<sup>4</sup>. Este reto sólo se logrará con una nueva generación de catalizadores que sean más activos que los actuales. En la actualidad los límites ambientales son más estrictos y los altos niveles de azufre en la alimentación hacen que la remoción del azufre sea una tarea exigente. Para optimizar los procesos industriales a gran escala, por ejemplo la desulfuración, deben considerarse aspectos tanto económicos como ambientales.

En el proceso de hidrodesulfuración (HDS) del petróleo crudo, el azufre se remueve de compuestos orgánicos tales como el tiofeno, dibenzotiofeno (DBT) y dimetil-dibenzotiofeno (DMDBT). El proceso de hidrodesulfuración consiste en el tratamiento con hidrógeno de las fracciones del petróleo que contienen moléculas con azufre, aplicando temperaturas y presiones elevadas, en la presencia de catalizadores de sulfuros de metales de transición <sup>5</sup>.



El DBT es uno de los compuestos organoazufrados poco reactivos presentes en las fracciones de alto punto de ebullición de los combustibles fósiles. Se encuentra comercialmente disponible y por ello es un compuesto modelo usado en la caracterización de la química de los compuestos heterocíclicos con azufre. Gates y col.<sup>6</sup> proponen que la HDS de DBT procede por dos rutas paralelas e independientes (véase la Fig. 1) :

La ruta de **desulfuración directa (DDS)**, su sigla en inglés) en la que se forma bifenilo (**BP**, su sigla en inglés) y el camino de la **hidrogenación (HYD)**, su sigla en inglés) en la que se produce fenilciclohexano (**PCH**, su sigla en inglés) a través del compuesto intermediario tetrahidrodibenzotiofeno (**THDBT**, su sigla en inglés). A su vez el PCH puede hidrogenarse para producir dicitclohexilo (**DCH**, su sigla en inglés)



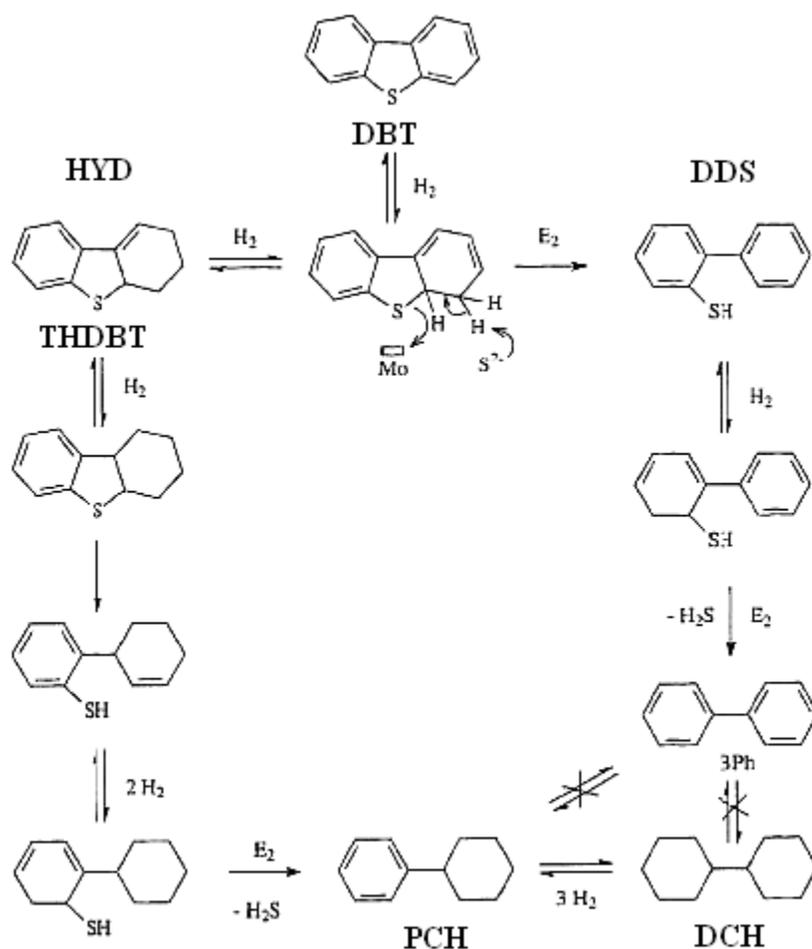
**Fig. 1.** Rutas de la hidrodesulfuración de DBT: a) Hidrogenación, **HYD** y b) Desulfuración directa, **DDS**. (Tomada de Kabe y col.<sup>7</sup>)

Varios autores<sup>8-11</sup> proponen que ambos caminos tienen un intermediario común de dihidrodibenzotiofeno (véase la Fig. 2) y que este intermediario puede transformarse de dos maneras:

Al tetrahydro y al hexahydrodibenzotiofeno por hidrogenación y ruptura posterior del enlace C-S, produciendo eventualmente ciclohexilbenceno (camino de la hidrogenación, HYD).

Por ruptura del enlace C-S como primera etapa, seguida de la hidrogenación parcial del anillo bencénico que porta al grupo S-H, formándose un segundo intermediario

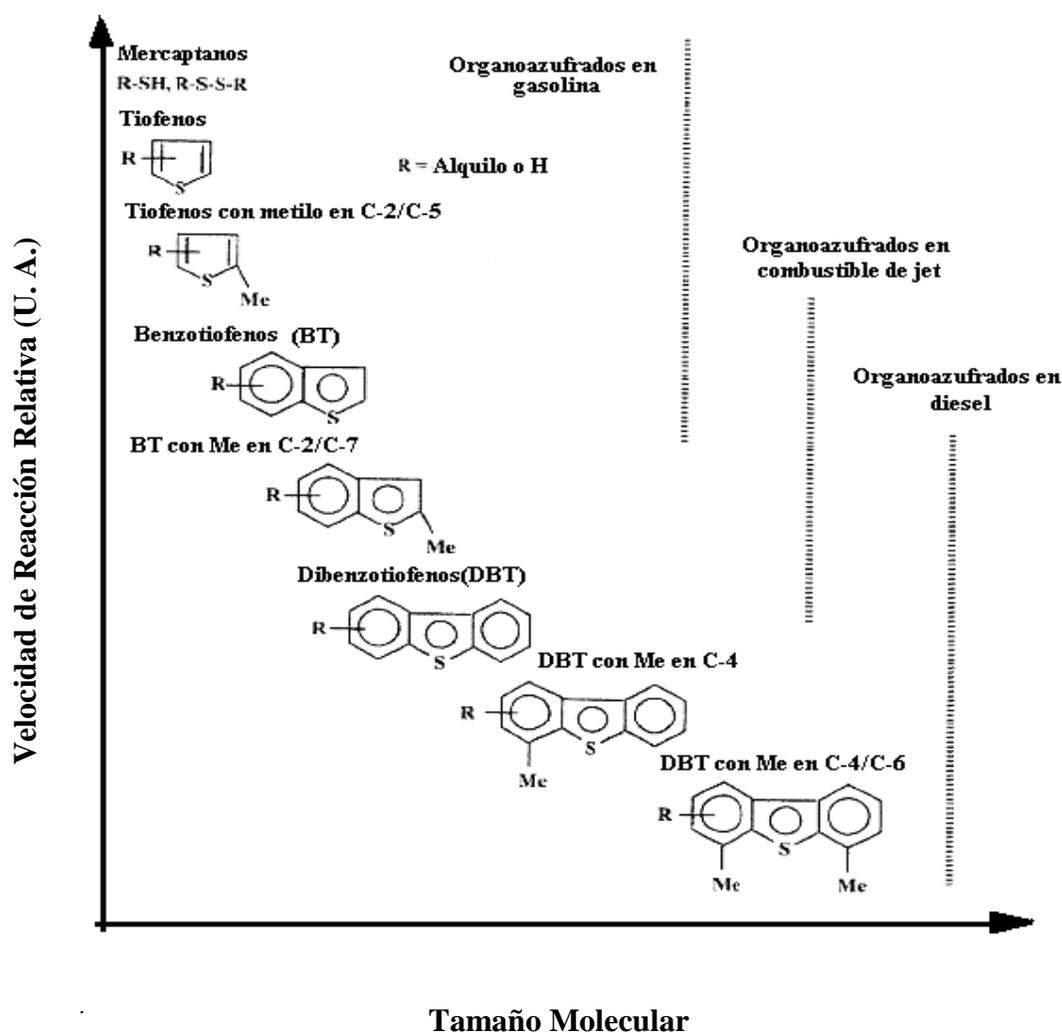
dihidrogenado, el cual posteriormente produce bifenilo por ruptura del enlace C-S y rearomatización (camino de la DDS). Este proceso<sup>11</sup> involucra una serie de adiciones de protón e hidruro, asumiéndose la disociación heterolítica del hidrógeno<sup>12</sup> y rupturas de enlaces C-S a través de mecanismos de eliminación<sup>13</sup>.



**Fig. 2.** Rutas de reacción de la HDS de DBT que involucran un intermediario de dihidrodibenzotiofeno. ( Tomada de Perot y col.<sup>14</sup> )

## 1.2 Compuestos organoazufrados en el petróleo.

Los compuestos azufrados que se encuentran en el petróleo y en los aceites sintéticos, generalmente se clasifican como heterocíclicos y no-heterocíclicos. De estos últimos forman parte los tioles, los sulfuros y los disulfuros. Los heterocíclicos están compuestos principalmente de tiofenos, con uno o varios anillos y con sustituyentes alquílicos. Algunos ejemplos de compuestos organoazufrados que se encuentran en el petróleo crudo se muestran en la Fig.3.



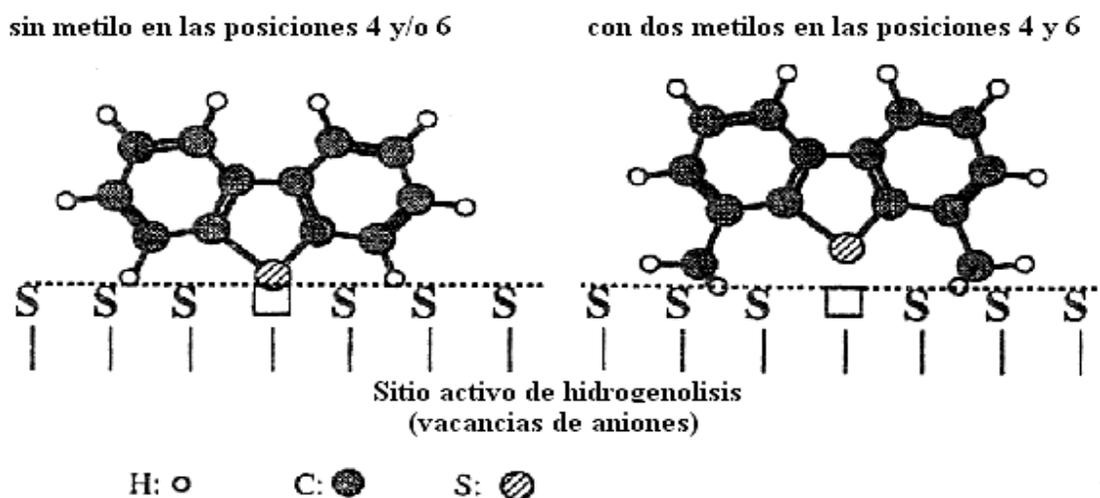
**Fig.3.** Compuestos organoazufrados del petróleo.

(Tomada y modificada de Quian y col.<sup>3</sup>).

Existen varios compuestos que bajo condiciones de HDS es muy difícil removerles el átomo de azufre del heterociclo<sup>3</sup>. Las investigaciones de Lamure-Meille y col.<sup>15</sup> y de Shafi y Hutchings<sup>16</sup> generan varias conclusiones importantes:

El orden de reactividad generalmente aceptado es 2,8-DMDBT > DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT<sup>17,18</sup> considerándose que la razón de esto es el impedimento estérico ( véase Fig.4) y los efectos electrónicos de los sustituyentes ubicados en ciertas posiciones. Se encuentra que la hidrogenación del anillo aromático, previa a la remoción del S disminuye el impedimento estérico y de esa forma se facilita la reacción de HDS<sup>19</sup>. La ruta de hidrogenación se ve favorecida en el caso de dibenzotiofenos estéricamente impedidos y esta preferencia crece conforme aumenta el tamaño de los sustituyentes en posiciones 4, ó 4,6<sup>20</sup>.

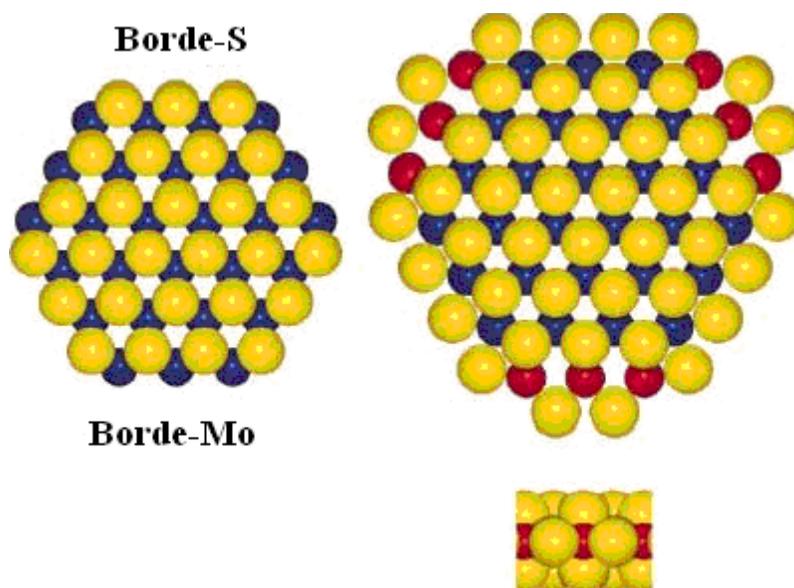
#### INTERMEDIARIO DE ADSORCION PUNTUAL



**Fig. 4.** Representación esquemática del impedimento estérico en las moléculas de DBT y 4,6-DMDBT<sup>21</sup>.

### 1.3 El Efecto del promotor.

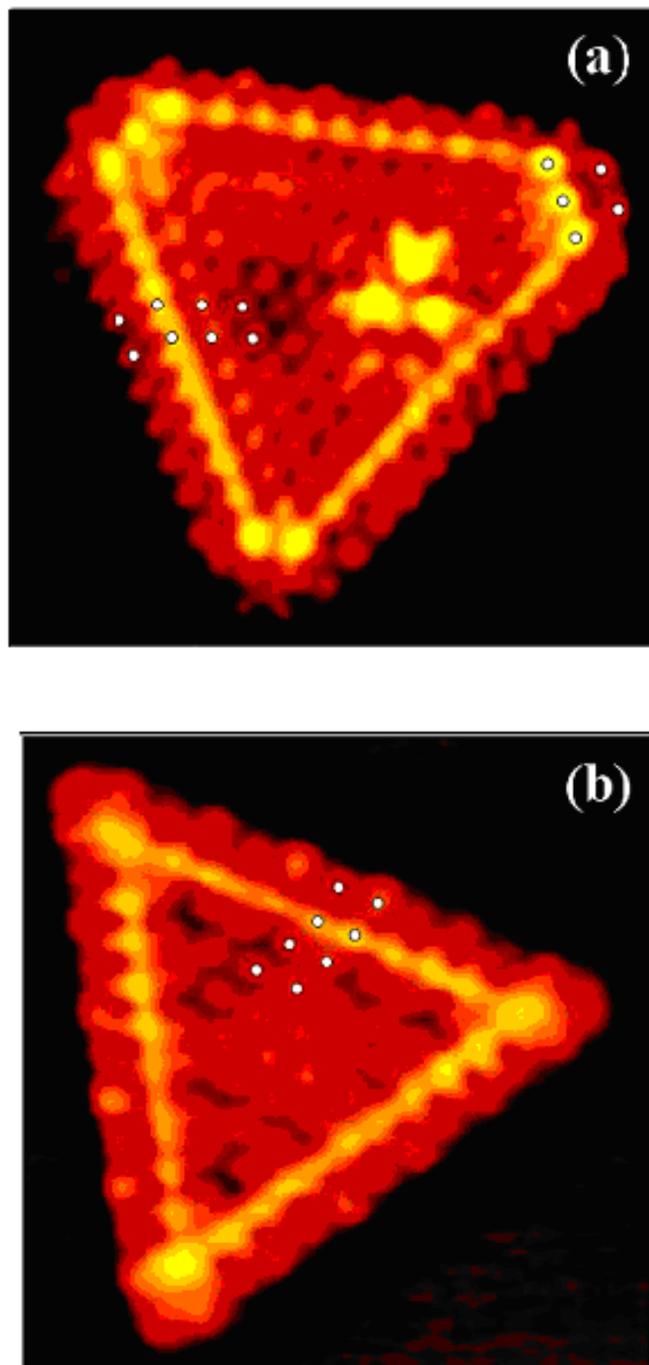
Topsoe y colaboradores señalan que los átomos de cobalto se encuentran en el borde del sulfuro. Esta fase propuesta como Co-Mo-S, es identificada principalmente por los estudios de espectroscopía Mössbauer *in-situ*<sup>22</sup>, espectroscopía de fuerza atómica extendida (EXAFS, su sigla en inglés) y de espectroscopía de infrarrojo. La fase de Co-Mo-S es semejante a la estructura de MoS<sub>2</sub>, con los átomos del promotor (Co) localizados en el borde de los planos (100) en sitios pentacoordinados reemplazando un átomo de Mo.



**Fig. 5.** Modelo de esferas de la estructura Co-Mo-S hexagonalmente truncada con Co completamente sustituido en el borde-S (S, amarillo; Mo, azul, Co; rojo).

( Tomada de Topsoe y col. <sup>23</sup>)

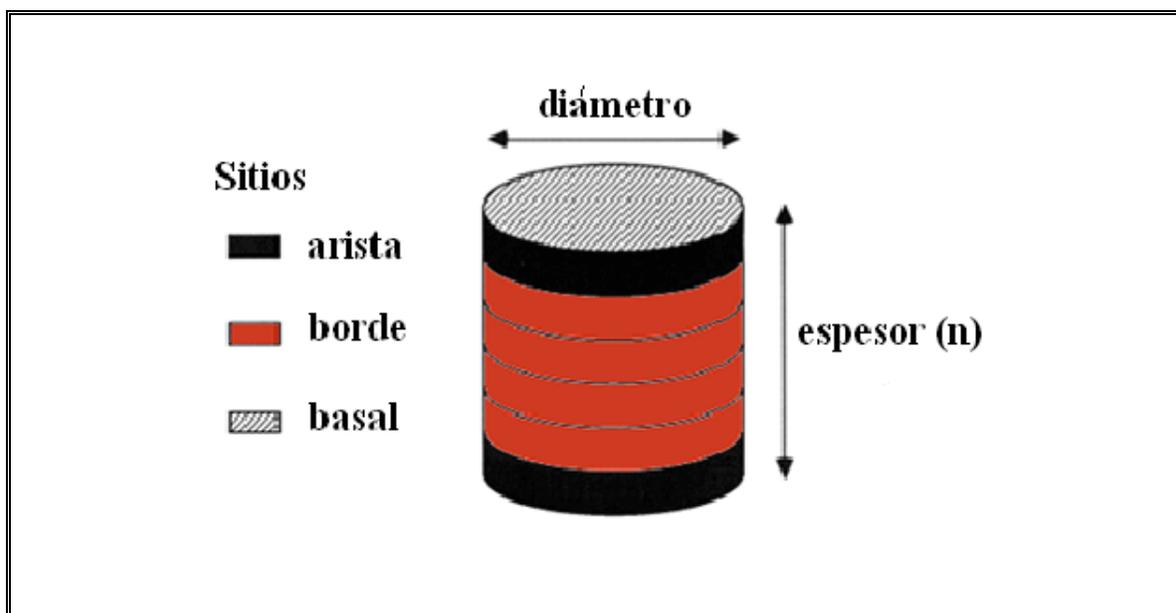
Recientemente se ha identificado la primera estructura Co-Mo-S con las técnicas de STM<sup>23</sup>, encontrándose que la fase Co-Mo-S tiene una forma hexagonal truncada (Fig. 6) opuesta a la forma triangular de los nanoaglomerados de MoS<sub>2</sub>. La morfología hexagonal truncada de esta fase presenta terminaciones tipo bordes-S y bordes-Mo. En contraste con el modelo previo, las imágenes de STM muestran que los átomos del promotor Co no tienen efecto sobre los bordes-Mo, sino que los átomos de Co prefieren situarse en el borde-S. El modelo propone que el borde-S y el borde-Mo están completamente sustituidos por átomos de Co. Se sugiere un ambiente tetrahédrico del átomo de Co, lo cual hace posible la adsorción del azufre de las moléculas reaccionantes. También es posible que un aumento en la densidad electrónica de los átomos de azufre adyacentes a los átomos de Co puedan ser la clave para entender el aumento en la reactividad de la estructura Co-Mo-S. Por otro lado, estudios recientes mediante STM aplicada al estudio de nanoaglomerados de Ni-Mo-S permiten observar la modificación de la forma triangular de nanoaglomerados de MoS<sub>2</sub>, conduciendo a una morfología hexagonal truncada<sup>24</sup>. El efecto del promotor sobre la fuerza del enlace Mo-S se explica por el modelo de sinergia y con base en cálculos ab initio, utilizando la teoría del funcional de la densidad<sup>20</sup> (DFT, su sigla en inglés). La fuerza del enlace Mo-S es menor cuando Ni sustituye a Mo, que cuando Mo es remplazado por Co en los bordes de las capas de MoS<sub>2</sub>. Como consecuencia, en un catalizador NiMo los aniones de azufre son más básicos que aquellos en el correspondiente catalizador de Co, facilitando la neutralización del carácter ácido del H<sub>2</sub>S.



**Fig. 6.** Imágenes de STM de (a) un nanoaglomerado de Co-Mo-S y  
(b) un nanoaglomerado triangular de MoS<sub>2</sub>.

#### 1.4 El Modelo “arista-borde”.

Existen varios modelos que permiten explicar el proceso de adsorción-activación de compuestos organoazufrados tales como el DBT, tiofeno, benzotiofeno, etc en sulfuros de metales de transición. Recientemente se ha propuesto<sup>25</sup> un modelo sencillo que explica la adsorción de DBT en sulfuros de molibdeno catalizadores, denominado el modelo “arista-borde”. Este modelo propone que el catalizador consiste en un apilamiento de “n” capas de diámetro “d”, como se muestra en la Fig.7. Las capas superior e inferior presentan tanto sitios “borde” como sitios “arista”, mientras que las capas intermedias solo presentan sitios “borde”. De acuerdo a este modelo, el plano basal (capa superior) se supone inerte debido a la saturación de átomos de azufre sobre toda la superficie.

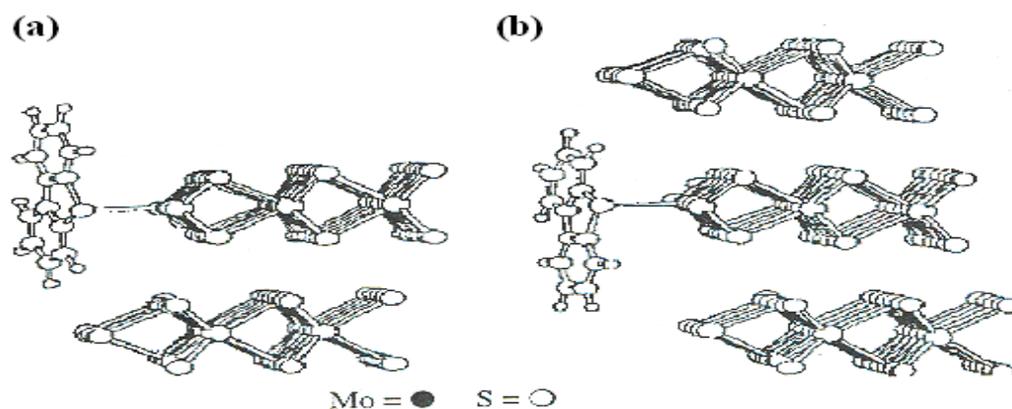


**Fig.7.** El Modelo “arista-borde” para MoS<sub>2</sub> (tomado de Daage y Chianelli<sup>25</sup>).

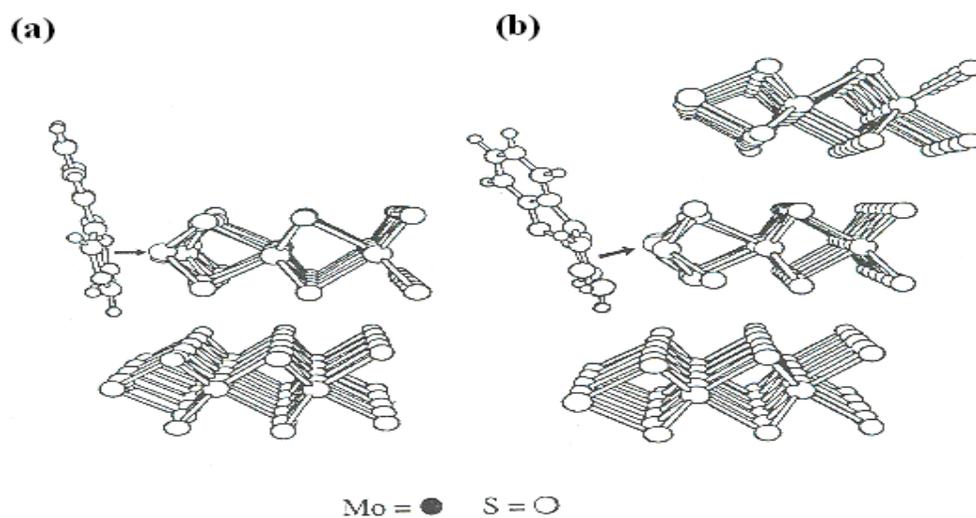
### 1.5 La HDS de DBT de acuerdo con el modelo “arista-borde”.

De acuerdo con el modelo de Daage y Chianelli<sup>26</sup>, en la HDS de DBT el catalizador de  $\text{MoS}_2$  conduce a tres productos principales THDBT, BP y PCH (ver Fig.1). Experimentalmente se ha demostrado que la selectividad de los productos se puede correlacionar con el número de capas de la partícula (apilamiento). Según el modelo “arista-borde”, se ha encontrado que las reacciones de desulfuración se llevan a cabo tanto en los sitios “arista” como en los “borde” vía una coordinación  $\eta^1$  DBT-Mo, mientras que la hidrogenación ocurre preferentemente en los sitios “arista” vía una coordinación  $\eta^6$  DBT-Mo.

En la Fig. 8 se muestra la coordinación  $\eta^1$  de acuerdo a la conformación de mínima energía DBT-Mo; en a) Mo está localizado en la “arista” y en b) Mo está localizado en el “borde”. La Fig. 9 ilustra la coordinación  $\eta^6$  de acuerdo a la conformación de mínima energía DBT-Mo, donde a) muestra la coordinación en la “arista” y b) la coordinación en el borde. Comparando las diferentes conformaciones que DBT puede asumir, se encontró que la interacción estérica en el sistema de coordinación en la “arista” es de 4 Kcal/mol menor que la del “borde”.



**Fig. 8.** Conformación de baja energía del DBT en coordinación  $\eta^1$  con el MoS<sub>2</sub>, pobre en azufre: a) coordinación en arista ; b) coordinación en el borde ( tomado de Daage y col.<sup>26</sup> ).



**Fig. 9.** Conformación de baja energía del DBT en coordinación  $\eta^6$  con el MoS<sub>2</sub>, pobre en azufre: a) coordinación en arista ; b) coordinación en el borde ( tomado de Daage y col.<sup>26</sup> ).

## 1.6 Catalizadores no soportados.

Los catalizadores para HDS no soportados pueden prepararse por varios métodos como: comaceración<sup>27</sup>, precipitación homogénea de sulfuros<sup>28</sup> descomposición de tiosales<sup>29</sup>, descomposición de sales impregnadas<sup>30</sup> y por descomposición de tiomolibdatos y oxotiomolibdatos de amonio del tipo  $B_2[MoO_x S_{4-x}]^{31}$ , en donde x adquiere los valores de 0,1,2 y B representa a un ión amonio de amina primaria o de amina cíclica. En este último método de preparación los tiomolibdatos y oxotiomolibdatos  $B_2[MoO_x S_{4-x}]$  se generan a partir de heptamolibdato de amonio,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , al reaccionar con una amina en presencia de  $H_2S$  y finalmente se descomponen térmicamente *ex-situ* en atmósfera de  $N_2$ , produciéndose catalizadores de  $MoS_2$  con áreas superficiales hasta de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ . Varios investigadores encuentran que las propiedades catalíticas y de textura, de catalizadores de  $MoS_2$  y  $WS_2$  preparados por la metodología *ex-situ*, dependen considerablemente de la atmósfera de reacción y de las condiciones de calentamiento<sup>27-30</sup>.

Otro procedimiento comúnmente utilizado en la preparación de catalizadores de  $MoS_2$  y  $WS_2$  es el método *in-situ*, el cual consiste en la descomposición directa de los precursores que contienen Mo o W en presencia de un hidrocarburo como disolvente, durante la HDS de DBT<sup>32-34</sup>.

Una característica muy importante inicialmente observada en sulfuros catalizados por Chianelli y col.<sup>35,36</sup> es la presencia de carbón. Este elemento se reconoce por primera vez al estabilizar sulfuro de rutenio  $RuS_2$  durante 1000 hr, encontrándose la fase  $RuS_{2-x} C_x$  en donde el carbón reemplaza a átomos de azufre de la superficie y lleva a un notable aumento en el área superficial del catalizador. También se encuentra carbón en catalizadores de  $MoS_2$  y  $WS_2$  producidos a partir de tiometalatos de tetraalquilamonio,

generándose materiales con altas áreas superficiales y actividad catalítica mejorada en la HDS de DBT. Tales catalizadores son descritos por la fórmula  $\text{MoS}_{2-y}\text{C}_z$ <sup>35</sup>.

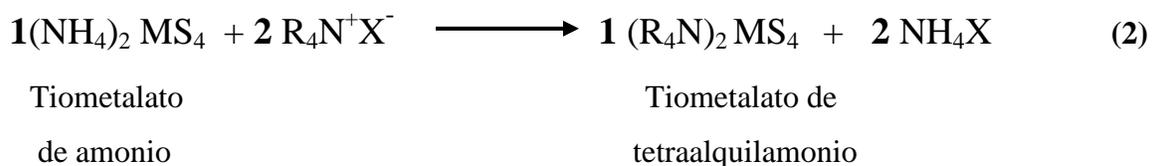
El efecto del carbón en estos catalizadores de HDS aún no se entiende completamente. Sin embargo, investigaciones recientes demuestran que el carbón, al menos en forma parcial, se encuentra incluido en el arreglo de sitios activos reemplazando átomos de azufre en los bordes de las placas de  $\text{MoS}_2$ , estabilizando la textura de las partículas de sulfuros y produciendo cristalitas más pequeños y menos apilados. El hecho de que los sulfuros de metales de transición activos contengan carbón contribuye a que sean denominados carburos de metales de transición soportados sulfurados<sup>37</sup> (SSTMC, su sigla en inglés).

Por otra parte se encuentra que la activación *in-situ* de tiometalatos de tetraalquilamonio (alquil = propil, butil, pentil, hexil, heptil y octilo) produce catalizadores de  $\text{MoS}_2$  menos apilados, con alta área superficial y fases activas finamente dispersas<sup>38</sup>. Estas características también se observan en catalizadores bimetálicos Co-Mo preparados por descomposición *in-situ* de tiomolibdatos de tetraalquilamonio bimetálicos Co-Mo, formándose materiales mesoporosos con alta área superficial, alto contenido de carbón ( $\text{C/Mo} = 2.2 - 3.3$ ) y una mayor selectividad hacia la desulfuración directa del DBT, debido al efecto de sinergia del promotor. Sin embargo se encuentra que la descomposición *in-situ* del tiomolibdato de cetiltrimetilamonio (precursor que contiene una cadena muy larga de 16 átomos de carbono) produce un catalizador de  $\text{MoS}_2$  con alta área superficial y alto contenido de carbón, pero con baja actividad catalítica en la HDS de DBT y mayor selectividad por la ruta de hidrogenación. Además se observa que este catalizador presenta un mayor diámetro de poro que el de

catalizadores producidos a partir de precursores con cadenas hidrocarbonadas más cortas. La baja actividad de este catalizador se atribuye al posible bloqueo de sitios activos por el exceso de carbón, mientras que la mayor selectividad por la hidrogenación se atribuye al tamaño de poro. Se encuentra que materiales con mayor tamaño de poro facilitan la hidrogenación de los anillos aromáticos del DBT, favoreciéndose así la ruta de hidrogenación<sup>39</sup>.

### 1.7 Síntesis de tiometalatos de tetraalquilamonio.

Los tiometalatos de tetraalquilamonio  $(R_4N)_2MS_4$  (  $M= Mo$  o  $W$  ) son precursores muy útiles en la síntesis de catalizadores de  $MoS_2$  y  $WS_2$  . La preparación de estas sales intermediarias se realiza mediante la reacción de metátesis entre el tiometalato de amonio  $(NH_4)_2 MS_4$  (  $M = Mo$  o  $W$  ) y un hidróxido o un halogenuro de amonio cuaternario  $R_4N^+X^-$  (  $X= OH, Cl, Br$  ), para producir 1 mol del tiometalato de tetraalquilamonio  $(R_4N)_2MS_4$  (  $M = Mo$  o  $W$  ). Como se observa en la reacción 2, la estequiometría requerida para una transformación total de reactivos a productos es de 1 mol del tiometalato de amonio por 2 moles de la sal de amonio cuaternario, para producir 1 mol del tiometalato de tetraalquilamonio:



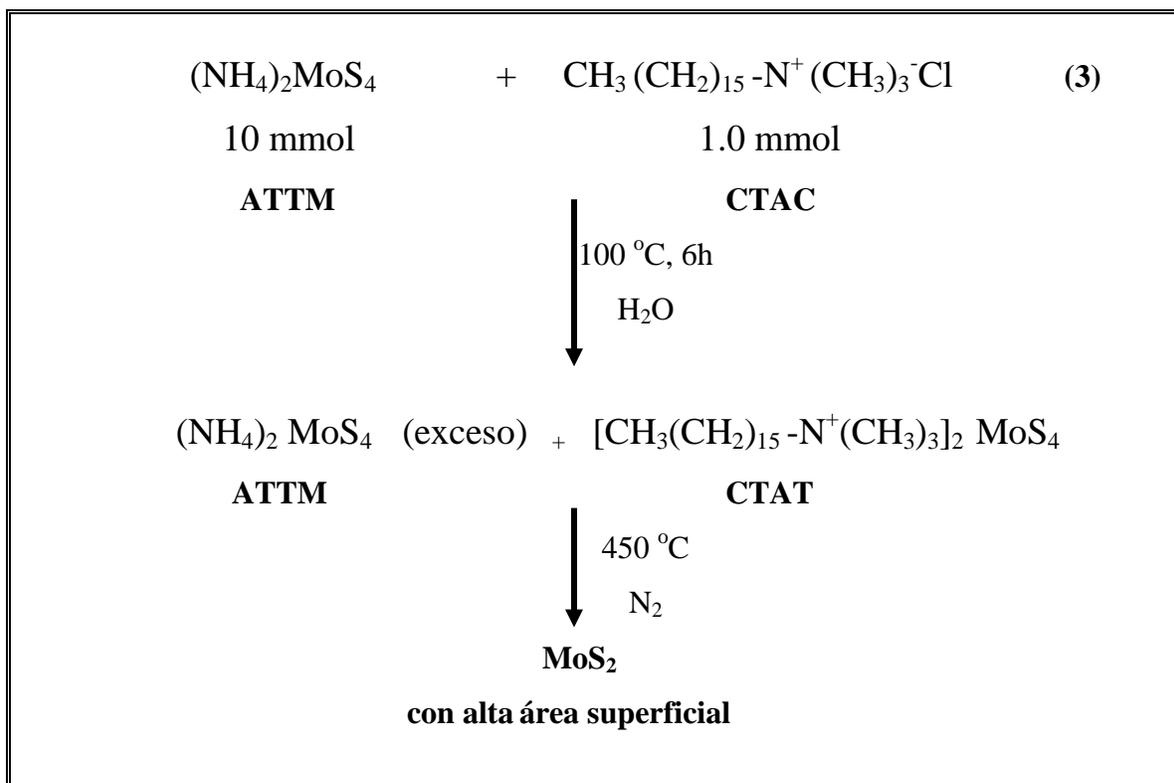
donde:  $M= Mo, W$  y  $X= OH, Br^-, Cl^-$ .

Dicha reacción puede efectuarse en un medio orgánico como el acetonitrilo, el metanol o el etanol y también en medio acuoso. En la tabla I se presentan los nombres y estructuras de algunos tiometalatos reportados en la literatura.

**Tabla I.** Algunos tiometalatos de tetraalquilamonio reportados en la literatura.

<b>Tiometalato de tetraalquilamonio</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Referencia</b>
Tiomolibdato de tetrabutilamonio	$(\text{Bu}_4\text{N})_2 \text{MoS}_4$	39, 45- 48
Tiomolibdato de etilendiamonio	$(\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_3)_2\text{MoS}_4$	45, 46
Tiometalatos de tetraheptilamonio	$(\text{heptil}_4\text{N})_2 \text{MS}_4$ M= Mo, W	40, 47
Tiometalatos de cetiltrimetilamonio	$[\text{cetil-N}(\text{CH}_3)_3]_2 \text{MS}_4$ M= Mo, W	40
Tiometalatos de tetrametilamonio	$(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MS}_4$ M= Mo, W	39, 44, 47
Tiomolibdato de tetraetilamonio	$(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$	31, 41, 42, 45, 47
Tiometalatos de tetrapropilamonio	$[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]_2 \text{MS}_4$ M= Mo, W	43, 47
Tiometalatos de tetraoctilamonio	$[(\text{Octil})_4\text{N}]_4 \text{MS}_4$ M= Mo, W	43
Tiomolibdatos de tetrapentilo	$[(\text{pentil})_4\text{N}]_2 \text{MoS}_4$	39, 47
Tiomolibdatos de tetrahexilo	$[(\text{hexil})_4\text{N}]_2 \text{MoS}_4$	39, 47

Recientemente Afanasiev y col.<sup>49</sup> reportan una nueva síntesis de materiales de MoS<sub>2</sub> a partir de precursores generados por reacción entre el tiomolibdato de amonio (ATTM, su sigla en inglés) y el cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC, su sigla en inglés), como se indica en la reacción 3.



Una característica muy particular de este método es que no se utiliza la relación molar estequiométrica (1:2) entre la tiosal (ATTM) y la sal de amonio cuaternario (CTAC), sino una relación molar 10:1 donde se sugiere un efecto tensoactivo del CTAC. Por ello, los precursores de MoS<sub>2</sub> se forman a partir de mezclas de ATTM (reactivo en exceso) y del tiomolibdato de cetiltrimetil amonio (CTAT, su sigla en inglés), formado en la reacción entre ATTM y el CTAC (reactivo limitante). La descomposición *ex-situ* de estos precursores a 450 °C y en atmósfera de nitrógeno conduce a materiales de MoS<sub>2</sub> muy dispersos y con alta área superficial (hasta de 211 m<sup>2</sup>/g).

Recientemente, Soto-Puente y col.<sup>50</sup> producen precursores de MoS<sub>2</sub> al tratar ATTm con CTAC en una relación ATTm/CTAC de (1 / 0.2), generando por descomposición térmica *ex-situ* catalizadores muy dispersos, con altas áreas superficiales, semejantes a las obtenidas por Afanasiev y col.<sup>49</sup> y también una alta actividad catalítica al probarse en la reacción modelo de hidrogenación de ciclohexeno.

De acuerdo con los resultados de Afanasiev<sup>49</sup> y Soto-Puente<sup>50</sup> se puede inferir que la relación estequiométrica (1:2) de la reacción entre ATTm y CTAC no es una condición necesaria para obtener precursores que al ser descompuestos térmicamente generen materiales dispersos y con alta área superficial.

Es importante mencionar que en la actualidad el único precursor de MoS<sub>2</sub> conteniendo una cadena larga de 16 átomos que se ha estudiado en la HDS de DBT es el tiomolibdato de cetiltrimetilamonio (CTAT), siendo novedoso estudiar otros tiomolibdatos precursores de MoS<sub>2</sub> que contengan uno o varios grupos alquílicos de cadena larga, para luego evaluar la actividad de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> correspondientes, utilizando como modelos la hidrogenación de ciclohexeno o la HDS de DBT.

## HIPÓTESIS:

- 1) Las reacciones entre ATTM y CTAC usando diferentes relaciones molares, incluyendo la estequiométrica 1:2, generan precursores que al descomponerse térmicamente *ex situ* producen sulfuros de molibdeno catalizadores, con alta área superficial y alta actividad catalítica en la hidrogenación de ciclohexeno.
- 2) Los tiomolibdatos de tetraalquilamonio que contienen en el grupo amonio una cadena larga hidrocarbonada, son precursores de MoS<sub>2</sub> que al descomponerse *in situ* durante la HDS de DBT, generan sulfuros de molibdeno catalizadores con alta área superficial y alta actividad catalítica en la HDS de DBT.

En este trabajo se plantean como objetivos:

-Estudiar las propiedades de catalizadores de MoS<sub>2</sub> obtenidos por descomposición térmica *ex situ* de precursores, que resultan del tratamiento de ATTM con diferentes cantidades de CTAC ( relación molar ATTM/CTAC = 2.5-0.5 ) y determinar su actividad catalítica usando como modelo la reacción de hidrogenación de ciclohexeno.

-Estudiar las propiedades de catalizadores de MoS<sub>2</sub> generados por descomposición *in situ* de los tiomolibdatos promovidos y no promovidos, de lauriltrimetilamonio (LTAT, su sigla en inglés), de miristiltrimetilamonio (MTAT, su sigla en inglés) y de cetiltrimetilamonio (CTAT), precursores que contienen en su estructura una cadena de 12, 14 y 16 de átomos de carbono, respectivamente, y determinar su actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT.

## II. MATERIALES Y METODOS

### 2.1 Síntesis de precursores de sulfuro de molibdeno.

Se preparan seis precursores de sulfuro de molibdeno (MSP1- MSP6), utilizando reacciones de ATTM con diferentes cantidades de CTAC en un medio acuoso, a temperatura ambiente y con agitación. A continuación se describen los métodos usados en la preparación de cada uno de ellos.

#### 2.1.1 Síntesis del precursor MSP1 (ATTM).

Este precursor básicamente es tiomolibdato de amonio ATTM, el cual se prepara por el método de Berhault y col.<sup>37</sup> en donde en un matraz bola de 500 mL se coloca heptamolibdato de amonio,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (4.0 g, 3.23 mmoles) y se disuelve en 20 mL de agua desionizada. A esta solución se añaden 68 mL de una solución acuosa de sulfuro de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (20 % w/v, Aldrich) adquiriendo la solución una coloración rojiza. La mezcla de reacción en agitación se calienta a 60 °C por una hora. Una vez transcurrido el calentamiento el matraz se coloca en un baño de hielo durante 3 horas, produciendo agujas verdes de ATTM. El sólido se filtra, se lava varias veces con alcohol isopropílico, se seca a temperatura ambiente y finalmente se guarda en recipientes de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno.

#### 2.1.2. Síntesis del precursor MSP2.

Se disuelve ATTM (1.0 g, 3.84 mmoles) en 30 mL de agua desionizada. A esta disolución se añade a temperatura ambiente y con agitación CTAC (2.0 mL, 1.56 mmoles) como una solución acuosa al 25 % (w/v), formándose inmediatamente un

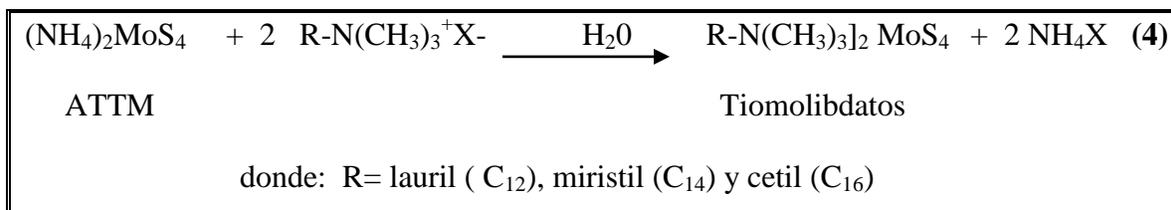
precipitado color rojizo. La agitación se mantiene por una hora; el material obtenido se filtra al vacío, se seca al ambiente y finalmente se guarda en recipientes de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno.

### 2.1.3. Síntesis de los precursores MSP3-MSP6.

El procedimiento seguido para la preparación de MSP2 se aplica a la síntesis de los precursores MSP3, MSP4, MSP5 y MSP6, anadiéndose 4, 6, 8 y 10 mL de la solución acuosa al 25 % de CTAC (equivalentes a 3.12, 4.68, 6.24 y 7.81 mmoles) a la disolución de ATTM ( 1.0 g, 3.84 mmoles) en 30 mL de agua desionizada, respectivamente.

### 2.1.4 Síntesis de los tiomolibdatos LTAT, MTAT y CTAT.

La síntesis de LTAT, MTAT y CTAT se realiza de acuerdo con las reacción de metatesis (reacción 4) en medio acuoso, entre ATTM y las sales de amonio cuaternario bromuro de lauriltrimetil amonio (LTAB, su sigla en inglés), bromuro de miristiltrimetil-amonio (MTAB, su sigla en inglés ) y cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC, su sigla en inglés ) produciéndose los tiomolibdatos LTAT, MTAT y CTAT, respectivamente.



Para preparar LTAT se disuelve ATTM (1.62 g, 6.22 mmoles) en 50 mL de agua desionizada y a esta solución se añade, a temperatura ambiente y con agitación, LTAB (3.85 g, 12.48 mmoles) en 50 mL de agua desionizada, formándose inmediatamente un

precipitado color rojizo. Se mantiene la agitación por una hora y el material obtenido se filtra al vacío, se lava con alcohol isopropílico, se seca a temperatura ambiente y finalmente se guarda en recipientes de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno.

El procedimiento seguido para la preparación de LTAT se aplica a la síntesis de MTAT y CTAT, anadiéndose con agitación a la disolución de ATTM (de 1.62 g, 6.22 mmoles), MTAB (4.20 g, 12.48 mmoles) y CTAC (4.0 g, 12.5 mmoles) como una solución acuosa al 25 % (w/v), respectivamente.

## **2.2 Síntesis de los precursores bimetálicos .**

### **2.2.1 Síntesis del precursor CoATTM.**

Se disuelve ATTM (1.1 g, 4.22 mmoles) en 20 mL de agua desionizada y a esta disolución se añade a temperatura ambiente y con agitación nitrato de cobalto  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.68 g, 2.33 mmoles) disuelto en 10 mL de agua deionizada, formándose inmediatamente un sólido color negro. Este material se filtra al vacío, se lava con alcohol isopropílico, se seca a temperatura ambiente y finalmente se introduce al reactor para proceder con su descomposición *in-situ* durante la HDS de DBT. La relación Co/ Co+Mo utilizada es igual a 0.3 .

### **2.2.2 Síntesis del precursor CoLTAT.**

Se disuelve LTAT ( 2.91g, 4.27 mmoles) calentando a 50 °C y con agitación en 60 mL de una mezcla metanol-agua (5:1) y se añade nitrato de cobalto  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

( 0.68 g, 2.33 mmoles) en 10 mL de agua desionizada, formándose inmediatamente un sólido color negro. El calentamiento y la agitación de la mezcla de reacción se mantienen durante 30 min y luego se deja enfriar a temperatura ambiente. El material resultante se filtra al vacío, se lava con alcohol isopropílico, se seca a temperatura ambiente y se coloca dentro del reactor para proceder a su descomposición *in-situ* durante la HDS de DBT. La relación Co/ Co+Mo utilizada es igual a 0.3 .

### 2.2.3 Síntesis de los precursores CoMTAT y CoCTAT.

El procedimiento seguido para la preparación de CoLTAT se aplica a la síntesis de CoMTAT y CoCTAT, disolviéndose por calentamiento a 50 °C y agitación MTAT (3.15 g, 4.27 mmoles) y CTAT( 3.38g, 4.26 mmoles) en 60 mL de una mezcla metanol-agua (5:1), respectivamente. Los sólidos producidos se filtran al vacío, se lavan con alcohol isopropílico, se secan a temperatura ambiente y son colocados dentro del reactor para proceder a su descomposición *in-situ* durante la HDS de DBT. Se usa una relación Co/ Co+Mo igual a 0.3 .

### 2.3 Síntesis *ex situ* de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> MSC1-MSC6.

Se sintetizan 6 catalizadores de sulfuro de molibdeno etiquetados como MSC1, MSC2, MSC3, MSC4, MSC5 y MSC6 a partir del correspondiente precursor MSP1, MSP2, MSP3, MSP4, MSP5, MSP6 respectivamente, por descomposición térmica *ex situ* en atmósfera de nitrógeno. La calcinación de los seis precursores preparados se realiza de acuerdo con el siguiente procedimiento: se pulveriza 1.0 g de precursor en un

mortero de ágata, se coloca en una canoa de porcelana y se introduce en un horno tubular de alta temperatura. El calentamiento en el horno es de  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto hasta alcanzar  $450^{\circ}\text{C}$ , manteniendo esta temperatura por 120 minutos. La descomposición se realiza bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de  $40\text{ cm}^3/\text{min}$ . Después del proceso de calcinación la muestra se enfría a temperatura ambiente y se guarda en recipientes de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno.

#### **2.4 Síntesis *in situ* de los catalizadores de $\text{MoS}_2$ no promovidos y promovidos (bimetálicos) en la HDS de DBT.**

Los catalizadores de  $\text{MoS}_2$  usados en la HDS de DBT se sintetizan por la metodología *in situ* durante el curso de la reacción. Para tal fin se colocan dentro del reactor DBT (4.4 g , 23.88 mmoles), decalina (100 mL) y la cantidad del precursor ATTM, CoATTM, LTAT,CoLTAT, MTAT, CoMTAT, CTAT y CoCTAT, necesaria para producir 680 mg del catalizador MS-C0, CoMS-C0, MS-C12, CoMS-C12, MS-C14, CoMS-C14, MS-C16 y CoMS-C16, respectivamente. El reactor se purga tres veces para eliminar el aire residual, luego se presuriza con  $\text{H}_2$  a 3.1 MPa (450 psi). El reactor se calienta gradualmente hasta alcanzar la temperatura de reacción de  $350^{\circ}\text{C}$ , utilizando una velocidad de agitación de 600 rpm. El tiempo de reacción es de 5 h. Una vez enfriado el reactor, el material resultante se filtra al vacío, se lava con alcohol isopropílico, se seca a temperatura ambiente y se guarda en un recipiente bajo atmósfera de nitrógeno.

## **2.5 Caracterización de los precursores de MoS<sub>2</sub>.**

### **2.5.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier**

Los materiales precursores se analizan por espectroscopía de infrarrojo utilizando la técnica de reflectancia total atenuada horizontal (HATR-IR, su sigla en inglés) en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Perkin Elmer serie 1700. Las muestras se muelen en un mortero de ágata y se colocan sobre el portamuestras de reflectancia total atenuada horizontal. En general esta técnica se utiliza en la identificación de los distintos enlaces que existen en una molécula y, en el caso específico de precursores de MoS<sub>2</sub> y de catalizadores MoS<sub>2</sub>, permite la identificación del enlace Mo-S.

### **2.5.2 Resonancia magnética nuclear (RMN-<sup>1</sup>H).**

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H se determinan en un equipo Varian Gemini 200, usando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. La posición y la multiplicidad de las señales que se observan en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H permiten distinguir los distintos tipos de hidrógenos existentes y el ambiente químico que los rodea en la molécula.

## **2.6 Caracterización de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> sintetizados.**

### **2.6.1. Difracción de rayos X (XRD).**

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> sintetizados se obtienen en un difractómetro analítico Philips X'Pert de polvos, usando la radiación Cu K $\alpha$  (0.154056 nm). El difractómetro calcula los espacios interplanares de cada familia de planos por medio de la ecuación de Bragg. Las fases cristalinas de las muestras se identifican comparando sus difractogramas con los patrones reportados en la base de datos de difracción de rayos X de polvos del International Centre for Diffraction Data.

### **2.6.2. Área superficial específica .**

El área superficial específica de los catalizadores de  $\text{MoS}_2$  preparados se mide en un instrumento Quantachrome AUTOSORB-1 por adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, teniendo un peso de muestra de 0.2– 0.3 g y utilizando el método de BET. Las muestras se desgasifican con Ar a 473 K por 2 h previo a la adsorción de  $\text{N}_2$ . Las mediciones del área superficial presentan una desviación estándar aproximada del 2%.

### **2.6.3. Distribución del tamaño de poro.**

Las distribuciones del tamaño de poro de los catalizadores de  $\text{MoS}_2$  preparados, se determinan utilizando el método Barret-Joiner-Halenda (método BJH) y los datos de adsorción de  $\text{N}_2$  producidos en la medición del área superficial específica en el instrumento Quantachrome AUTOSORB-1.

### **2.6.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (EDX).**

La morfología de los catalizadores de  $\text{MoS}_2$  y el análisis elemental se determinan por SEM usando un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM5800 IV. Se analizan distintas áreas a diferentes ampliaciones para reconocer las características existentes de la muestra. La composición elemental de los catalizadores se determina por EDX, usando un sistema eBX-ZAF acoplado al microscopio de SEM y utilizando una muestra de  $\text{MoS}_2$  como referencia para desconvolucionar las líneas L del azufre y el molibdeno.

### **2.6.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).**

Las microestructuras (distancias interplanares, ángulo entre planos etc.) de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> sintetizados se determinan con un microscopio electrónico de transmisión Philips FEG TECNAI F20 operado a 200 kV.

### **2.6.6 Actividad catalítica en la hidrogenación de ciclohexeno.**

La actividad catalítica se mide usando como modelo la reacción de hidrogenación de ciclohexeno en un reactor Parr de alta presión de 300 mL. Para tal fin se colocan dentro del reactor 20 mL de ciclohexeno y 300 mg del catalizador (MSC1-MSC6). El reactor se purga tres veces para eliminar el aire residual, luego se presuriza con H<sub>2</sub> a 35.91 KPa (750 psi). El reactor se calienta gradualmente hasta alcanzar la temperatura de reacción de 273 °C, utilizando una velocidad de agitación de 50 rpm. El avance de la reacción se sigue por cromatografía de gases tomando muestras cada 20 min en la primera hora y después cada 30 min en las próximas 4 horas. La reducción del volumen de muestra causado por el muestreo es  $\leq 5\%$ . La función catalítica se expresa como el % de conversión de ciclohexeno relativo al tiempo, y a partir de estos datos se calculan para cada catalizador las constantes de velocidad específica, considerándose que la reacción de hidrogenación de ciclohexeno sigue una cinética de primer orden.

### **2.6.7 Actividad catalítica en la HDS de DBT.**

La actividad catalítica de hidrodesulfuración se mide usando como modelo la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) en un reactor Parr de alta presión de 300 mL. Para tal fin se colocan dentro del reactor, DBT (4.4 g, 23.88 mmoles), decalina (100 mL) y la cantidad de precursor necesaria para producir 680 mg de catalizador. El reactor se purga tres veces para eliminar el aire residual y se presuriza con H<sub>2</sub> a 3.1 MPa (450 psi). El reactor se calienta gradualmente hasta alcanzar la temperatura de reacción de 350 °C, utilizando una velocidad de agitación de 600 rpm. El avance de la reacción se sigue por cromatografía de gases, tomando muestras cada 20 min en la primera hora y después cada 30 min en las próximas 4 horas. La reducción del volumen de muestra causada por el muestreo es  $\leq 5\%$ . La función catalítica se expresa como el % conversión de DBT relativo al tiempo, y a partir de estos datos se calculan para cada catalizador las constantes de velocidad específica, considerándose que la HDS de DBT sigue una cinética de primer orden.

### **2.6.8 Cromatografía de Gases en la hidrogenación de ciclohexeno**

Para determinar el avance de la reacción en la hidrogenación de ciclohexeno, las muestras que se toman del reactor se analizan en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 6890 equipado con un detector de ionización de flama (FID, su sigla en inglés), utilizándose una columna capilar de baja polaridad J&W DB624, de 30 m de longitud, 0.53 mm de diámetro interno y una fase estacionaria con un espesor de 3.0  $\mu\text{m}$ . El método de separación cromatográfica requiere de una corrida isotérmica a 100 °C, con un flujo de gas de 3 mL/min de N<sub>2</sub> y una relación de split de 1:10.

### **2.6.9 Cromatografía de Gases en la HDS de DBT**

Para determinar el avance de la reacción en la HDS de DBT, las muestras tomadas del reactor fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 6890 equipado con un detector FID, usándose una columna capilar de baja polaridad J&W DB624, de 30 m de longitud, 0.53 mm de diámetro interno y una fase estacionaria con un espesor de 3.0  $\mu\text{m}$ . El método de separación cromatográfica de DBT y sus productos de HDS requiere de un programa de temperaturas que inicia en 100°C y luego se incrementa 20 °C/min hasta una temperatura final de 250 °C, manteniéndose esta temperatura durante 5 min. Se utiliza un flujo de N<sub>2</sub> de 3 mL/min y una relación de split de 1:10 .

### **2.7.0 Cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG/EM) en la HDS de DBT.**

Las mezclas crudas de reacción de la HDS de DBT se analizan por cromatografía de gases-espectrometría de masas, utilizando un cromatógrafo de gases Agilent 6890 equipado con una columna capilar HP-5MS de 30 m X 0.25 mm X 0.25  $\mu\text{m}$  y como detector un espectrómetro de masas serie 5973. Para tal propósito se sigue un programa de temperaturas que inicia a 35 °C, permaneciendo 2 min a esta temperatura y luego incrementándose 35 °C/min hasta 100 °C; finalmente la temperatura se incrementa 12 °C/min hasta 320 °C y se queda 5 min en este punto. Se utiliza un flujo de 1 mL/min y no se usa split.

La identidad de cada componente se establece por comparación de los espectros de masas obtenidos experimentalmente con los del archivo de espectros de masas

NIST98. El procedimiento de búsqueda en los archivos utiliza el algoritmo PBM (basado en probabilidad) desarrollado por el Profesor Fred McLafferty y colaboradores en la Universidad de Cornell. Esta búsqueda identifica a aquellos espectros del archivo que tienen mayor semejanza con el espectro desconocido, verificando que los principales picos del espectro de referencia se encuentren en el espectro de masas desconocido. La semejanza espectral se mide por una cantidad llamada calidad de comparación y se representa por la letra Q, cuyos valores oscilan de 0-100. Se considera que valores de Q de 80 a 100 se asocian a una comparación casi perfecta y podemos tener la confianza de que se ha confirmado la identidad del compuesto desconocido por la semejanza del espectro de referencia con el espectro experimental.

### **2.7.1 Selectividad en la HDS de DBT**

La HDS de DBT genera dos productos principales: el bifenilo (BP) por la llamada ruta de desulfuración directa (DDS) y el ciclohexilbenceno (PCH) por la ruta de hidrogenación (HYD). Ya que estas dos rutas son paralelas, la selectividad experimental puede ser aproximada por medio de la ecuación:

$$\text{SELECTIVIDAD} = \text{HYD/DDS} = [\text{PCH}] / [\text{BP}]$$

En donde [PCH] Y [BP] representan las concentraciones de ciclohexilbenceno y bifenilo, respectivamente, que se encuentran en el análisis cromatográfico al final de las 5 horas de medición de la actividad catalítica.

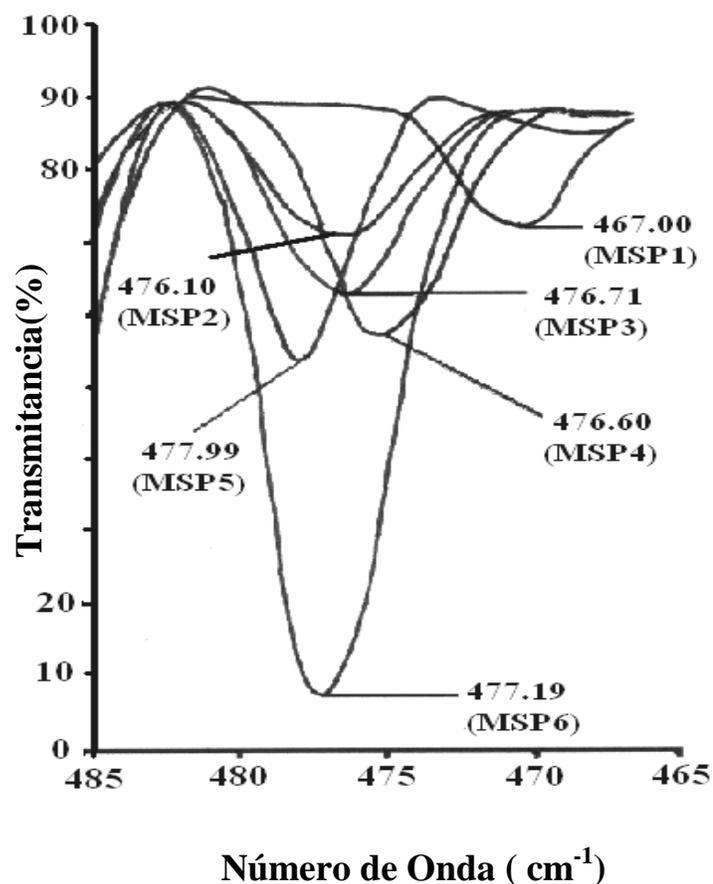
### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1 Espectroscopía de infrarrojo de los precursores MSP1-MSP6.

La información que se obtiene del grupo  $\text{MoS}_4^{-2}$  para los precursores MSP1-MSP6 por la espectroscopía de infrarrojo se encuentra en la región del espectro entre  $465\text{-}485\text{ cm}^{-1}$  presentada en la Fig.10. La banda de estiramiento del enlace Mo-S se ve afectada por la presencia de los grupos amonio y tetralquilamonio. Para el precursor MSP1, que corresponde al tiomolibdato de amonio (ATTM), se observa una banda de absorción simple alrededor de  $467\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de estiramiento del enlace Mo-S. Esta banda se debilita para el precursor MSP2 y prácticamente desaparece para el resto de la serie de precursores. El precursor MSP6, que resulta de la reacción entre ATTM con la cantidad estequiométrica de CTAC, presenta una banda de absorción simple a  $477.19\text{ cm}^{-1}$  que se asigna al estiramiento Mo-S del CTAT, en acuerdo con las bandas de absorción que se reportan para otros tiomolibdatos de tetraalquilamonio<sup>40</sup>. En los precursores MSP2 al MSP5 se observa claramente un desplazamiento de la banda de absorción del CTAT de  $476.10$  a  $477.99\text{ cm}^{-1}$ . Este efecto se atribuye a interacciones existentes entre cationes-aniones en el estado sólido del ATTM en exceso y el CTAT producido en las mezclas de precursores<sup>51</sup>. A partir de estos resultados se propone que el ATTM y el reactivo limitante CTAC reaccionan produciendo el tiomolibdato de cetil-trimetilamonio (CTAT), que es un compuesto que contiene carbón en su estructura, de acuerdo con la siguiente reacción de metátesis:



Como en todas las preparaciones de precursores se usa una relación distinta a la estequiométrica (2:1), excepto para el MSP6, el exceso de ATTM en el producto produce diferentes mezclas precursoras ATTm-CTAT .

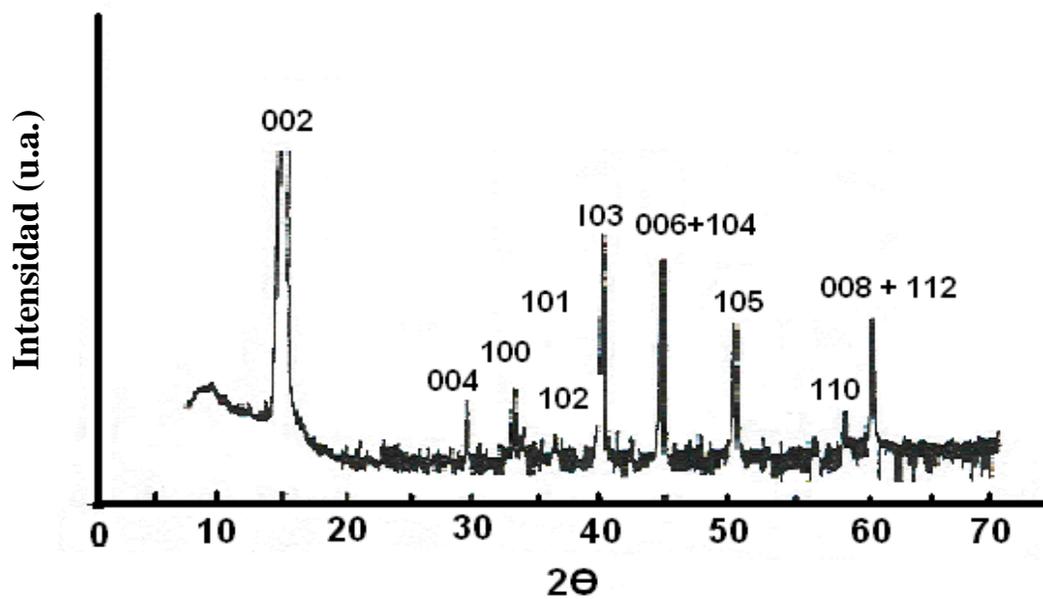


**Fig.10.** Espectroscopía de infrarrojo de los precursores MSP1-MSP6 en la región 465-485 cm<sup>-1</sup>.

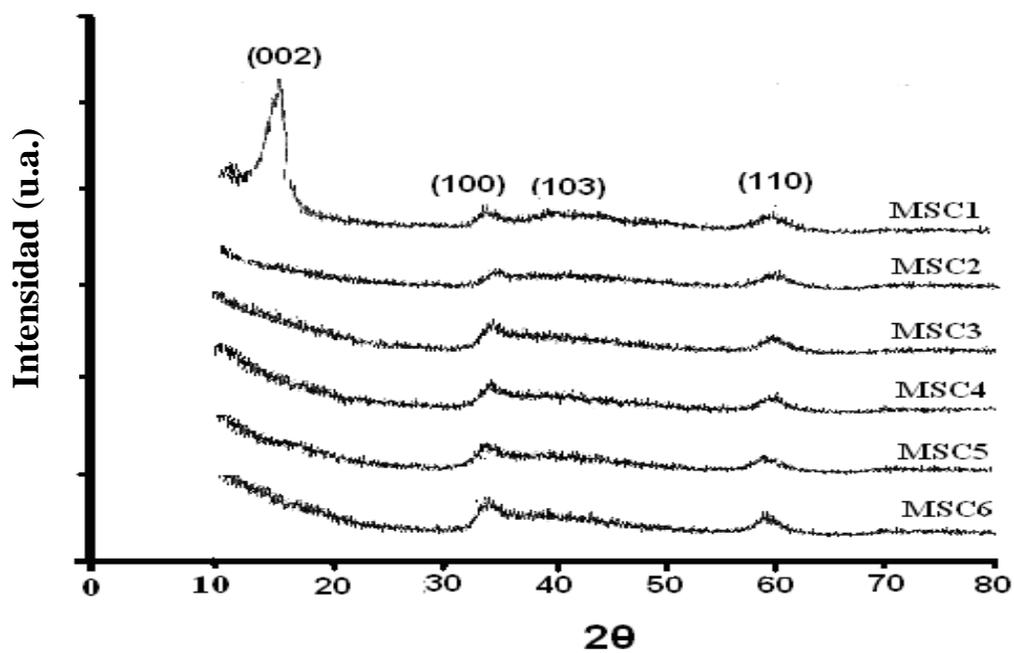
### 3.2 Difractogramas de rayos X de los catalizadores MSC1-MSC6.

Para propósitos de comparación, en la Fig. 11 se muestra el difractograma de rayos X de MoS<sub>2</sub>, donde se aprecian claramente definidas las reflexiones (002), (100), (103), (105), (110) y (008), típicas del patrón de difracción que presentan los cristales de 2H-MoS<sub>2</sub><sup>52</sup>.

Los patrones de difracción de rayos x de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> (MSC1-MSC6) se presentan en la Fig. 12. Todas las muestras obtenidas por descomposición térmica *ex situ* son microcristalinas. El patrón para la muestra MSC1, Fig.12a, está compuesto de varios picos amplios, que corresponden a las reflexiones (002), (100), (103), (110) y (008) asociadas a las que se reportan para la estructura de MoS<sub>2</sub>-2H pobremente cristalina<sup>51,53,54</sup>. Los picos anchos indican un material microcristalino casi amorfo. Sin embargo, el pico a  $2\theta = 14^\circ$  corresponde a la típica reflexión (002) de MoS<sub>2</sub>-2H, lo cual implica un apilamiento basal significativo en la dirección “c” de las partículas de catalizador. La reflexión correspondiente a los planos (100) es menos intensa que en cristales de MoS<sub>2</sub>-2H y no se observan los planos (103). La forma asimétrica de la familia (100) es característica de estructuras de capas ordenadas en forma aleatoria<sup>53</sup>. Los patrones de difracción de rayos X que se muestran en la Fig. 12 b-g pertenecen a los catalizadores obtenidos por descomposición de los precursores MSP2-MSP6 por tratamiento de ATTM con diferentes cantidades de CTAC, incluyendo la relación estequiométrica 2:1. Al analizar estos patrones se identifican las reflexiones (100), (103) y (110) de MoS<sub>2</sub>-2H. La reflexión (002) no se observa, lo cual sugiere una alta exfoliación del material, es decir cristalitas de muy pocas capas atómicas que se encuentran altamente dispersos en el carbón derivado de la descomposición de CTAT, en forma análoga al MoS<sub>2</sub> altamente disperso que reportan otros investigadores para catalizadores de MoS<sub>2</sub> soportados sobre carbón<sup>55,56</sup>. Patrones semejantes de XRD se observan en catalizadores de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> que se preparan por exfoliación química<sup>57,58</sup>. En el Apéndice se anexa la información de Difracción de rayos X para cada catalizador de la serie MSC.



**Fig. 11.** Patrón de difracción de rayos X de  $\text{MoS}_2\text{-2H}$   
(tomado y modificado de Miremadi y col. <sup>52</sup>).



**Fig. 12.** Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores  
de  $\text{MoS}_2$ , MSC1-MSC6.

### 3.3 Análisis elemental por EDX de los catalizadores MSC1-MSC6.

El análisis por EDX de todos los catalizadores de sulfuro de molibdeno se presenta en la Tabla II. La relación atómica S/Mo en todas las muestras es aproximadamente de dos (1.85 - 2.25), lo cual es consistente con la fase MoS<sub>2</sub>. Un alto contenido de carbón ( $5.02 \leq C/Mo \leq 10.69$ ) se encuentra en todos los catalizadores de MoS<sub>2</sub> excepto en el que se obtiene a partir de ATTM. Se considera que este carbón amorfo no es estructural sino que se encuentra adsorbido sobre la superficie del MoS<sub>2</sub>. En contrapartida con los catalizadores deficientes en azufre, que son obtenidos por descomposición *in situ* de los precursores en el curso de la hidrodesulfuración de DBT <sup>36</sup>, los catalizadores de la serie MSC no tienen deficiencia de azufre.

**Tabla II.** Área superficial específica, volumen total de poro y relaciones atómicas determinadas por EDX para los catalizadores de MoS<sub>2</sub> (MSC1-MSC6).

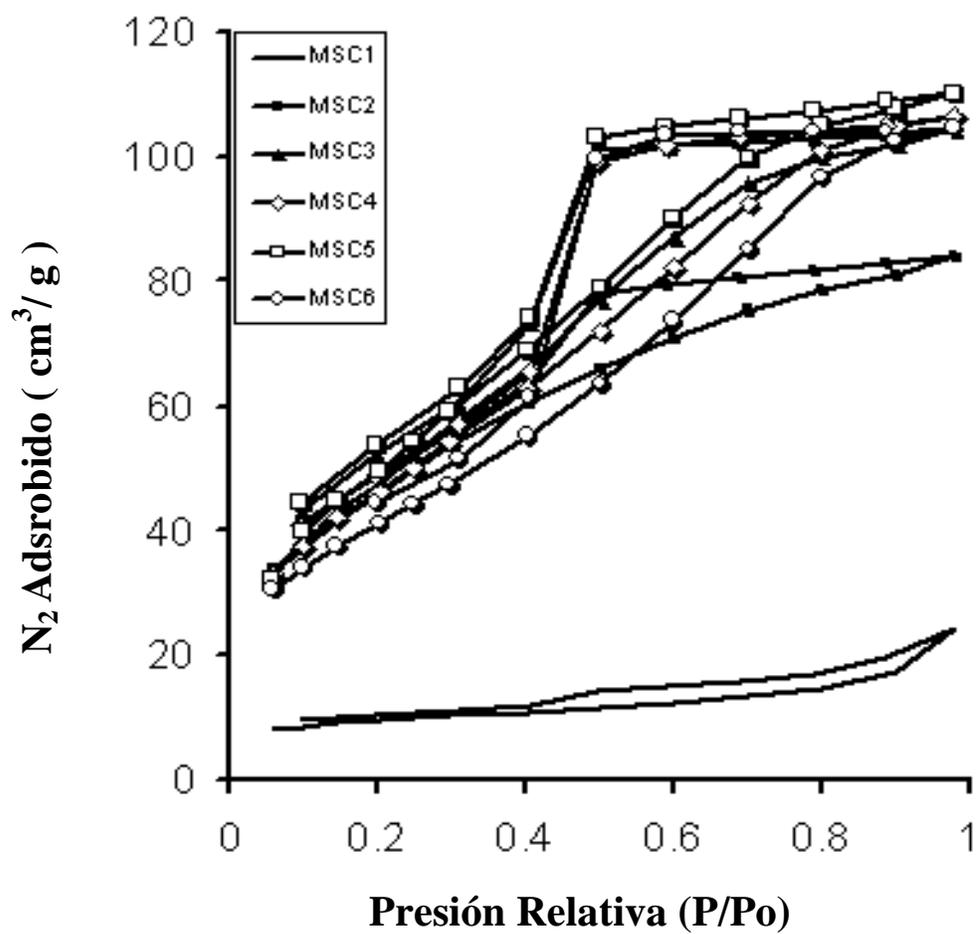
Catalizador	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen total de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Mo	S/Mo	C/Mo
MSC1	5	0.04	1	2.10	--
MSC2	154	0.13	1	1.92	5.02
MSC3	188	0.16	1	1.95	10.00
MSC4	186	0.17	1	2.18	10.69
MSC5	267	0.17	1	2.25	9.30
MSC6	104	0.16	1	1.85	9.67

### 3.4 Áreas superficiales, distribuciones del tamaño de poro e isothermas de adsorción de los catalizadores MSC1-MSC6.

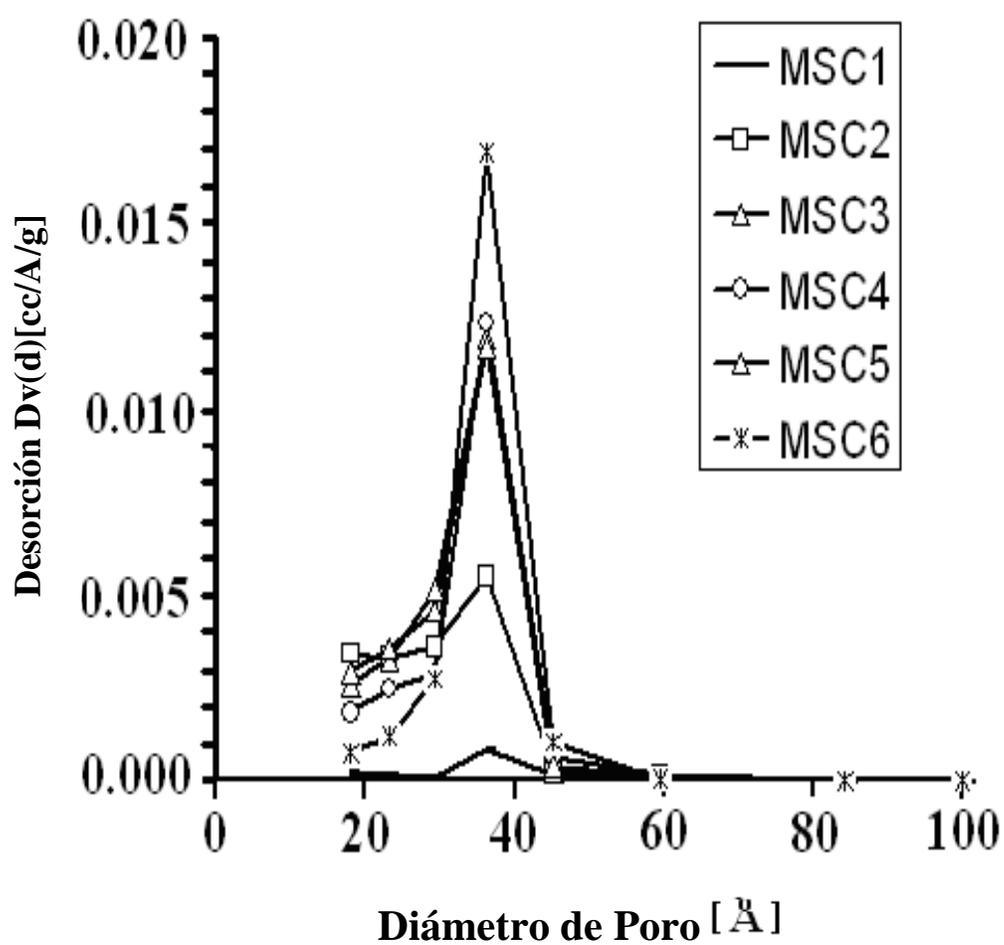
En la Tabla II se enlistan los valores de área y el volumen de poro total para los catalizadores de MoS<sub>2</sub> (MSC1-MSC6) producidos por descomposición térmica *ex situ* de la serie de precursores MSP1-MSP6. Se observa que el área superficial de los catalizadores se incrementa conforme aumenta el contenido de CTAT en el precursor correspondiente, alcanzando un máximo en MSC5 que luego decrece para el catalizador MSC6 proveniente del precursor donde ATTM se trata con la cantidad estequiométrica (1:2) de CTAC. Además, se encuentra que aún una cantidad muy pequeña de CTAT resulta en un marcado aumento en el área superficial del MoS<sub>2</sub>, como se observa en la Tabla II para la muestra MSC2. Otros investigadores también encuentran que el MoS<sub>2</sub> derivado de precursores obtenidos por diferentes tratamientos con CTAC, presenta áreas mucho más grandes que las de aquellos que se producen por descomposición térmica de ATTM puro<sup>59</sup>. Se considera que conforme aumenta gradualmente la cantidad del CTAT (el cual contiene sustituyentes hidrocarbonados en su estructura) en la mezcla de precursores, también aumenta la cantidad de carbón que por descomposición del CTAT se adsorbe a la fase MoS<sub>2</sub>; sin embargo, cuando la composición del precursor que produce MSC6 se alcanza, el exceso de carbón probablemente empieza a depositarse sobre la superficie activa del sulfuro de molibdeno y el área superficial empieza a decrecer significativamente en comparación con la del precursor anterior (MSP5). La descomposición térmica de ATTM puro en una mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> generalmente produce áreas moderadas del orden de 10-50 m<sup>2</sup>/g<sup>55, 60</sup> y esto se atribuye al sinterizado de partículas, mientras que la descomposición *in situ* de ATTM rinde MoS<sub>2</sub> con alta área superficial<sup>36</sup>.

De acuerdo con los resultados que se muestran en la Tabla II, se observa que el contenido de carbón del precursor de MoS<sub>2</sub> tiene un efecto importante sobre el área superficial y el volumen total de poro de los catalizadores. Así, aquellos catalizadores que contienen carbón, MSC2-MSC6, muestran áreas de 20 a 30 veces más grandes que la de MSC1 (5 m<sup>2</sup>/g), obtenido a partir de ATTM puro y el volumen total de poro es de tres a cuatro veces mayor con respecto al catalizador MSC1 (0.04 cm<sup>3</sup>/g). Otros investigadores reportan distribuciones de volúmenes de poro semejantes, centradas a diferentes tamaños de poro para catalizadores de MoS<sub>2</sub> obtenidos a partir de otras tiosales de alquilamonio<sup>61</sup>.

Las isothermas de adsorción y las distribuciones de volumen de poro para los catalizadores preparados se muestran en las Figs. 13 y 14 respectivamente. En la Fig.13 se observa que todos los catalizadores exhiben isothermas del Tipo IV características de estructuras mesoporosas; el catalizador MSC1 que se prepara a partir de ATTM puro tiene un sistema poroso poco desarrollado, lo cual también resulta en un área muy pequeña. Los catalizadores MSC2-MSC6 tienen sistemas porosos más desarrollados y con un diámetro de poro promedio (APD, su sigla en inglés) cercano a los 35 Å (Fig, 14). En el caso de MSC2 la apertura de histéresis está menos desarrollada y tiene una distribución de tamaño de poro más estrecha que la de los catalizadores MSC3–MSC6. Por otra parte, el material MSC6 tiene la apertura de histéresis más ancha y la distribución de tamaño de poro más amplia, lo cual incluye diámetros de poro más grandes. Las aperturas de histéresis que muestran los catalizadores MSC1-MSC3 corresponden principalmente a poros de forma cilíndrica abiertos por ambos lados, en tanto que las de los catalizadores MSC4-MSC6 corresponden a poros tipo botella<sup>39, 40</sup>.



**Fig. 13.** Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> preparados *ex situ*, MSC1-MSC6.



**Fig 14.** Distribuciones de tamaño de poro BJH de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> preparados ex situ , MSC1-MSC6.

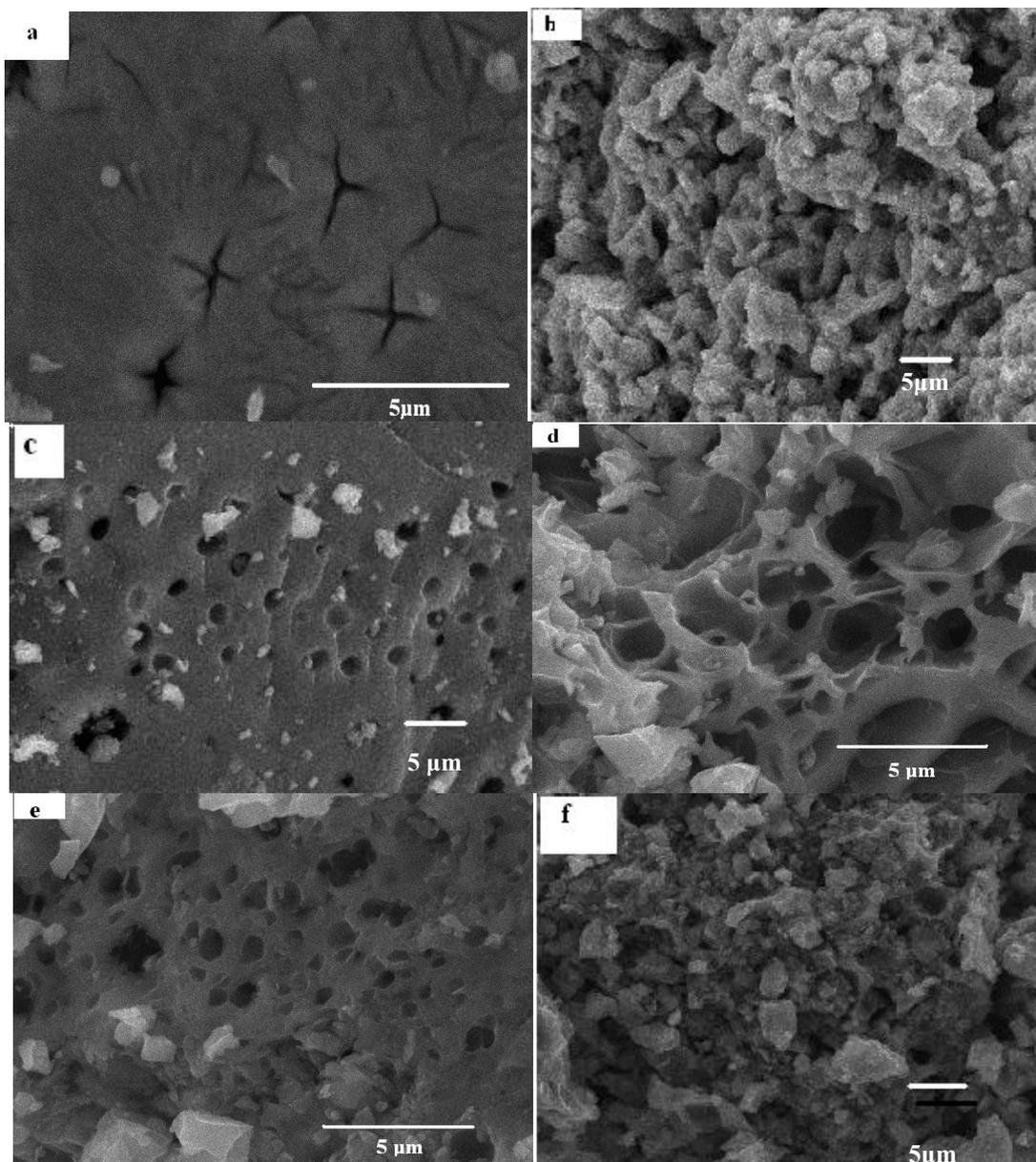
### 3.5 SEM y TEM de los catalizadores MSC1-MSC6.

Las micrografías que se obtienen a partir de SEM para los catalizadores preparados de MoS<sub>2</sub>, se muestran en la Fig. 15. Con excepción de MSC1, las micrografías de los demás sólidos muestran cavidades que resultan probablemente de la eliminación de gases durante el proceso de descomposición térmica. Muy pocas cavidades se observan en la micrografía de MSC1, lo cual se corresponde con los datos obtenidos de la porosimetría indicando una organización porosa muy poco desarrollada.

En las micrografías que se obtienen por TEM (véase Fig 16), se aprecia una microestructura muy desordenada, donde el espaciado de capas corresponde al apilamiento de los planos (002) del MoS<sub>2</sub><sup>62</sup>. Para los catalizadores MSC2-MSC6 se observa en promedio un menor grado de apilamiento interplanar (002) (ver Fig.16b), que el que se encuentra en el catalizador MSC1, obtenido por descomposición de ATTM puro (Fig .16a). Esto también se comprueba por XRD, como ya se discutió anteriormente.

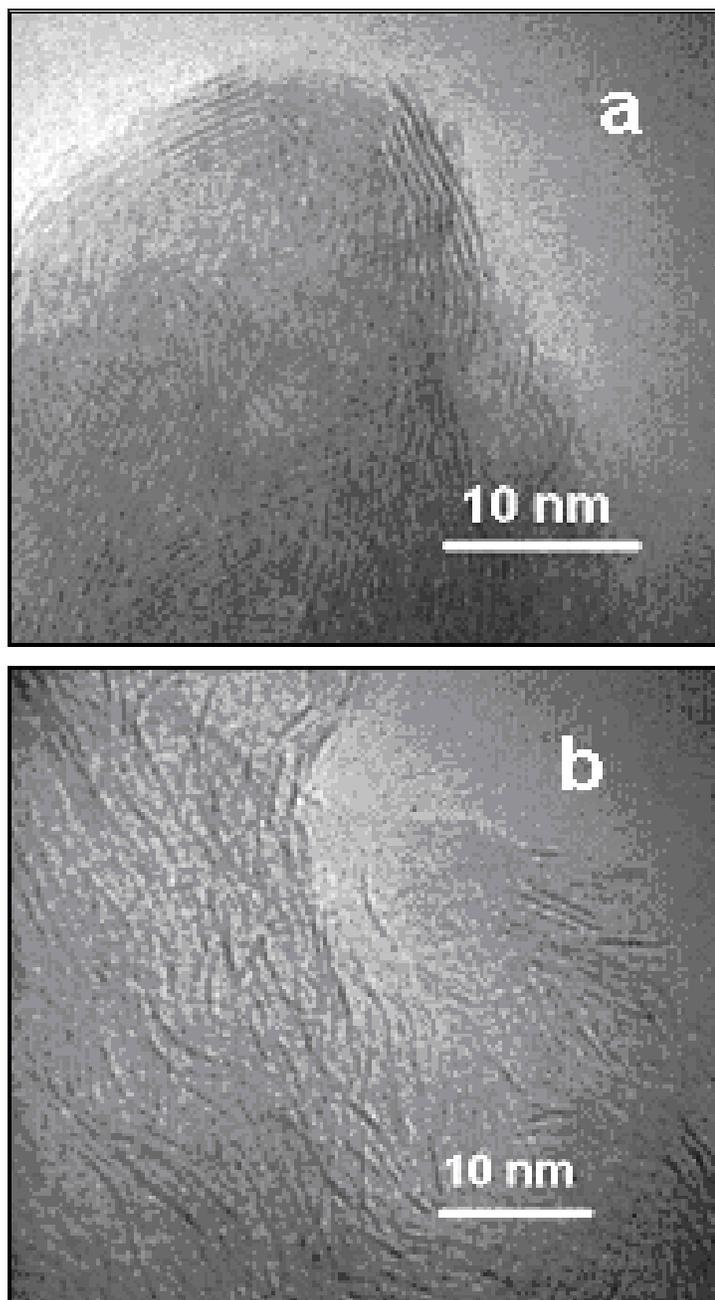
### 3.6 Actividad catalítica de los catalizadores MSC1-MSC6, en la hidrogenación de ciclohexeno.

Al efectuar el análisis de los datos cinéticos mediante el método de integración, se encuentra que la reacción de hidrogenación de ciclohexeno sigue un modelo de primer orden durante las cinco horas de medición. Además, se puede observar en la Tabla III que las conversiones de ciclohexeno producidas por los catalizadores MSC1 y MSC6 son prácticamente idénticas indicando que el precursor MSP6 (CTAT), comparado con el MSP1 (ATTM), no origina un catalizador de MoS<sub>2</sub> con mayor actividad.



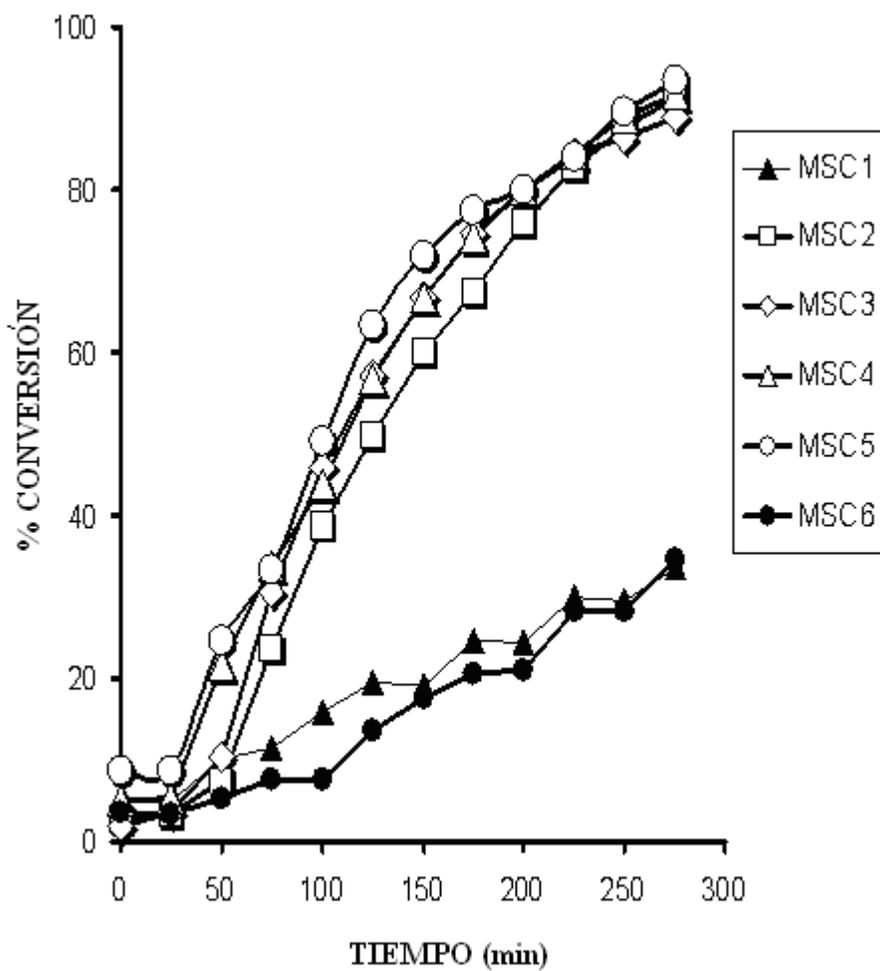
**Fig. 15.** Micrografías de SEM de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> preparados *ex situ*:

a) MSC1, b) MSC2, c) MSC3, d) MSC4; e) MSC5, y f) MSC6.

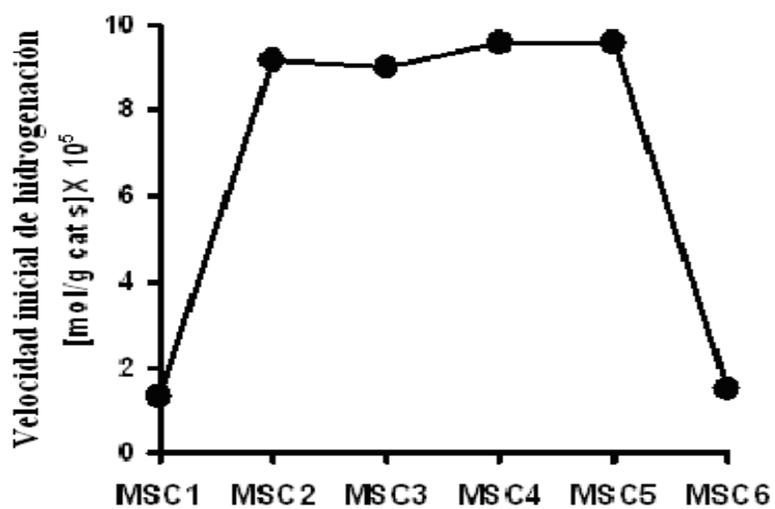


**Fig. 16.** Micrografías de TEM de los catalizadores de  $\text{MoS}_2$   
a) MSC1 y b) MSC6.

También pueden observarse conversiones entre 88.8–93.5 %, en aquellos catalizadores producidos a partir de mezclas de precursores conteniendo alguna cantidad de ATTM. Con base en los resultados que se muestran en la Tabla III puede determinarse que la relación de velocidades iniciales de reacción para los catalizadores MSC6 y MSC1 es de 1.4, mientras que la relación de velocidades iniciales entre MSC4 y MSC1 es 7 veces más grande. Este incremento puede atribuirse a una mayor dispersión de los catalizadores producida por la presencia de carbón generado durante la descomposición de los precursores ATTM-CTAT; sin embargo al descomponerse el precursor MP6 (CTAT) puede producirse una gran cantidad de carbón superficial que bloquee los sitios activos y conduzca a una disminución en la actividad del catalizador MSC6. La velocidad inicial para el catalizador MSC1 es de una magnitud semejante a las que se reportan para la reacción de hidrogenación de ciclohexeno, en sistemas similares<sup>50</sup> y también en catalizadores soportados Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>63</sup>. En los catalizadores preparados de sulfuro de molibdeno MSC1-MSC6 no puede identificarse alguna correlación entre los valores de área superficial (Tabla II) y los de actividad catalítica (Tabla III), siendo éste el comportamiento general que se observa en los sulfuros catalizadores<sup>64</sup>. En la Fig. 18 se comparan las velocidades iniciales de reacción en la hidrogenación de ciclohexeno, calculadas para los catalizadores de la serie MSC.



**Fig.17.** Gráfica de avance de reacción en la hidrogenación de ciclohexeno, para la serie de catalizadores MSC1-MSC6.



**Fig. 18.** Gráfica de velocidades iniciales de hidrogenación para la serie de catalizadores MSC1-MSC6.

**Tabla III.** Datos cinéticos para los catalizadores de MoS<sub>2</sub>

MSC1-MSC6.

Catalizador	% conversión	$k(10^5), s^{-1}$	Velocidad inicial de reacción [mol/g cat s]10 <sup>5</sup>
MSC1	33.7	2.0	1.3
MSC2	91.2	14.0	9.2
MSC3	88.8	13.8	9.0
MSC4	91.6	14.7	9.6
MSC5	93.5	14.7	9.6
MSC6	34.5	2.3	1.5

### 3.7 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de LTAT.

El tiomolibdato de lauriltrimetilamonio, LTAT, se caracterizó por resonancia magnética nuclear de hidrógeno (véase la Fig 19). En el espectro de RMN-<sup>1</sup>H de LTAT se pueden apreciar las siguientes señales: a 3.42 ppm, un singulete que integra para 18H's y es asignado a los hidrógenos alfa ( $\alpha$ ) de los CH<sub>3</sub> enlazados directamente al nitrógeno del ion amonio; a 3.14 ppm un singulete que integra para 4 H's y es asignado a los hidrógenos de los grupos metileno alfa (CH<sub>2</sub>) que se encuentran unidos al átomo de nitrógeno; a 1.74 ppm un singulete ancho que integra para 4H's y es asignado a los hidrógenos beta del CH<sub>2</sub> en la cadena del grupo cetilo; a 1.36 ppm un singulete ancho que integra para 36H's y es asignado a los hidrógenos metilénicos del metileno gamma adelante del grupo laurilo y finalmente a 0.96 ppm un triplete (J= 7 Hz) que integra para 6H's y es asignado a los hidrógenos del metilo, localizado al final de la cadena del laurilo. Los desplazamientos químicos que se observan en el espectro de resonancia magnética nuclear de este compuesto concuerdan con los reportados por otros investigadores en moléculas analogas<sup>45</sup>. En la Tabla IV. se concentra la información de RMN-<sup>1</sup>H para este compuesto.

De acuerdo con la información obtenida a partir del espectro de RMN-<sup>1</sup>H para LTAT, su estructura más probable es

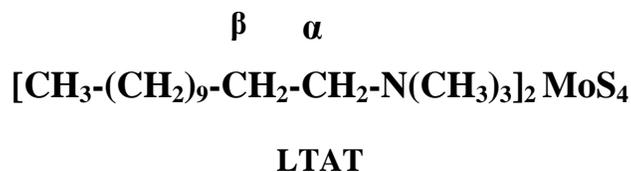
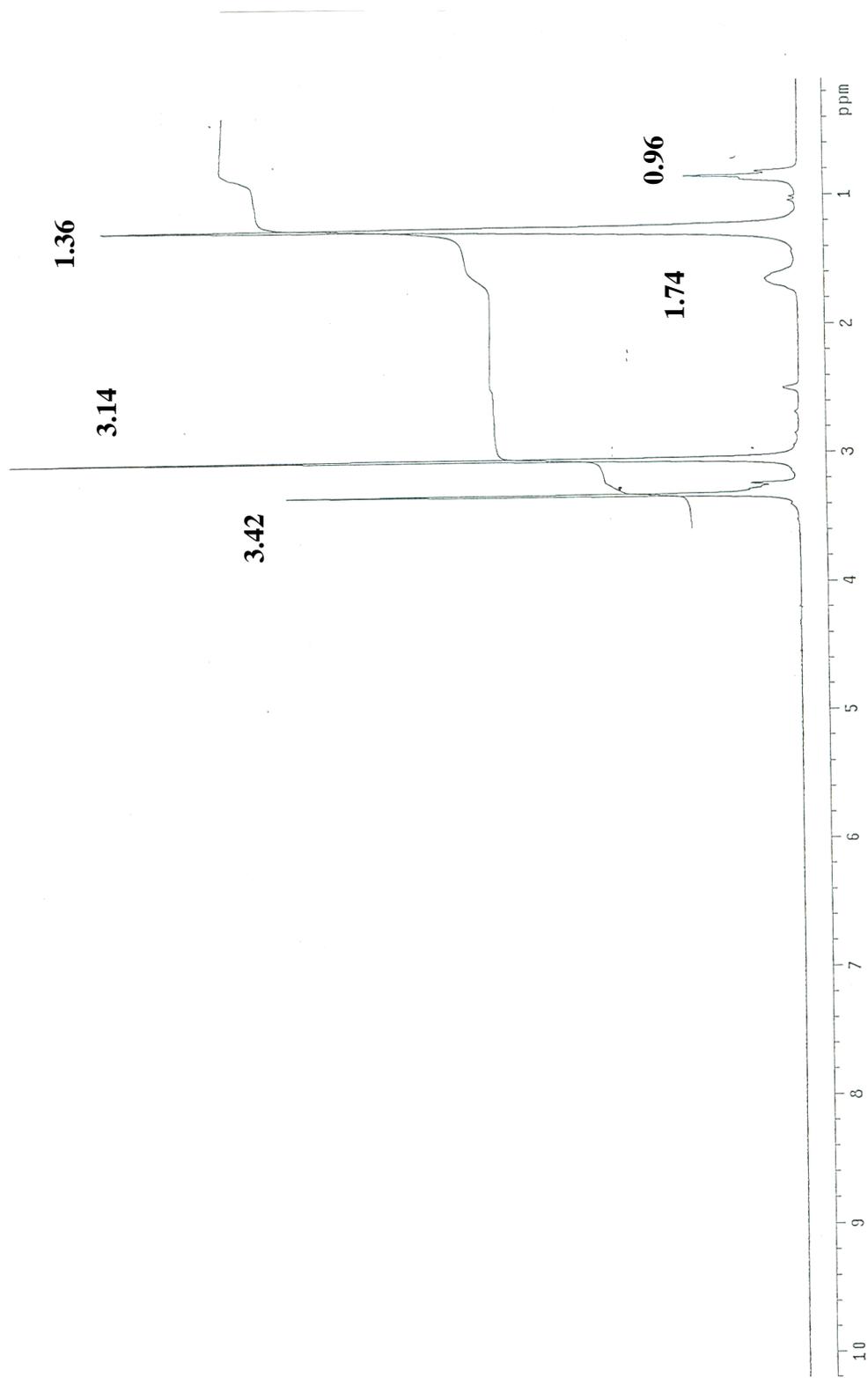


Tabla IV . Datos de RMN-<sup>1</sup>H para LTAT

Desplazamiento Químico $\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento J ( Hz)	Integración	Tipo de protón
3.42	singulete	---	18 H	<b>CH<sub>3</sub>-N</b>
3.14	singulete	---	4 H	<b>CH<sub>2</sub>-N</b>
1.74	singulete	---	4 H	<b>CH<sub>2</sub> -CH<sub>2</sub>-N</b>
1.36	singulete ancho	---	36 H	<b>-CH<sub>2</sub>-</b>
0.96	triplete	7	6 H	<b>CH<sub>3</sub> terminal</b>



**Fig. 19.** Espectro RMN-<sup>1</sup>H- de tiomolibdato de lauriltrimetilamonio (LTAT)

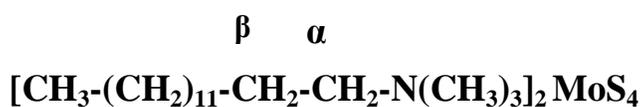
### 3.8 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de MTAT.

El tiomolibdato de miristiltrimetilamonio MTAT, se caracteriza por resonancia magnética nuclear de hidrógeno, (véase la Fig 20). La interpretación del espectro de RMN de MTAT se realiza en la misma forma que para LTAT y en la Tabla V se concentra la información de RMN-<sup>1</sup>H para este compuesto.

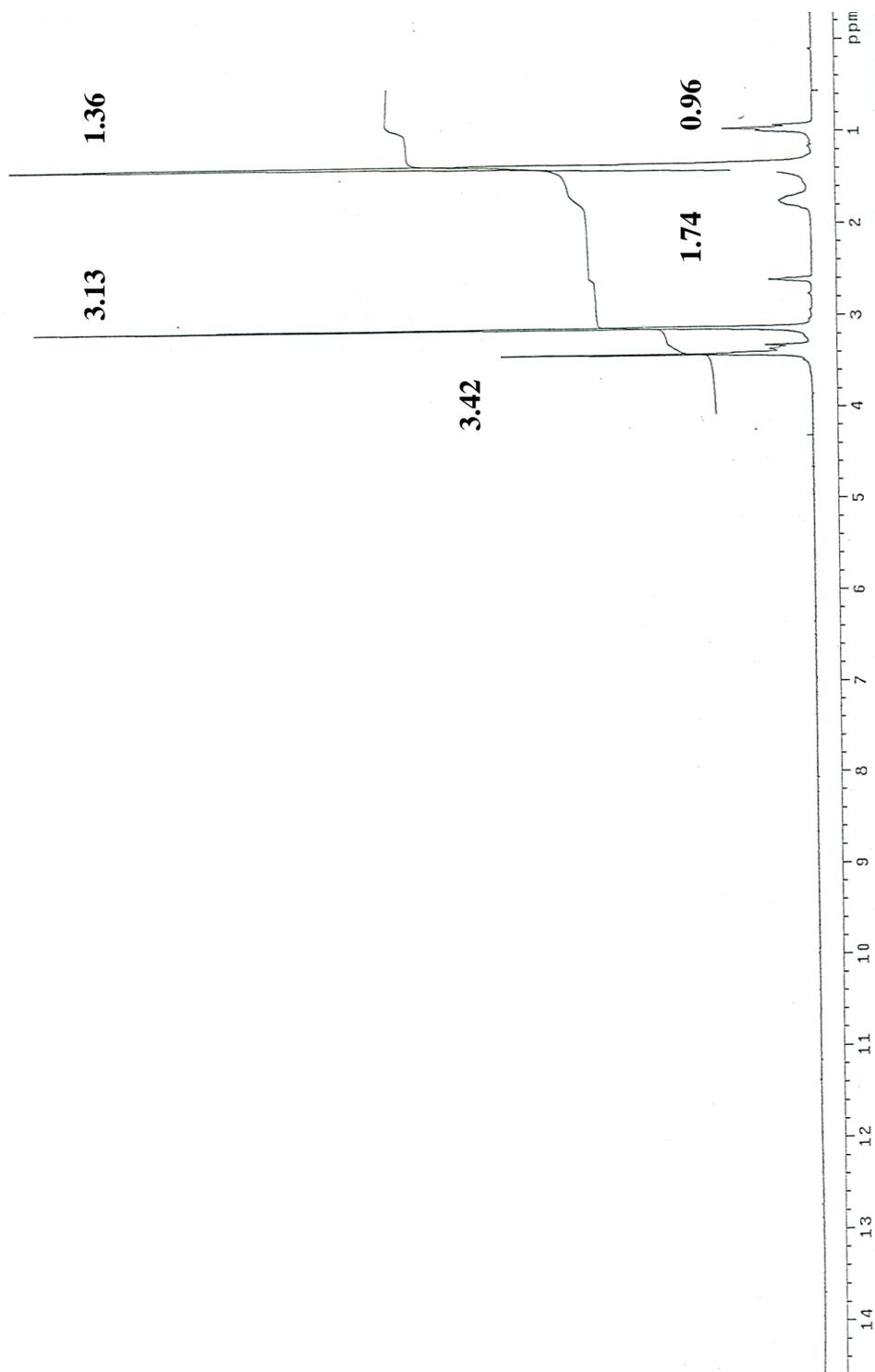
**Tabla V. Datos de RMN-<sup>1</sup>H para MTAT**

<b>Desplazamiento Químico <math>\delta</math> (ppm)</b>	<b>Multiplicidad</b>	<b>Constante de acoplamiento J ( Hz)</b>	<b>Integración</b>	<b>Tipo de protón</b>
3.42	singulete	---	18 H	<b>CH<sub>3</sub>-N</b>
3.13	singulete	---	4 H	<b>CH<sub>2</sub>-N</b>
1.74	singulete	---	4 H	<b>CH<sub>2</sub> -CH<sub>2</sub>-N</b>
1.36	singulete ancho	---	44 H	<b>-CH<sub>2</sub>-</b>
0.96	triplete	7	6 H	<b>CH<sub>3</sub> terminal</b>

De acuerdo con la información obtenida a partir del espectro de RMN-<sup>1</sup>H para MTAT, su estructura más probable es :



**MTAT**



**Fig. 20.** Espectro RMN-  $^1\text{H}$  de tiomolibdato de miristiltrimetilamonio (MTAT)

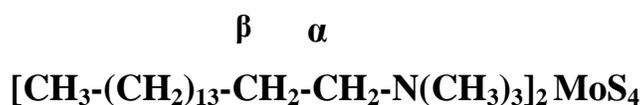
### 3.9 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de CTAT.

El tiomolibdato de cetiltrimetilamonio CTAT se caracteriza por resonancia magnética nuclear de hidrógeno, (véase la Fig 21). La interpretación del espectro de RMN de MTAT se realiza en la misma forma que para LTAT y en la Tabla VI se concentra la información de RMN-<sup>1</sup>H para este compuesto.

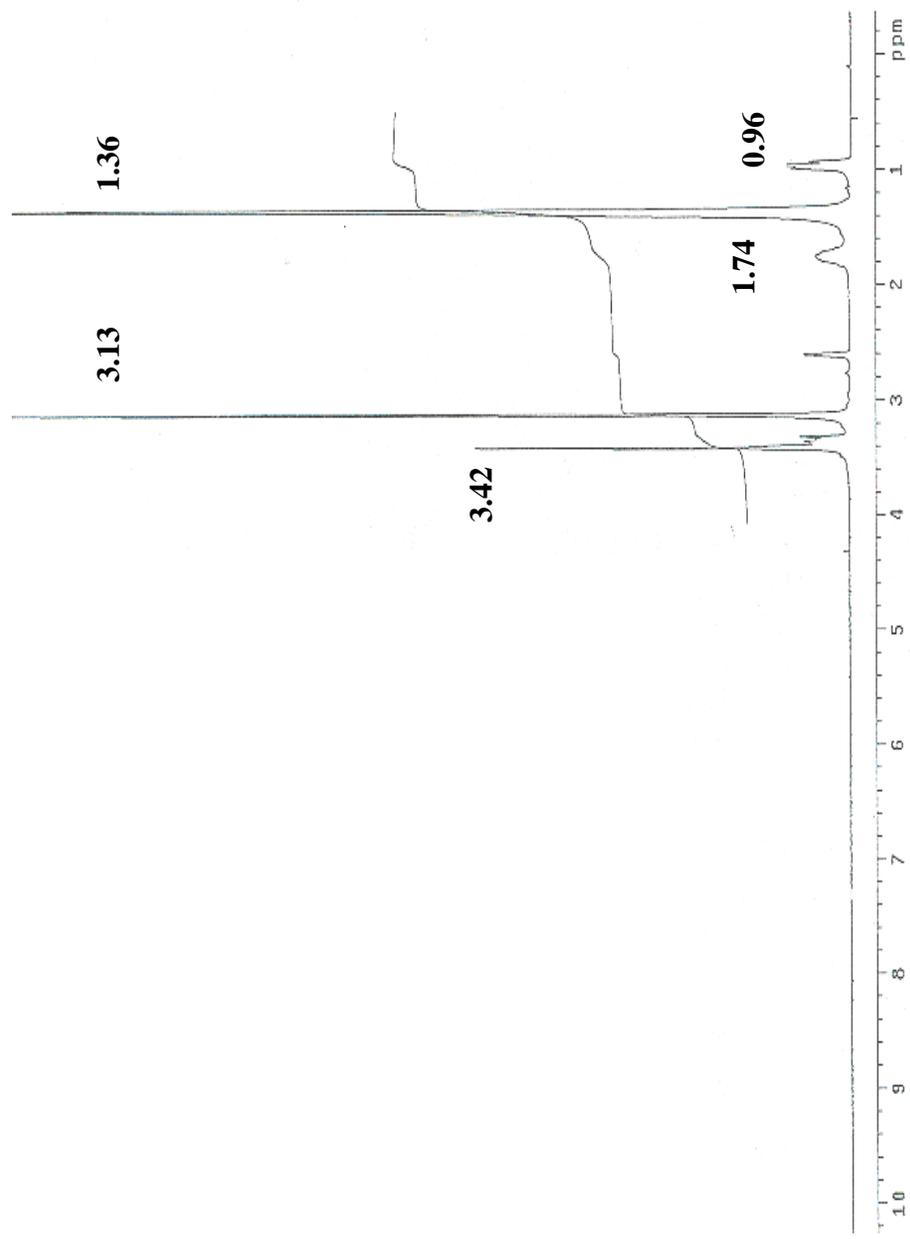
**TablaVI. Datos de RMN-<sup>1</sup>H para CTAT**

<b>Desplazamiento Químico <math>\delta</math> (ppm)</b>	<b>Multiplicidad</b>	<b>Constante de acoplamiento J ( Hz)</b>	<b>Integración</b>	<b>Tipo de protón</b>
<b>3.42</b>	<b>singulete</b>	<b>---</b>	<b>18 H</b>	<b>CH<sub>3</sub>-N</b>
<b>3.13</b>	<b>singulete</b>	<b>---</b>	<b>4 H</b>	<b>CH<sub>2</sub>-N</b>
<b>1.74</b>	<b>singulete</b>	<b>---</b>	<b>4 H</b>	<b>CH<sub>2</sub> -CH<sub>2</sub>-N</b>
<b>1.36</b>	<b>singulete ancho</b>	<b>---</b>	<b>52 H</b>	<b>-CH<sub>2</sub>-</b>
<b>0.96</b>	<b>triplete</b>	<b>7</b>	<b>6 H</b>	<b>CH<sub>3</sub> terminal</b>

De acuerdo con la información obtenida a partir del espectro de RMN-<sup>1</sup>H para el precursor MP6 (CTAT), su estructura más probable es:



**CTAT**



**Fig. 21.** Espectro de RMN<sup>1</sup>H de tiorolobdato de cetiltrimetilamonio (CTAT).

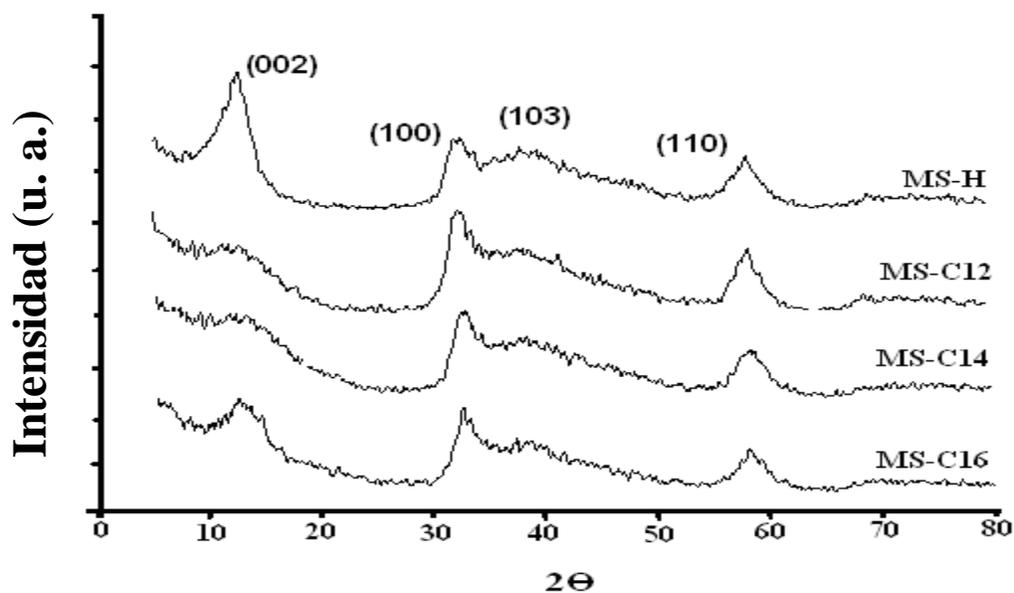
### 3.1.0 Difractogramas de rayos X de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> obtenidos *in situ* en la HDS de DBT.

Todas las muestras obtenidas por descomposición *in situ* son microcristalinas. El patrón para la muestra MS-H( Fig.22a), generada por descomposición de ATTM está compuesto de varios picos amplios, que corresponden a las reflexiones (002), (100), (103), (110) y (008), las cuales corresponden a la estructura del MoS<sub>2</sub>-2H con características de ser una especie pobremente cristalina<sup>51,53, 65</sup>. Los picos anchos indican un material policristalino casi amorfo. Como se mencionó anteriormente, el pico a  $2\theta = 14^\circ$  corresponde a la típica reflexión (002) de MoS<sub>2</sub>-2H, hecho relacionado con un apilamiento basal significativo en la dirección “c” de las partículas de catalizador. La reflexión correspondiente a los planos (100) es menos intensa que en cristales de MoS<sub>2</sub>-2H. La forma asimétrica de la familia (100) se asocia a las de estructuras de capas ordenadas en forma aleatoria<sup>53</sup>.

Los patrones de difracción de rayos X que se muestran en la Fig. 22b-d pertenecen a los catalizadores MS-C12, MS-C14 y MS-C16 obtenidos por descomposición *in situ* a partir de los precursores LTAT, MTAT y CTAT, respectivamente. Al analizar estos patrones se identifican las reflexiones (100), (103) y (110) de MoS<sub>2</sub>-2H. La baja intensidad de la reflexión (002) sugiere una alta dispersión del material, en donde el MoS<sub>2</sub> está constituido por cristalitas de muy pocas capas atómicas; la dispersión se atribuye a la presencia del carbón derivado de la descomposición de esos precursores con cadenas hidrocarbonadas, semejante al MoS<sub>2</sub> altamente disperso reportado por otros investigadores en catalizadores de MoS<sub>2</sub> soportados sobre carbón<sup>55, 56</sup>. Este tipo de difractogramas también ha sido encontrado en muestras de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> preparadas por

el método por exfoliación química<sup>56,57</sup>.

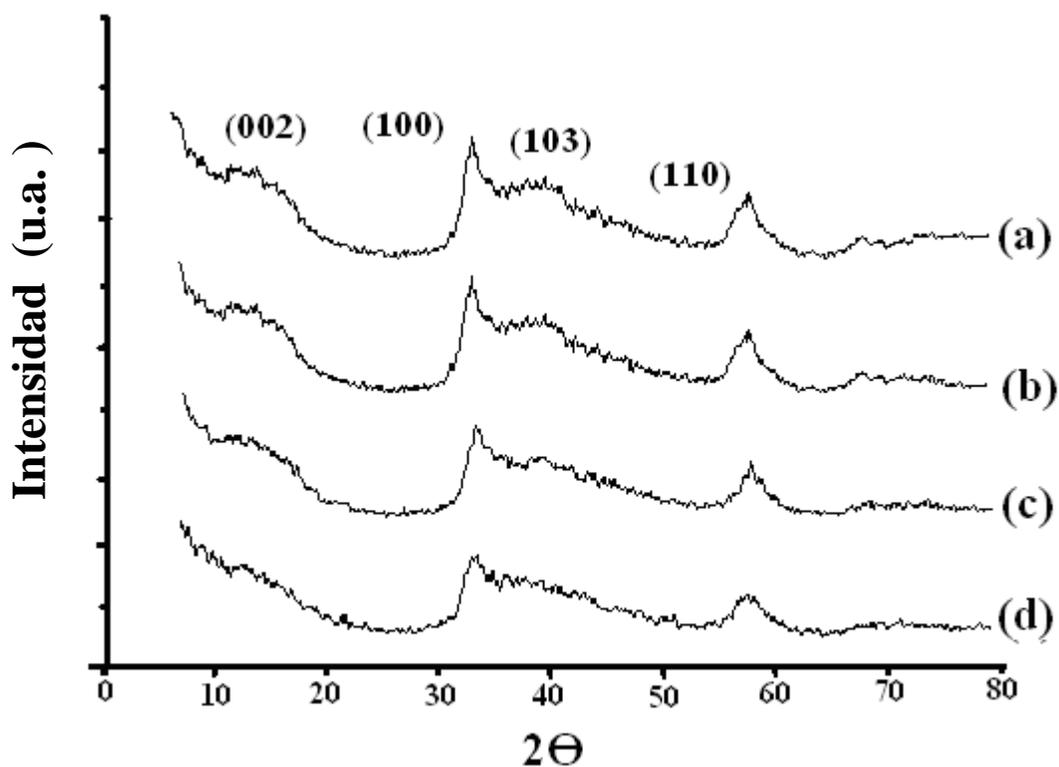
La observación anterior puede ser aplicada en los catalizadores promovidos con Co, CoMS-H, CoMS-C12, CoMS-C14 y CoMS-C16 cuyos difractogramas se comparan en la Fig. 23. En general todos estos patrones de difracción concuerdan con aquellos reportados para una estructura de MoS<sub>2</sub> pobremente cristalina<sup>66</sup>, con un pico de difracción (002) muy débil a  $2\theta = 14^\circ$ . Una característica importante en los difractogramas de la serie de catalizadores CoMS-R, es la ausencia de algunas reflexiones asociadas con la fase Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, las cuales normalmente son observadas en la difracción de rayos X de sulfuros bimetalicos del tipo CoMo<sup>67</sup>. Este hecho puede atribuirse a la formación de microcristalitos de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, dispersos en la alta área superficial de los compuestos de la serie CoMS-R.



**Fig.22.** Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de MoS<sub>2</sub>

no promovidos obtenidos *in situ* en la HDS de DBT: a) MS-H;

b) MS-C12; c) MS-C14 y d) MS-C16.



**Fig. 23.** Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> promovidos con Co obtenidos *in situ* en la HDS de DBT: a) CoMS-H; b) CoMS-C12; c) CoMS-C14 y d) CoMS-C16.

### 3.1.1 Análisis elemental por EDX de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> obtenidos *in situ* en la HDS de DBT.

El análisis por EDX de los catalizadores MoS<sub>2</sub> no promovidos de la serie MS-R, se presenta en la Tabla VII. En ella se observa que la relación atómica S/Mo en todas las

muestras es aproximadamente de dos (1.97- 2.40), hecho que señala la formación sistemática de la fase MoS<sub>2</sub>. El hecho de partir de compuestos con cadenas largas de átomos de carbono sugiere que los productos generados a partir de los tiometalatos de tetraalquilamonio tendrán más carbón adsorbido sobre la superficie del sulfuro. En contrapartida con otros catalizadores deficientes en azufre que son obtenidos por descomposición *in situ* de precursores en la hidrodesulfuración de DBT<sup>34</sup>, los catalizadores de la serie MS-R no presentan una deficiencia en el contenido de azufre.

**Tabla VII.** Área superficial, volumen total de poro y relaciones atómicas determinadas por EDX, para los catalizadores de MoS<sub>2</sub> no promovidos.

Catalizador (MS-R)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen total de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Mo	S/Mo
MS-H	104	0.09	1	2.06
MS-C12	443	0.48	1	1.97
MS-C14	73.0	0.20	1	2.40
MS-C16	149	0.38	1	2.20

Los resultados del análisis por EDX para los catalizadores MoS<sub>2</sub> promovidos de la serie CoMS-R se encuentran en la Tabla VIII. En esta tabla se aprecia que la relación

atómica S/Mo en todas las muestras es aproximadamente de dos (1.90 – 2.70), señalando la presencia de MoS<sub>2</sub> y también de azufre molecular en aquellos que presentan una mayor relación atómica S/Mo. Sin embargo en CoMS-C12 y CoMS-C14 el promotor cobalto no fue detectado y en CoMS-C16 se encuentra aproximadamente la mitad del cobalto adicionado al precursor CoCTAT. Lo anterior se atribuye a las altas áreas superficiales obtenidas para estos materiales (315- 369 m<sup>2</sup>/g) que bajo las condiciones de descomposición *in situ* de sus correspondientes precursores con contenido de carbono CoLTAT, CoMTAT y CoCTAT, conducen a una distribución homogénea del cobalto en la matriz de MoS<sub>2</sub> y carbón amorfo . Otra posibilidad es que en estos materiales con alta área superficial se hayan formado cúmulos atómicos segregados donde no se logró realizar el análisis por EDX<sup>68</sup> .

### **3.1.2 Áreas superficiales y volúmenes de poro de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> obtenidos *in situ* en la HDS de DBT.**

En la Tabla VII se enlistan los valores de área y el volumen de poro total para los catalizadores no promovidos de la serie MS-R producidos por descomposición *in situ* de los precursores ATTM, LTAT, MTAT y CTAT. Puede observarse que el área superficial alcanza un máximo de 443 m<sup>2</sup>/g para MS-C12 y luego decrece dramáticamente en los catalizadores MS-C14 y MS-C16. Se considera que conforme aumenta gradualmente la cadena hidrocarbonada en los precursores MTAT y CTAT, también aumenta la cantidad de carbón que -- por descomposición *in situ* -- se adsorbe en la fase MoS<sub>2</sub>; el exceso de carbón probablemente empieza a depositarse sobre la superficie activa del sulfuro de molibdeno y el área superficial decrece significativamente en comparación con la del

MS-C12, generado a partir del precursor LTAT, que contiene una cadena hidrocarbonada más corta. La disminución en el área superficial de estos catalizadores (MS-C14 y MS-C16) probablemente se debe a un proceso de sinterización de partículas parecido al encontrado en la descomposición térmica de ATTM puro en una mezcla de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ , en donde se producen materiales de  $\text{MoS}_2$  con áreas específicas moderadas.<sup>58, 63</sup>

De los resultados que se muestran en la Tabla VII, se observa que el contenido de carbón del precursor de  $\text{MoS}_2$  tiene un efecto importante sobre las áreas superficiales y también sobre los volúmenes totales de poro. Así, en el caso de aquellos catalizadores que contienen carbón, MS-C12 y MS-C16, estos catalizadores muestran áreas de 1.4 a 4.40 veces más grandes que la de MS-H ( $104 \text{ m}^2/\text{g}$ ), obtenido a partir de ATTM puro; con volúmenes de poro totales de 2.2 a 5.3 veces mayores con respecto al catalizador MS-H ( $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Otros investigadores reportan distribuciones de volumen de poro semejantes, para catalizadores de  $\text{MoS}_2$  obtenidos a partir de otras tiosales de alquilamonio<sup>64</sup>.

En la Tabla VIII se enlistan los valores de áreas superficiales y los volúmenes totales de poro para los catalizadores promovidos de la serie CoMS-R producidos por descomposición *in situ* de los precursores CoATTM, CoLTAT, CoMTAT y CoCTAT.

Puede observarse que las áreas superficiales de estos catalizadores generados a partir de precursores con cadenas hidrocarbonadas son de 5.5 a 6.6 veces mayores con respecto a CoMS-H ( $57.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ), que se produce a partir de un precursor sin contenido de carbón (ATTM). El tamaño de poro en estos catalizadores muestra una correlación directa con el tamaño de la cadena hidrocarbonada; el volumen total de poro aumenta en el mismo sentido desde  $0.07 \text{ cm}^3/\text{g}$  para el catalizador CoMS-H, hasta  $0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$  para

CoMS-C16. Se piensa que la adición del cobalto ayuda a mantener la porosidad de estos materiales y contribuye a evitar el efecto de sinterización, que ocasionaría una disminución en el área superficial <sup>41</sup>.

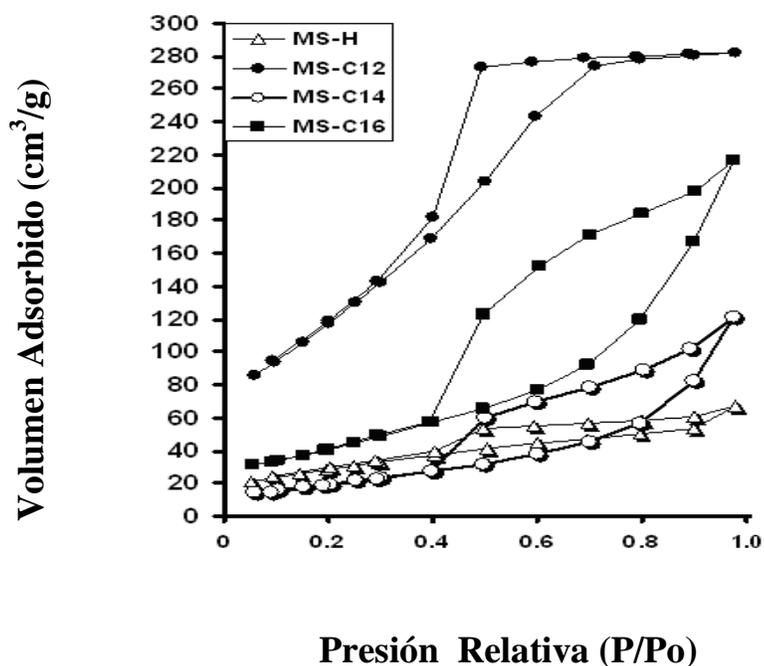
**Tabla VIII.** Área superficial específica, volumen total de poro y relaciones atómicas determinadas por EDX, para los catalizadores de MoS<sub>2</sub> promovidos

<b>Catalizador ( CoMS-R )</b>	<b>Área superficial ( m<sup>2</sup>/g )</b>	<b>Volumen total de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Mo</b>	<b>S/Mo</b>	<b>Co/Mo</b>
<b>CoMS-H</b>	57.2	0.07	1	2.70	0.70
<b>CoMS-C12</b>	315	0.14	1	2.20	0.00
<b>CoMS-C14</b>	377	0.28	1	2.30	0.00
<b>CoMS-C16</b>	369	0.38	1	1.90	0.16

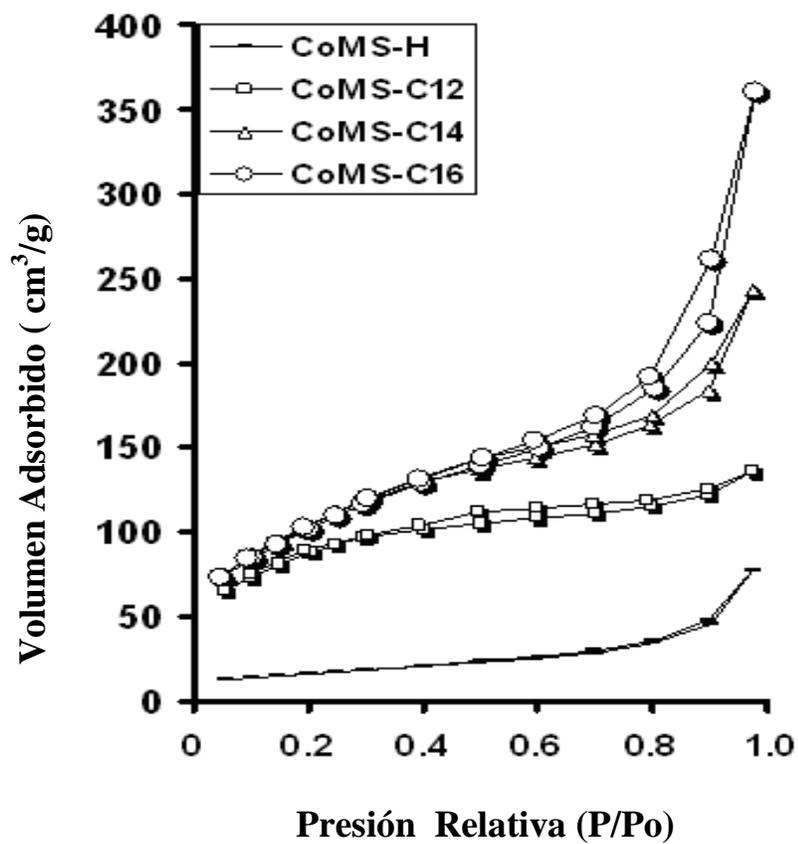
Las isothermas de adsorción y las distribuciones de volúmenes de poro para las series de catalizadores MS-R y CoMS-R se muestran en las Figs. 24-27, respectivamente. En éstas se observa que todos los catalizadores exhiben isothermas del Tipo IV; los catalizadores MS-H y CoMS-H presentan sistemas porosos poco desarrollados en comparación con el resto de la series MS-R y CoMS-R. Los catalizadores MS-C12,MS-C14 y MS-C16 tienen los sistemas porosos más desarrollados, las aperturas de histéresis más anchas y las distribuciones de tamaño de poro más amplias. Como se aprecia en la Fig 26, el diámetro de poro promedio (APD, su sigla en inglés) para la serie de catalizadores

MS-R es cercano a los 36 Å, por lo cual todos son sólidos mesoporosos.

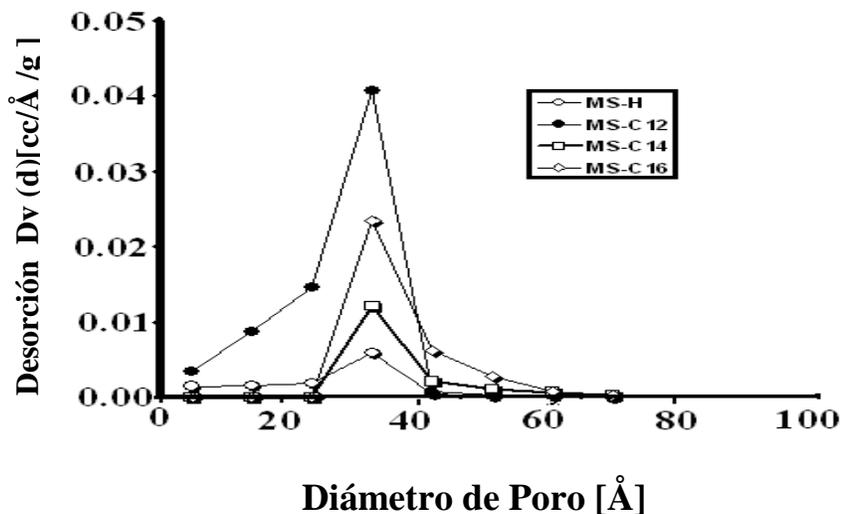
Asimismo, en la Fig. 25 puede observarse que los catalizadores promovidos CoMS-R, presentan aperturas de histéresis muy angostas que crecen ligeramente conforme aumenta el tamaño de la cadena hidrocarbonada. Además, para esta serie de catalizadores puede observarse (ver Fig. 27) que son materiales mesoporosos con un diámetro promedio de poro entre 18 y 50 Å, aunque puede tenerse alguna contribución por microporos por que la distribución es abierta. Este comportamiento ya se ha observado por otros investigadores al estudiar la HDS de DBT empleando catalizadores trimetálicos del tipo CoMoW y NiMoW <sup>69</sup>.



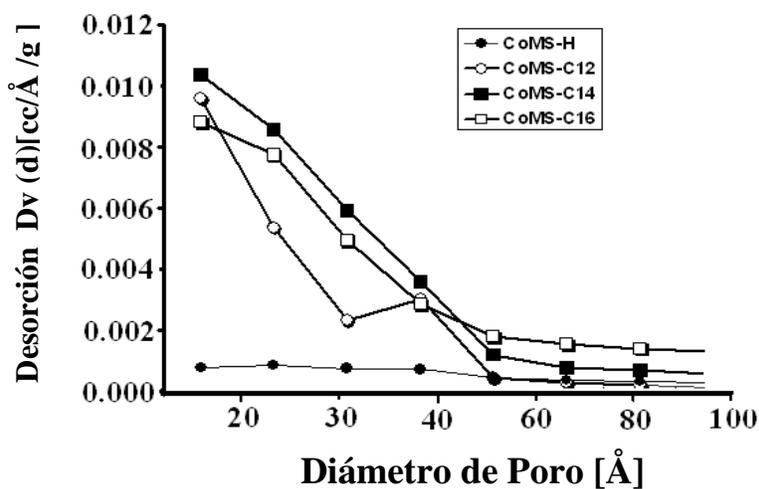
**Fig. 24.** Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> obtenidos *in situ* en la HDS de DBT: a) MS-H, b) MS-C12, c) MS-C14, y d) MS-C16.



**Fig. 25.** Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores de  $\text{MoS}_2$  promovidos obtenidos *in situ* en la HDS de DBT: a) CoMS-H, b) CoMS-C12, c) CoMS-C14, y d) CoMS-C16.



**Fig. 26.** Distribuciones de tamaño de poro BJH de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> no promovidos obtenidos *in situ* en la HDS de DBT: a) MS-H, b) MS-C12, c) MS-C14, y d) MS-C16.

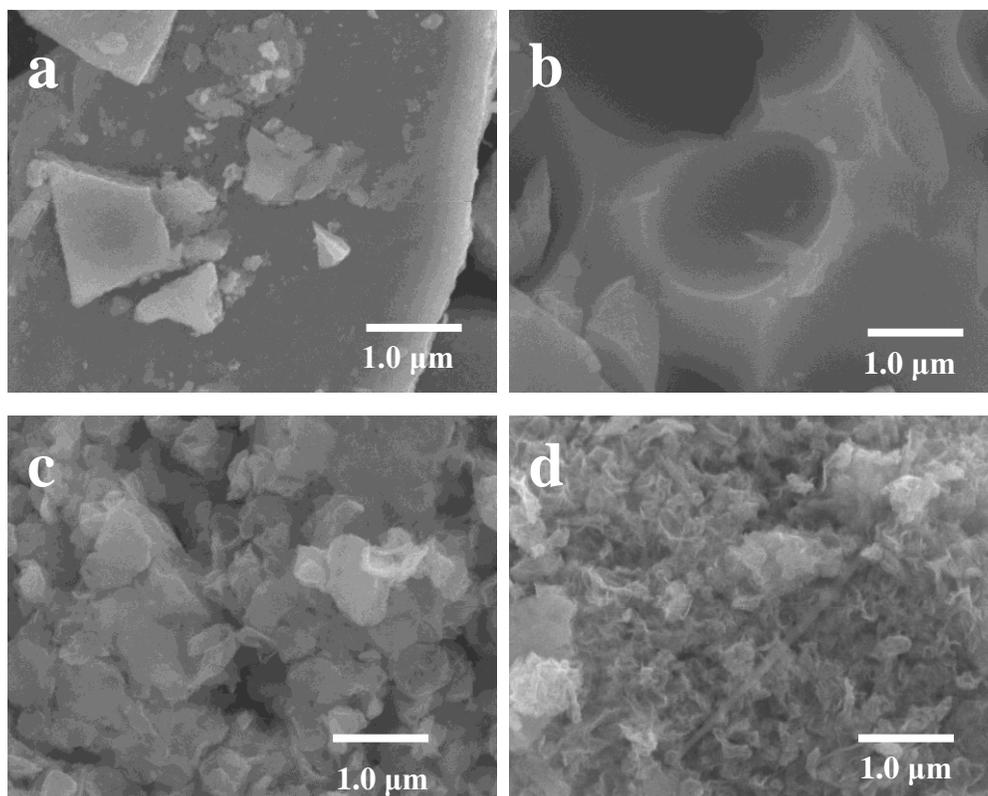


**Fig. 27.** Distribuciones de tamaño de poro BJH de los catalizadores promovidos de MoS<sub>2</sub> obtenidos *in situ* en la HDS de DBT: a) CoMS-H, b) CoMS-C12, c) CoMS-C14, y d) CoMS-C16.

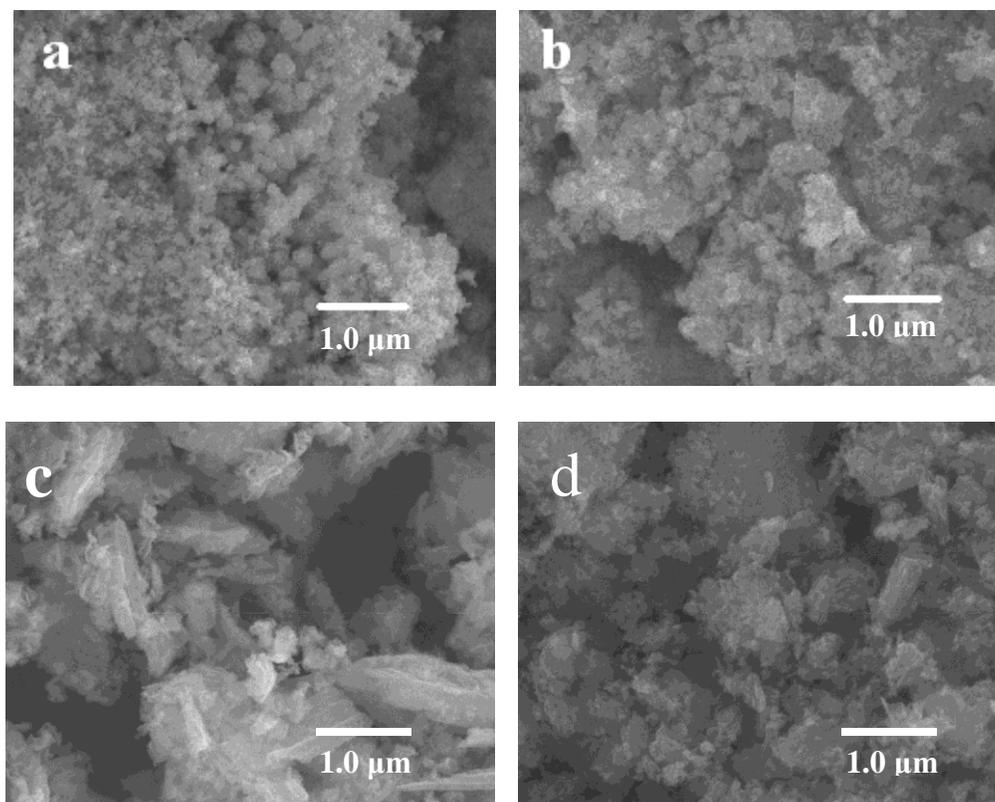
### 3.1.3 SEM de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> obtenidos *in situ* en la HDS de DBT.

Las imágenes de SEM para los catalizadores MS-H, MS-C12, MS-C14 y MS-C16, se muestran en la Fig. 28. Para MS-H (Fig. 28a) se observan pocas cavidades formadas por aglomeración de pequeñas placas del material y concuerdan con la presencia de una organización macroporosa poco desarrollada. Para MS-C12 (Fig. 28b) la micrografía muestra cavidades muy uniformes con una organización macroporosa muy desarrollada. En el caso de MS-C14 (Fig. 28c) y MS-C16 (Fig. 28d), las imágenes revelan estructuras más desordenadas y cavidades aparentemente formadas por la aglomeración de partículas pequeñas. Las cavidades que se generan en los catalizadores MS-C12, MS-C14 y MS-C16 son consistentes con sus isothermas experimentales (propias de materiales mesoporosos) y pueden ser el resultado de la descomposición de la estructura orgánica de los precursores. La baja porosidad del catalizador MS-H -- que no contiene grupo orgánico -- también se refleja en su isoterma experimental.

Las imágenes de SEM para los catalizadores promovidos CoMS-H, CoMS-C12, CoMS-C14 y Co MS-C16, se muestran en la Fig. 29. En CoMS-H (Fig. 29a) se observan pocas cavidades y una organización porosa poco desarrollada. En las micrografías correspondientes al resto de la serie CoMS-R (Figs 29b-d) se aprecian aglomerados muy desordenados, que concuerdan con las amplias distribuciones de poro obtenidas. Las cavidades de estos materiales se deben a la aglomeración de partículas muy pequeñas.



**Fig. 28.** Micrografías de SEM de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> no promovidos obtenidos *in situ* en la HDS de DBT: a) MS-H; b) MS-C12; c) MS-C14 y d) MS-C16.



**Fig.29.** Micrografías de SEM de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> promovidos obtenidos *in situ* en la HDS de DBT: a) CoMS-H; b) CoMS-C12; c) CoMS-C14 y d) CoMS- C16.

### 3.1.4 Actividad catalítica y selectividad de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> obtenidos *in situ* en la HDS de DBT.

Las propiedades catalíticas de los sulfuros catalizadores no promovidos MS-H, MS-C12, MS-C14, MS-C16 y promovidos CoMS-H, CoMS-C12, Co MS-C14 y CoMS-C16, fueron evaluadas utilizando la reacción modelo de HDS de DBT (ver Fig. 1).

La actividad catalítica (k) de estos materiales, el % de conversión de DBT y también su selectividad expresada como la razón  $[HYD]/[DDS] = PCH/ BP$ , después de cinco horas de reacción se muestran en las Tablas IX y X.

En general, para los catalizadores no promovidos MS-H, MS-C12, MS-C14, MS-C16 (Figs. 30-33) las gráficas de avance de reacción relativo al tiempo indican que THDBT alcanza un máximo en las primeras dos horas de reacción y después decrece lentamente, indicando con esto la preferencia por la ruta HYD. Para MS-H, generado a partir del precursor que no contiene carbón (ATTM), queda sin transformar una mayor cantidad de THDBT (16.4 %) (ver Fig. 30). Sin embargo, en el caso de los catalizadores MS-C12, MS-C14 y MS-C16 (ver Figs. 31- 33 respectivamente), generados a partir de precursores que contienen carbón, al final de las cinco horas de reacción existe una menor concentración de THDBT. Puesto que THDBT se genera por la ruta de hidrogenación, se considera que la presencia de carbón en estos catalizadores ocasiona una mayor dispersión, favoreciendo la ruta de hidrogenación y conduciendo a una mayor transformación del THDBT en fenilciclohexano (PCH), dicitlohexilo (DCH) y también a ciclohexilciclopentilmetilo (CHCPM), un nuevo producto identificado por primera vez en la HDS de DBT. Este hecho señala que el carbón como agente dispersante se aplica también en tiomolibdatos de tetraalquilamonio con cadenas largas, igual que en

tiomolibdatos de tetraalquilamonio de cadenas cortas, produciendo materiales con alta área superficial y alta porosidad.<sup>49</sup>

El catalizador con mayor actividad catalítica es MS-C12 (ver Tabla IX). Si se calculan las relaciones de  $k_{MS-C12}$  con respecto a  $k_{MS-H}$ ,  $k_{MS-C14}$  y  $k_{MS-C16}$ , se encuentra que  $k_{MS-C12}/k_{MS-H} = 1.35$ ;  $k_{MS-C12}/k_{MS-C14} = 1.60$ ;  $k_{MS-C12}/k_{MS-C16} = 1.44$  por lo que el catalizador reacciona 1.35 veces más rápido que MS-H, 1.60 veces más rápido que MS-C14 y 1.44 veces más rápido que MS-C16. De acuerdo con el modelo arista-borde<sup>25</sup>, esta alta actividad se debe a la formación de una gran cantidad de sitios activos generados en los cristalitas del catalizador MS-C12, tanto en los bordes como en las aristas.

Este incremento en la velocidad también se atribuye a una mayor dispersión del catalizador MS-C12, producida por la presencia de carbón amorfo generado durante la descomposición *in situ* del precursor LTAT; sin embargo, al descomponerse los precursores MTAT y CTAT se puede producir una gran cantidad de carbón superficial que bloquea los sitios activos y produce una disminución de la actividad de los catalizadores MS-C14 y MS-C16. Algunos investigadores reportan que el carbón amorfo formado durante la descomposición de precursores que presentan grupos alquilo influye en la actividad y en la selectividad de los catalizadores, durante la HDS de DBT<sup>38, 70, 71</sup>. Para los catalizadores MS-H y MS-C16 se encuentran % de conversión de DBT de 57.4 % y 54.5 % respectivamente y constantes de velocidad específica  $k_{MS-H} = 19.3 \times 10^{-7}$  mol/g s y  $k_{MS-C16} = 18.1 \times 10^{-7}$  mol/g s. En el caso de MS-C16 la conversión es aproximadamente 2.3 veces mayor y la  $k_{MS-C16}$  es 4 veces mayor que la reportada por otros investigadores<sup>40</sup>. De acuerdo con los valores de selectividad de MS-H y MS-C16, estos dos catalizadores en la HDS de DBT siguen la ruta de hidrogenación (HYD/DDS >1); la cual se lleva a

cabo tanto en las aristas como en los bordes. Se observa que la selectividad de MS-C16 es 2.2 veces menor que la de MS-H, debido a una mayor cantidad de sitios activos en la estructura del catalizador MS-C16. En los otros catalizadores no promovidos MS-C12 y MS-C14 se observa una mayor conversión del DBT y selectividades de 2.20 y 6.50 respectivamente, siguiendo la ruta HYD.

En los catalizadores bimetálicos CoMS-H, CoMS-C12, CoMS-C14 y CoMS-C16 (ver Figs. 34-37) se observa el efecto sinérgico del cobalto, con respecto a los catalizadores no promovidos (serie MS-R), produciéndose una mayor concentración de BP (ruta DDS) y solamente una pequeña cantidad de THDBT (ruta HYD), la cual se transforma en PCH rápidamente. Para estos materiales, en la Tabla X se encuentran selectividades (0.4-1.14) menores que las correspondientes a los sistemas no promovidos (1.70-6.50) (ver Tabla IX) por lo que favorecen la desulfuración directa de DBT. En la literatura se reporta que los catalizadores industriales CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también prefieren la ruta DDS.<sup>72</sup> Al compararse los catalizadores de la serie CoMS-R con los de la serie MS-R se encuentra que los primeros tienen conversiones de DBT y constantes de velocidad específica más grandes (ver Tablas IX y X) típico del efecto promotor del cobalto. Otra característica importante que se observa para el catalizador CoMS-C12 es que, además de lograr la máxima conversión de DBT (86.3%) en la serie de catalizadores CoMS-R, tiene una constante de velocidad específica  $k_{\text{CoMS-C12}} = 43.0 \times 10^{-7} \text{ mol/g s}$ , la cual es 2.4- 3.2 veces más grande que las reportadas por otros autores en la HDS de DBT, con catalizadores de sulfuro de Mo producidos por descomposición *in situ* de precursores de tetraalquilamonio promovidos con cobalto<sup>39</sup>. En las Tablas XI y XII se concentran las

composiciones encontradas en la HDS de DBT con los catalizadores de las series MS-R y CoMS-R, respectivamente.

**Tabla IX.** Conversión de DBT, constantes de velocidad específica y selectividad de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> no promovidos obtenidos in situ en la HDS de DBT.

<b>Precursor</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Conversión DBT(%)</b>	<b>k x 10<sup>7</sup> (mol/g.s)</b>	<b><u>[HYD]</u> [ DDS]</b>
<b>ATTM</b>	<b>MS-H</b>	<b>57.4</b>	<b>19.3</b>	<b>3.80</b>
<b>LTAT</b>	<b>MS-C12</b>	<b>74.0</b>	<b>26.1</b>	<b>2.20</b>
<b>MTAT</b>	<b>MS-C14</b>	<b>69.7</b>	<b>16.0</b>	<b>6.50</b>
<b>CTAT</b>	<b>MS-C16</b>	<b>54.5</b>	<b>18.1</b>	<b>1.70</b>

**Tabla X.** Conversión de DBT, constantes de velocidad específica y selectividad de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> promovidos obtenidos in situ en la HDS de DBT.

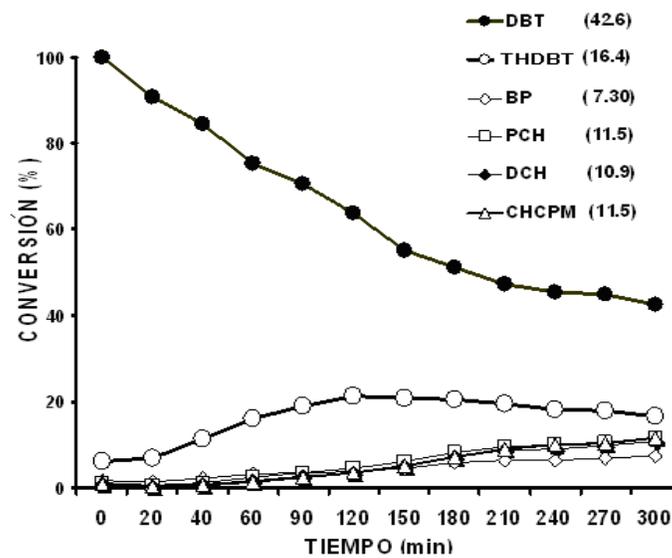
<b>Precursor</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Conversión DBT(%)</b>	<b>k x 10<sup>7</sup> (mol/g.s)</b>	<b><u>[HYD]</u> [ DDS]</b>
<b>CoATTM</b>	<b>CoMS-H</b>	<b>89.0</b>	<b>41.6</b>	<b>0.40</b>
<b>CoLTAT</b>	<b>CoMS-C12</b>	<b>86.3</b>	<b>43.0</b>	<b>0.70</b>
<b>CoMTAT</b>	<b>CoMS-C14</b>	<b>84.1</b>	<b>35.9</b>	<b>1.14</b>
<b>CoCTAT</b>	<b>CoMS-C16</b>	<b>73.6</b>	<b>25.7</b>	<b>0.74</b>

**Tabla XI.** Composición de productos en la HDS de DBT con los catalizadores de la serie MS-R.

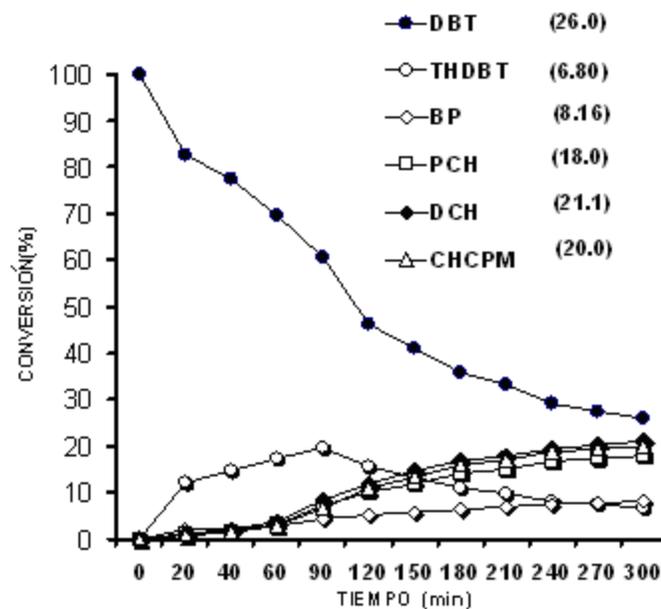
CATALIZADOR	CHCPM (%)	DCH (%)	PCH (%)	BP (%)	THDBT (%)	DBT (%)	CONVERSIÓN DBT (%)
<b>MS-H</b>	<b>11.47</b>	<b>10.87</b>	<b>11.50</b>	<b>7.31</b>	<b>16.42</b>	<b>42.64</b>	<b>57.36</b>
<b>MS-C12</b>	<b>20.0</b>	<b>21.1</b>	<b>18.0</b>	<b>8.16</b>	<b>6.75</b>	<b>26.0</b>	<b>74.0</b>
<b>MS-C14</b>	<b>9.79</b>	<b>9.16</b>	<b>35.77</b>	<b>5.51</b>	<b>9.04</b>	<b>30.32</b>	<b>69.68</b>
<b>MS-C16</b>	<b>10.65</b>	<b>9.82</b>	<b>13.17</b>	<b>7.72</b>	<b>13.15</b>	<b>45.46</b>	<b>54.54</b>

**Tabla XII.** Composición de productos en la HDS de DBT con los catalizadores de la serie CoMS-R.

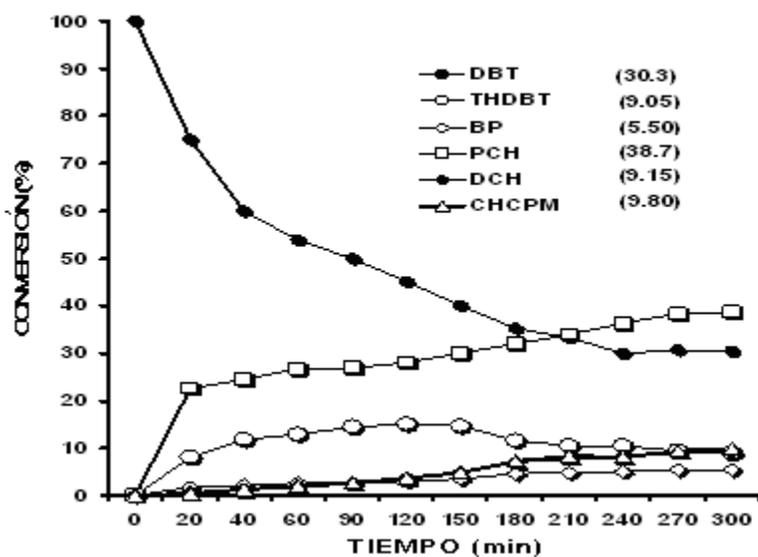
CATALIZADOR	CHCPM (%)	DCH (%)	PCH (%)	BP (%)	THDBT (%)	DBT (%)	CONVERSIÓN DBT (%)
<b>CoMS-H</b>	<b>2.56</b>	<b>6.46</b>	<b>21.68</b>	<b>57.13</b>	<b>1.10</b>	<b>11.05</b>	<b>88.95</b>
<b>CoMS-C12</b>	<b>6.83</b>	<b>10.96</b>	<b>26.71</b>	<b>40.14</b>	<b>1.63</b>	<b>13.70</b>	<b>86.3</b>
<b>CoMS-C14</b>	<b>7.90</b>	<b>11.47</b>	<b>33.56</b>	<b>29.5</b>	<b>2.69</b>	<b>15.88</b>	<b>84.12</b>
<b>CoMS-C16</b>	<b>5.46</b>	<b>7.82</b>	<b>24.01</b>	<b>32.28</b>	<b>3.98</b>	<b>26.42</b>	<b>73.58</b>



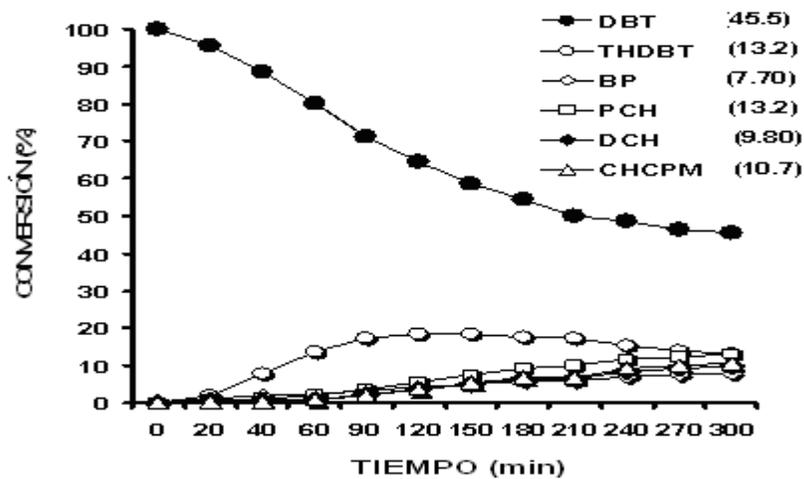
**Fig. 30.** Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-H, producido por descomposición *in situ* de ATTM.



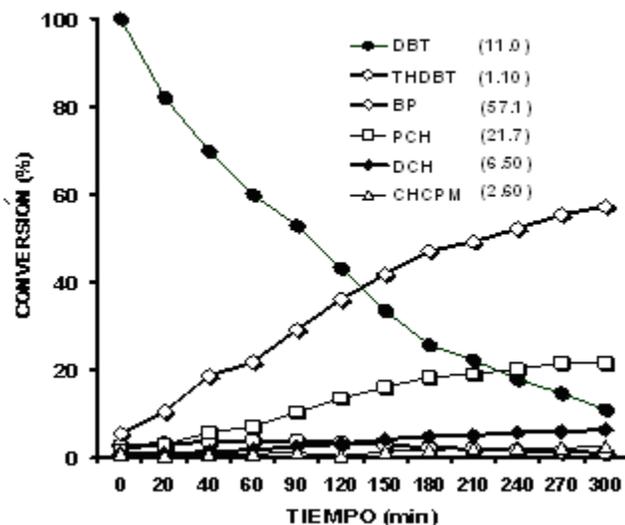
**Fig. 31.** Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-C12, producido por descomposición *in-situ* de LTAT.



**Fig. 32.** Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-C14, producido por descomposición *in-situ* de MTAT.

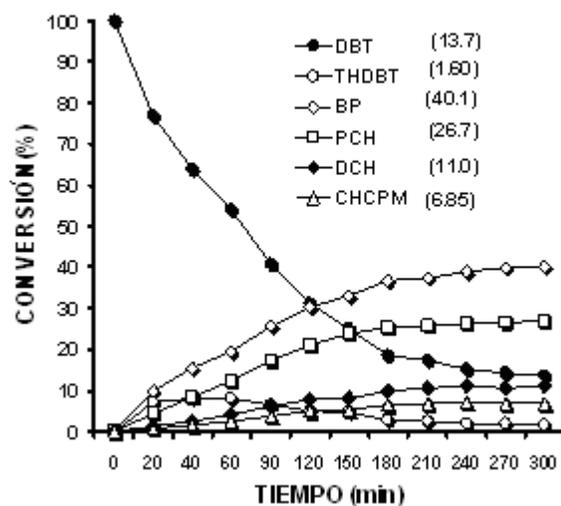


**Fig. 33.** Gráfica de avance de reacción en la HDS de DBT con el catalizador MS-C16, producido por descomposición *in-situ* de CTAT.



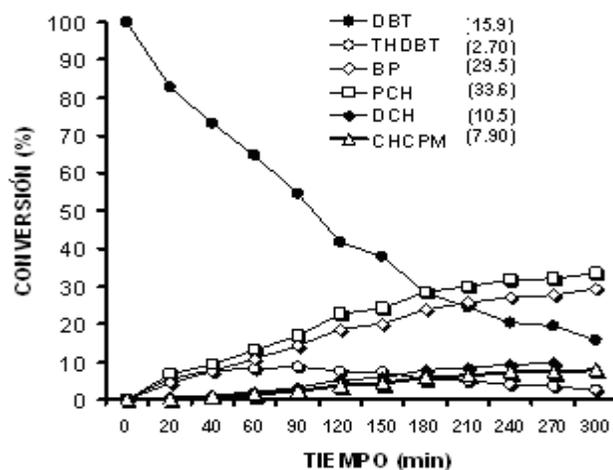
**Fig. 34.** Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador

CoMS-H producido por descomposición *in situ* de CoATTM.

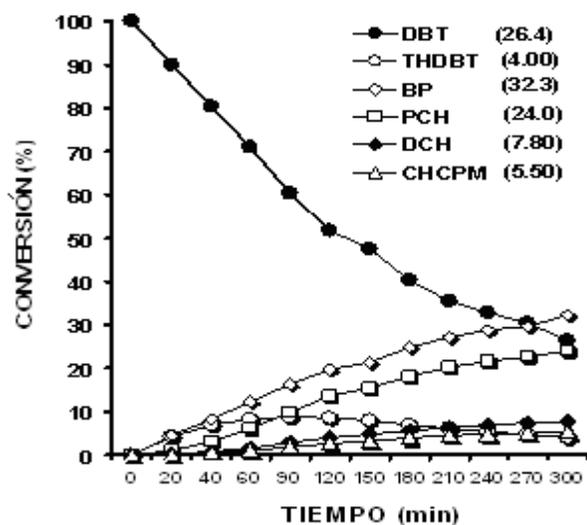


**Fig. 35.** Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador

CoMS-C12, producido por descomposición *in-situ* de CoLTAT.



**Fig. 36.** Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador CoMS-C14, producido por descomposición *in-situ* de CoMTAT.



**Fig. 37.** Gráfica de avance de reacción en la HDS de DBT con el catalizador CoMS-C16 producido por descomposición *in-situ* de CoCTAT.

### 3.1.5 Caracterización de los productos de HDS de DBT por CG-EM.

En muchas investigaciones relacionadas con la HDS de DBT en donde se utilizan sulfuros<sup>73-79</sup> y carburos<sup>80</sup> como catalizadores, se han encontrado como productos principales de la reacción al bifenilo (BP), ciclohexilbenceno (CHB), dicitclohexilo (DCH) y tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT). Cuando se usan nitruros de molibdeno ( $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N) y nitruros de molibdeno promovidos con Co en la HDS de DBT, se ha observado bencilciclopentano, además de los productos típicos BP, CHB, DCH y THDBT. El bencilciclopentano, probablemente sea generado a partir de ciclohexilbenceno como intermediario mediante un proceso de isomerización<sup>81</sup>.

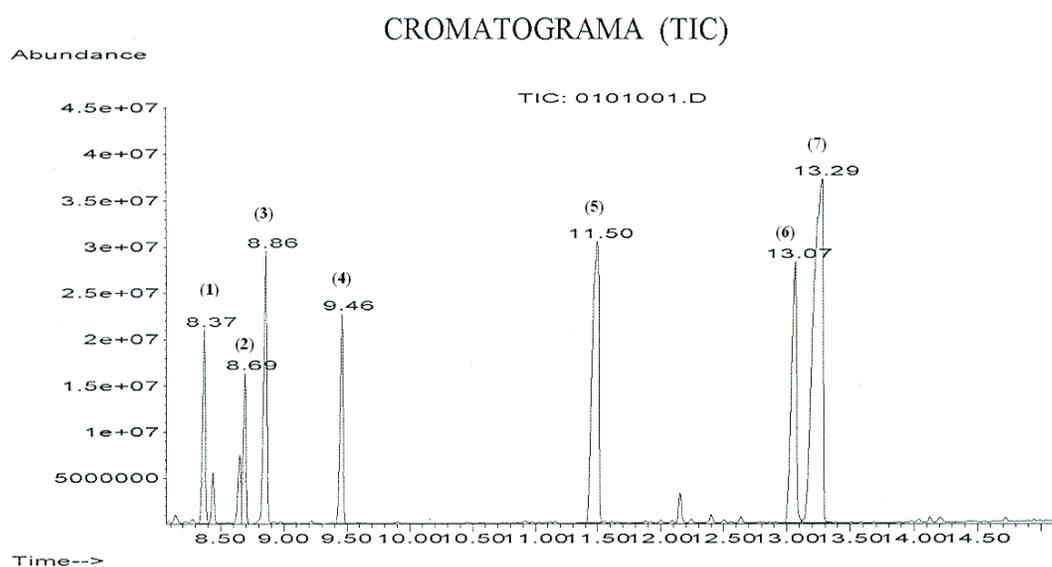
En esta investigación, los productos de la HDS de DBT con los catalizadores de MoS<sub>2</sub> no promovidos (serie MS-R) y promovidos (serie CoMS-R) fueron identificados por CG-EM, mediante la comparación de los espectros de masas obtenidos experimentalmente, con los del archivo de espectros de masas NIST.

En la Fig. 38 se muestra un cromatograma obtenido en la CG-EM durante la HDS de DBT, utilizando CTAT como precursor, y en el anexo 7 se ilustran las comparaciones correspondientes a los espectros de masas experimentales con los espectros de masas del archivo, lográndose una excelente calidad de comparación. En la Tabla XIII se resume la información obtenida en el análisis por CG-EM de los productos de HDS de DBT con el precursor CTAT.

Los productos observados por CG-EM en la HDS de DBT con todos los catalizadores de MoS<sub>2</sub>, tanto de la serie MS-R como de la serie CoMS-R, son: ciclohexilciclopentilmetilo (CHCPM), dicitclohexilo(DCH), ciclohexilbenceno (CHB), bifenilo (BP), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y dibenzotiofeno (DBT). Con

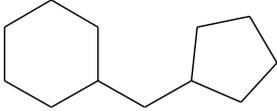
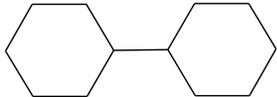
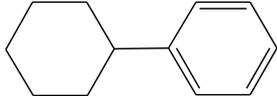
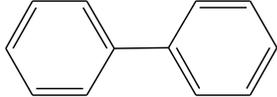
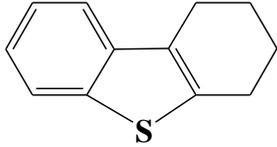
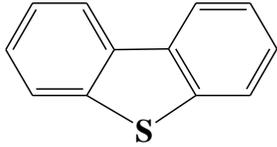
excepción del CHCPM, todos los productos identificados ya han sido observados por otros investigadores, en la HDS de DBT; sin embargo el CHCPM es observado por primera vez en la HDS de DBT con sulfuros catalizadores. Recientemente el CHCPM también ha sido encontrado formando parte de los productos de la hidrogenación (HDN) de carbazol con carburos de Mo y de W como catalizadores<sup>82</sup>. La formación de CHCPM se justifica de manera análoga a como otros autores explican la presencia de 1-metil-ciclopenteno y 1-metil-ciclopentano (ver Fig.39) en la hidrogenación de ciclohexeno usando sulfuros catalizadores<sup>65, 73</sup>. Así, el compuesto 1-ciclohexil-1-ciclohexeno (CHCHE) (no observado en la CG-EM) debe ser el precursor común que conduce por hidrogenación a la formación de DCH y por reordenamiento seguido de hidrogenación a CHCPM (ver Fig.40).

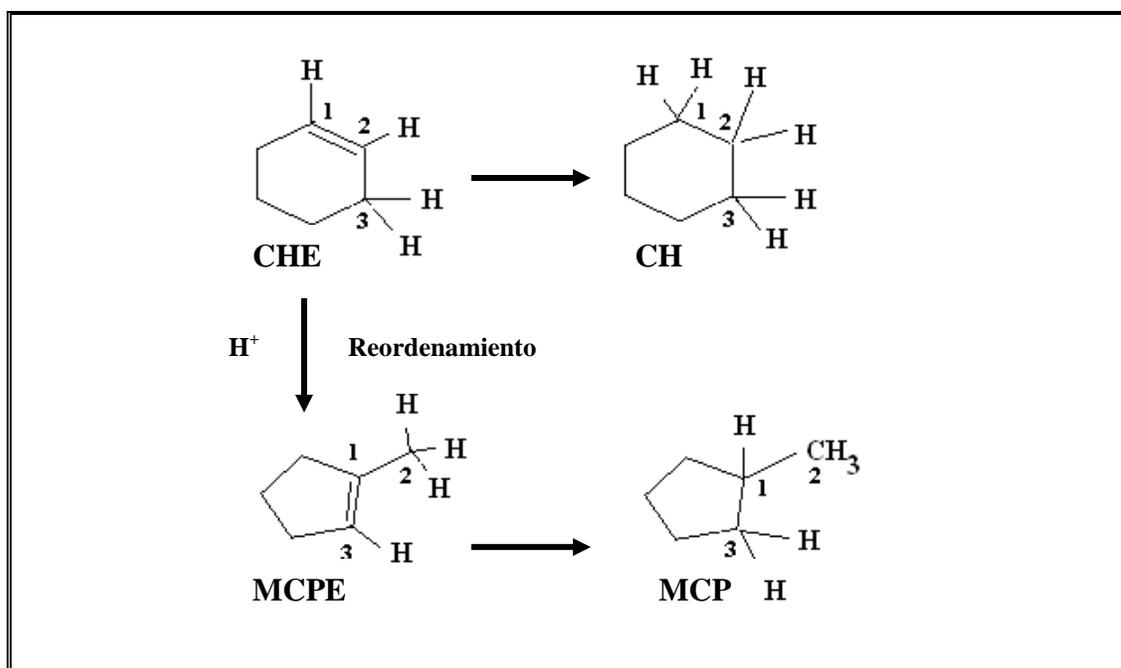
De acuerdo con lo anterior, para el caso particular de los catalizadores de las series MS-R y CoMS-R aquí estudiados, el esquema de reacción típico de la HDS de DBT (ver Fig.1) se modifica y se propone un esquema nuevo que involucra a CHCPM como otro posible producto de la hidrosulfuración de dibenzotiofeno (ver Fig.41).



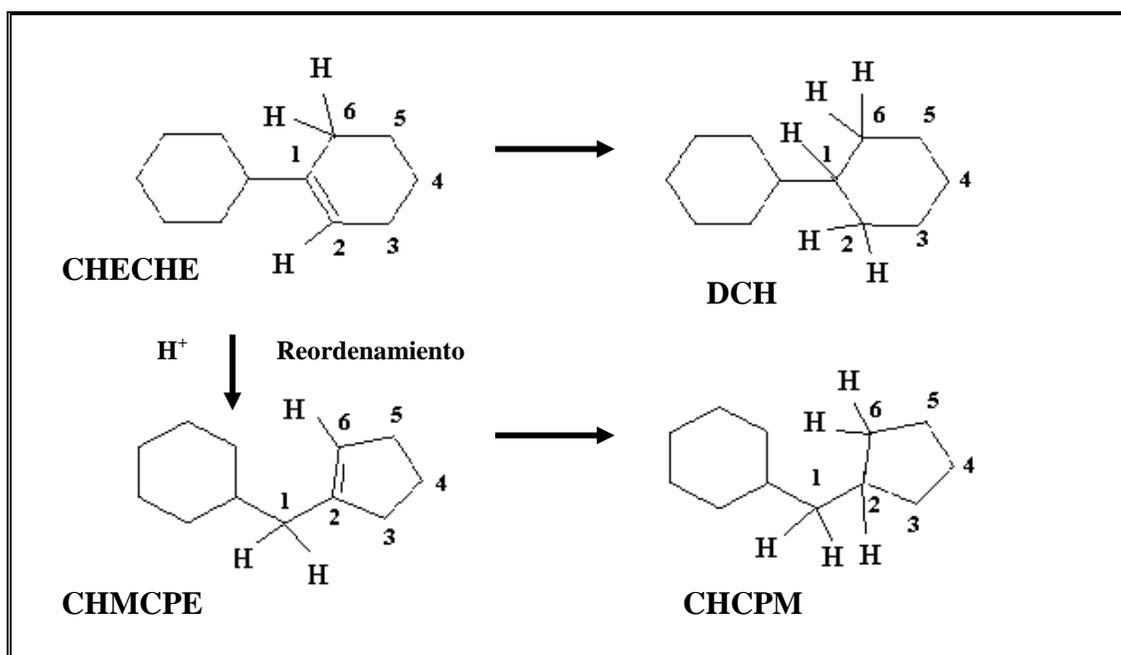
**Fig. 38.** Cromatograma (TIC, su sigla en inglés) de los productos de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-C16, donde la abundancia total de los iones se grafica respecto al tiempo de retención.

**Tabla XIII.** Compuestos identificados por CG-EM en la HDS de DBT usando CTAT como precursor.

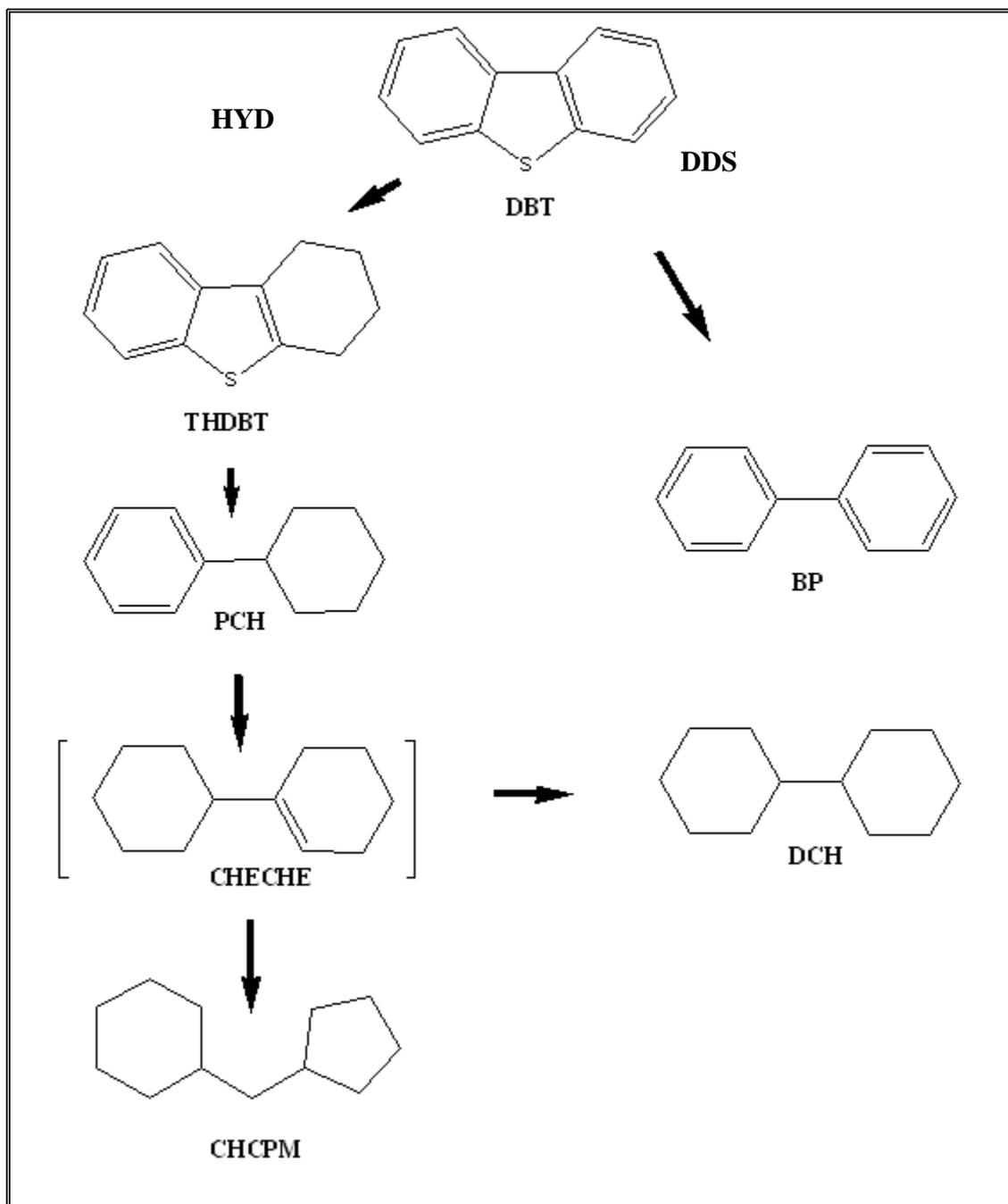
<b>Tiempo retención (min)</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Estructura</b>	<b>Calidad Pbm ( Q )</b>
8.37	(1) <b>Ciclohexilciclopentil metilo</b> ( CHCPM )		94
8.69	(2) <b>Diciclohexilo</b> ( DCH )		96
8.86	(3) <b>Ciclohexilbenceno</b> ( CHB )		96
9.46	(4) <b>Bifenilo</b> ( BP )		98
11.5	(5) <b>Hexadecano</b> (HDE)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	98
13.07	(6) <b>Tetrahidrodibenzotiofeno</b> ( THDBT )		96
13.29	(7) <b>Dibenzotiofeno</b> ( DBT )		93



**Fig. 39.** Esquema de reacción de la hidrogenación de ciclohexeno.



**Fig. 40.** Formación de DCH y CHCPM a través del intermediario común 1-ciclohexil-1-ciclohexeno (CHECHE) en la HDS de DBT con los catalizadores de las series MS-R y CoMS-R.



**Fig. 41.** Esquema de reacción de la HDS de DBT usando las series de catalizadores de sulfuro de molibdeno MS-R y CoMS-R.

## IV CONCLUSIONES

### Acerca de la hidrogenación de ciclohexeno

- La descomposición térmica de mezclas de precursores ATTM-CTAT y de CTAT produce catalizadores de MoS<sub>2</sub> con alta área superficial, comparadas con el catalizador que se obtiene a partir de ATTM puro.
- Las áreas superficiales de mezclas con diferente relación ATTM-CTAT son comparables a las que se reportan en la literatura para catalizadores obtenidos usando una relación 1:1 de ATTM / CTAC indicando que la relación 1:1 no es crítica para obtener altas áreas superficiales.
- Los patrones de XRD de las muestras MSC2-MSC6 corresponden a MoS<sub>2</sub> microcristalino. La ausencia de la reflexión (002) indica que estos catalizadores de MoS<sub>2</sub> son materiales altamente dispersos. El análisis de microscopía electrónica de transmisión es consistente con los resultados de XRD.
- La descomposición térmica de mezclas de ATTM-CTAT precursoras de MoS<sub>2</sub> produce catalizadores con constantes de velocidad específica siete veces más grandes que la constante de velocidad del catalizador obtenido a partir de ATTM puro, en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno.

### Acerca de la HDS de DBT

- Las descomposiciones *in situ* de los tiomolibdatos no promovidos ATTM, LTAT, MTAT y CTAT, producen materiales mesoporosos de MoS<sub>2</sub> con alta área superficial. En particular el precursor LTAT genera el catalizador MS-C12 con un área superficial de 443 m<sup>2</sup>/g, la más grande que se ha observado por descomposición *in situ*, comparada con otros tiometalatos de tetraalquilamonio.
- La influencia de las condiciones de reacción y el contenido de carbón en los precursores, sobre las propiedades de textura (área superficial, volumen de poro) de los materiales, se observa claramente en la serie de catalizadores promovidos CoMS-R: el catalizador CoMS-H, generado a partir de un precursor que no contiene carbón, presenta el área más pequeña (57 m<sup>2</sup>/g), en tanto que precursores promovidos conteniendo cadenas hidrocarbonadas producen catalizadores con áreas de 5.5 a 6.6 veces más grandes. También se observa en la serie de catalizadores CoMS-R que el volumen de poro crece conforme aumenta el tamaño de la cadena, encontrando en CoMS-C12, CoMS-C14 y CoMS-C16 volúmenes de poro entre dos y 5.4 veces más grandes que el de CoMS-H, catalizador obtenido a partir de un precursor que no contiene carbón (ATTM).
- Debido al factor sinérgico existente entre Co y Mo los catalizadores de la serie CoMS-R presentaron mayores constantes de velocidad, mayores conversiones de DBT y mayores selectividades hacia la desulfuración directa (DDS), que los catalizadores no promovidos (serie MS-R):

CoMS-H tiene 9.5 veces mayor selectividad hacia la DDS que MS-H.

CoMS-C12 tiene 3.1 veces mayor selectividad hacia la DDS que MS-C12.

CoMS-C14 tiene 6.4 veces mayor selectividad hacia la DDS que MS-C14 y

CoMS-C16 tiene 2.3 veces mayor selectividad hacia la DDS que MS-C16.

- En general las constantes de velocidad de las reacciones de HDS de DBT para los catalizadores no promovidos de la serie MS-R, son aproximadamente 5.6 veces mayores que las reportadas por otros investigadores en catalizadores parecidos<sup>40</sup>.
- En la serie de catalizadores bimetálicos CoMS-R se encuentra que CoMS-C12, además de producir la mayor conversión de DBT (86.3%) en la serie, tiene una constante de velocidad específica  $k_{\text{CoMS-C12}} = 43.0 \times 10^{-7}$  mol/g s, que es de 2.4 a 3.2 veces más grande que las reportadas por otros autores<sup>39</sup> en la HDS de DBT, con catalizadores bimetálicos CoMo producidos por descomposición *in situ* de precursores de tetraalquilamonio promovidos con cobalto.
- Los análisis por CG-EM de las mezclas de reacción de la HDS de DBT, donde se utilizan los catalizadores de las series MS-R y CoMS-R, revelan la presencia de un nuevo producto de la hidrosulfuración de dibenzotiofeno: el ciclohexilciclo-pentilmetilo (CHCPM). Este compuesto no es reportado por otros autores al estudiar la HDS de DBT con sulfuros catalizadores. Sin embargo, recientemente ha sido observado por otros autores al estudiar las reacciones de HDN de carbazol con carburos de Mo y W<sup>82</sup>.

- Se propone un esquema de reacción para la HDS de DBT con los catalizadores de las series MS-R y CoMS-R, incorporando a CHCPM en la ruta de hidrogenación (ver Fig. 39).

## RECOMENDACIONES

Durante el análisis por CG-EM de las mezclas de reacción de HDS de DBT, usando los catalizadores de las series MS-R y CoMS-R, se identifican tetrahidronaftaleno (THN) y naftaleno (NAF). Estos dos compuestos no son generados a partir del DBT, sino que se producen a partir del disolvente decalina (mezcla de isómeros cis y trans decalinas), indicando que durante el curso de las reacciones de hidrodesulfuración, los catalizadores de las series comentadas tienen una participación adicional efectuando las deshidrogenaciones de decalina y de THN, produciendo THN y naftaleno respectivamente.

Para determinar una posible inhibición competitiva de la decalina en la HDS de DBT se recomienda realizar un estudio de la HDS de DBT utilizando decano como disolvente .

En el caso de CoMS-C12, catalizador preparado a partir de LTAT por tratamiento con una solución acuosa de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en una relación de  $\text{Co}/\text{Co} + \text{Mo} = 0.3$ , se encuentra una alta área superficial ( $317 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y una alta actividad en la HDS de DBT. Se sugiere la preparación de otros catalizadores bimetalicos a partir de LTAT utilizando otras relaciones  $\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo}$  (por ejemplo 0.1, 0.5, 0.7, 0.9). Este estudio está encaminado al establecimiento de la relación óptima de  $\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo}$ , aquella en la cual se observe la máxima actividad en la HDS de DBT .

**LITERATURA CITADA**

- [1] H. Topsøe, B.S. Clausen , F.E. Massot, Hydrotreating catalysis, Science and Technology, Springer, Berlin, 1996.
- [2] I. V. Babich, J.A. Moulijn, Fuel 82 (2003) 607.
- [3] C. Song, X.L. Ma. Appl. Catal. B, 41 (2003) 207.
- [4] EP directive 2003/17/EC, J. Off., Eur. Commun. L, 76 (2003) 11.
- [5] B.C. Wiegand, C.M. Friend, Chem. Rev., 92 (1992) 491.
- [6] M. Houalla, D. H. Broderick, B. C. Gates, AIChEJ., 24 (1978) 1015.
- [7] T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian, Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Wiley-VCH, Tokyo (1999).
- [8] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, J. Catal., 170 (1997) 29.
- [9] F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, J. Catal., 191 (2000) 409.
- [10] G. H. Singhal, R. L. Espino, J. E. Sobel, G. A. Huff, J. Catal., 67 (1981) 457.
- [11] J. Mijoin, G. Perot, F. Bataille, J. L. Lemberon, M. Breysee, S. Kasztelan, Catal. Lett., 71 (2001) 139).
- [12] C. Thomas, L. Vivier, J. L. Lemberon, S. Kasztelan, G. Perot, J. Catal., 167, (1997)1.
- [13] G. H. Singhal, R. L. Espino, J. E. Sobel, G. A. Huff, J. Catal., 67 (1981) 457.
- [14] V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl, Appl. Catal. A, 306, (2006)34.
- [15] V. Lamure-Meille, E.Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, Appl.Catal.A 131(1995)143.

- [16] R. Shafi, G.J. Hutchings, *Catal. Today* 59(200) 423.
- [17] 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.
- [18] K. Hellgardt, A. Grutle, D. Chadwick, *Appl. Catal. A* 226 (2002) 79.
- [19] T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang, *Appl. Catal. A* 97 (1993) L1.
- [20] T. Isoda, X. Ma, I. Mochida, *Prepr.- Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem* 39(4)(1994) 584.
- [21] X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida, *Prepr.- Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* 39(4)(1994) 622.
- [22] Y. Topsoe, H. Topsoe, *J. Catal.*, 84 (1983) 386
- [23] J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsoe, F. Besenbacher, *J. Catal.*, 197 (2001) 1.
- [24] Carlsson, M. Brorson and H. Topsoe, *J. Microscopy*, 223 (2006) 179.
- [25] R. R. Chianelli, M. Daage, M. J. Ledoux, *Adv. Catal.* 40 (1994) 177.
- [26] M. Daage, H.H. Murray, *Preprints of the Symposium on the Mechanism of HDS/HDN Reactions, Division of Petroleum Chemistry, 206<sup>th</sup> National Meeting, American Chemical Society, Chicago*, 38 (1993) 660.
- [27] G. Hagenbach, Ph. Courty, B. J. Delmon, *J. Catal.*, 31 (1973) 264.
- [28] R. Candia, B. S. Clausen, H. J. Topsoe, *J. Catal.*, 77 (1982) 564.
- [29] M. Zdrzil, *Catal. Today*, 3 (1988) 269.
- [30] S. Fuentes, G. Diaz, F. Pedraza, H. Rojas, N. Rosas, *J. Catal.*, 113 (1988) 535.
- [31] Nauman, A., Behan, A.S., U.S. Patent No. 4,243,553 (1981).

- [32] G.Alonso, V. Petranovsky, M. Del Valle, J. Cruz-Reyes, A. Alicea-Claverie, S.Fuentes, *Appl. Catal.A General* , 197 (2000) 87.
- [33] G.Alonso, M. Del Valle, J. Cruz, V. Petranovsky , A. Alicea-Claverie, S.Fuentes, *Catal. Today*, 43 (1998) 117.
- [34] J. Espino, L. Alvarez, C. Ornelas, J. L. Rico, S. Fuentes, G. Berhault, G. Alonso, *Catal. Lett.*, 90 (2003) 171.
- [35] Chianelli, R.R., Pecoraro, T. A., U.S. Patent, 4,288,422 (1981).
- [36] T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, US Patent, 4,528,089 (1985).
- [37] G. Berhault, A. Mehta, A. C. Jianhong Yang, L. Rendon, M. J. Yácaman, L. Cota Araiza, A. Duarte Moller, R. R. Chianelli, *J. Catal.*, 198 (2001) 9.
- [38] G.Alonso, G.Berhault,A. Aguilar, V. Collins, C. Ornelas, S. Fuentes, R.R.Chianelli, *J. Catal.*, 208 (2002) 359.
- [39] H Nava, C. Ornelas, A. Aguilar, G. Berhault, S. Fuentes, G. Alonso, *Cat. Lett.*, 86 (2003) 257.
- [40] G. Alonso, M. H. Siadati, G. Berhault, A. Aguilar, S. Fuentes, R. R. *Appl. Catal. A: General*, 263 (2004) 109.
- [41] T.E. Wolff, J.M. Berg, K. O. Hodgson, R.B. Frankel, R.H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101(1979)4140.
- [42] W. J . W. McDonald, G. D. Friesen, L.d. Rosehein, W. E. Newton, *Inorg,Chim.Acta*, 72 (1983) 205.
- [43] G. Alonso, G. Berhault, R. R. Chianelli, *Inorg, Chim. Acta*, 316(2001) 105.
- [44] G. Alonso, M. Del Valle, J. Cruz, V. Petranovskii, A. Licea-Claverie, S.Fuentes *Catal . Today* 53 (1999) 357.

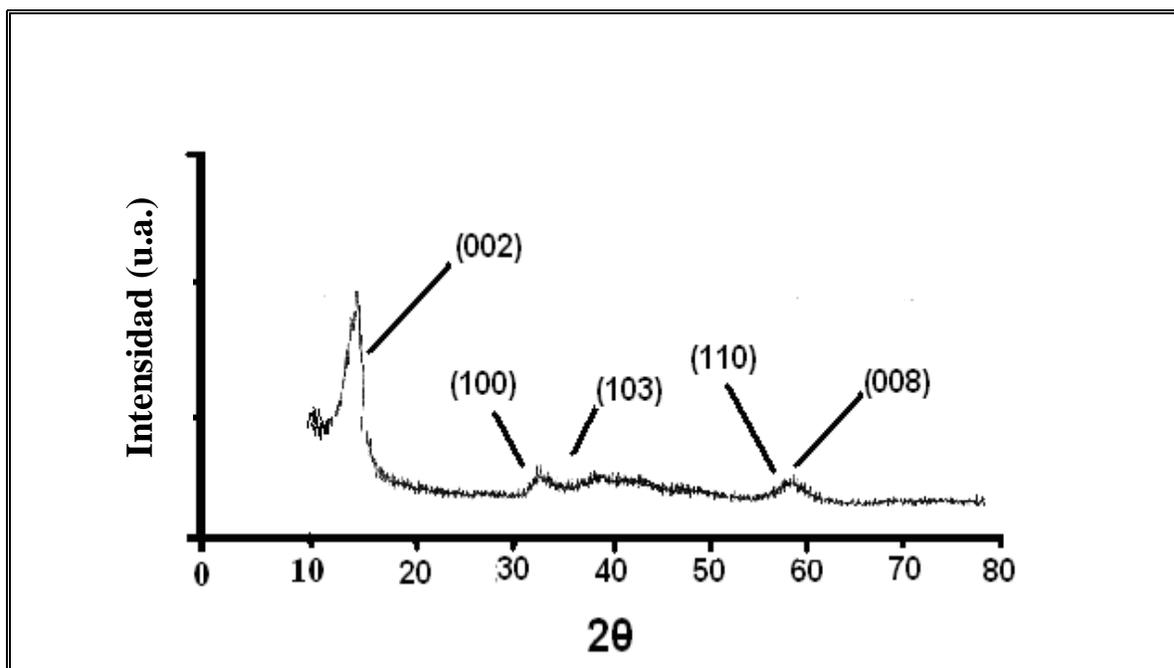
- [45] G. Alonso, G. Aguirre, I.A. Rivero, *Inorg. Chim. Acta*, 43 (1998) 117.
- [46] R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, US. Patent 4508847, 1985.
- [47] M. Poisot, W. Bensch, S. Fuentes, G. Alonso, *ThermoChim. Acta*, 444 (2006) 35.
- [48] W. Trakarnpuk, B. Seentrakoon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 1874.
- [49] P. Afanasiev, G-F Xia, G. Berhault, B. Jouguet, M. Lacroix, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3216.
- [50] M. Soto-Puente, M. Del Valle, Eric Flores-Aquino, M. Avalos-Borja, S. Fuentes, J. Cruz-Reyes, *Catal. Lett.*, 113 (2007) 170.
- [51] A. Muller, E.J. Baran, R.O. Carter, *Structure and Bonding*, 26 (1976) 81.
- [52] Miremadi, B. K., T. Cowan, S. R. Morison, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 6373.
- [53] Ch. Calais, N. Matsubayashi, Ch. Geantet, Y. Yohimura, H. Shimada, A. Nishijima, M. Lacroix and M. Breyse, *J. Catal.*, 174 (1998) 130.
- [54] R.R. Chianelli, *Inte. Revs. Phys. Chem.* 2 (1982) 127.
- [55] Vissers, J. P. R., Groot, C.K., van Oers, E.M., de Beer, V.H.J., and Prins, R., *Bull. Soc. Chi. Belg.* 93, 813 (1984).
- [56] Vissers, J.P.R., Scheffer, B., de Beer, V.H.J., Moulijn, J.A., and Prins, R., *J. Catal.* 105, (1987) 277.
- [57] M. Del Valle, J. Cruz-Reyes, M. Avalos-Borja and S. Fuentes, *Catal. Lett.*, 54 (1998) 59.
- [58] C. Thiang Tye, J. Smith, *Catal. Lett.*, 95 (2004) 203.
- [59] I. Bezverky, P. Afanasiev and M. Lacroix, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 5416.
- [60] J. Cruz-Reyes, M. Avalos-Borja and M. H. Farias, *Catal. Lett.*, 3 (1989) 227.

- [61] L. Alvarez, J. Espino, C. Ornelas, J.L. Rico, M.T. Cortez, G. Berhault, G. Alonso, J. Molec. Catal., 210 (2004) 105.
- [62] R.R. Chianelli, A.F. Ruppert, M.J. Yacamán and A. Vázquez-Zavala, Catal. Today, 23 (1995) 269.
- [63] J. Ramirez, R. Cuevas, A. Lopez-Agudo, S. Mendioroz and J.L.G. Fierro, Appl. Catal., 57 (1990) 223.
- [64] O. Weisser and Landa, Sulfide Catalysts: Their Properties and Applications, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [65] K. Jiratova, M.Krauss, Appl. Catal., 27 (1986) 21 .
- [66] K.S. Liang, R.R. Chianelli, F.Z. Chien, S.C. Moss, J. Non-Cryst. Solids, 79 (1986) 251.
- [67] V. H. J. De Beer, T. H. M. van Sint Fiet, G. H. M. van der Oteen, A. C. Zwaga, G. C. A. Schuit, J. Catal., 35 (1974) 297.
- [68] Comunicación personal con el Dr. Gabriel Alonso Nuñez.
- [69] R. Huirache-Acuña, M.A. Albitar, C. Ornelas, F. Paraguay-Delgado, R. Martínez,- Sánchez, G. Alonso Nuñez, Applied Catal. A General, 308 (2006) 134.
- [70] R.R. Chianelli, G. Berhault, Catal. Today, 53 (1999) 357.
- [71] E.J.M. Hensen, P.J. Kooyman, Y. van der Meer, A.m. van der Kraan, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen, J. Catal., 199(2001) 224.
- [72] Nagai, T. Kobe, J. Japan Pet. Inst., 23 (1980) 82.
- [73] P. M. Boorman, R. A. Kydd, Z. Sarbak, A. Somogyvary, J. Catal., 106 (1987) 287.
- [74] Vanrysselberghe V., Froment, G. F. Ind, Eng. Chem.Res., 35 (1996) 331.
- [75] Babich, I. V. Moulijn, J. A., Fuel, 82 (2003) 607.

- [76] Mochida, I., Cho, K. J., Jpn Petrol Inst., 47 (2004) 145.
- [77] Song, C. Ma, X., Int. J. Green Energy, 2 (2004) 167.
- [78] Whitehouse, D.D., Isoda, T., Mochida, I., Adv. Catal., 42 (1998).
- [79] Hamdy, F., Energy and Fuels, 20 (2006) 3311.
- [80] Szymańska-Kolasa, A., Lewandowsky, M. Sayag, C., Djéga-Mariadassaou, G. Catal.  
Today, 119 (2007) 7.
- [81] Yang, H., Fairbridge C., Zbigniew, R., Energy & Fuels, 17 (2003) 387.
- [82] Szymańska-Kolasa, A., Lewandowsky, M., Sayag, C., Djéga-Mariadassaou, G. Catal.  
Today, 119 (2007) 35.

## ANEXOS

Anexo 1. Difractograma de rayos X y Tabla de valores de  $2\theta$  y distancias interplanares del catalizador MSC1.

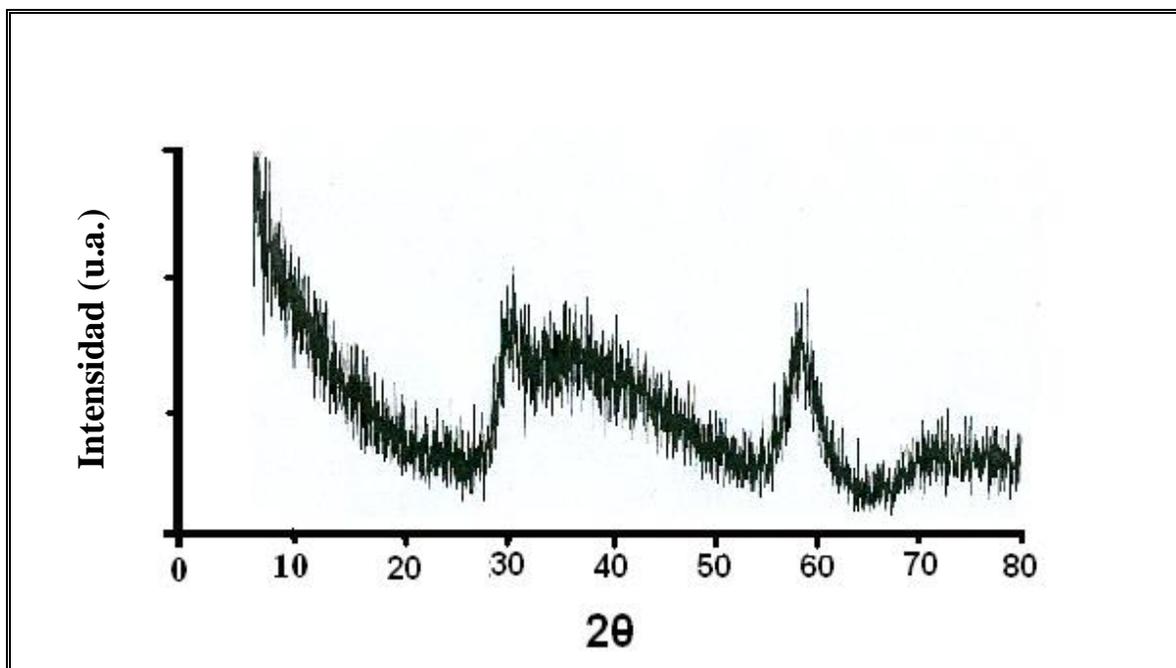


Valores de  $2\theta$  y distancias interplanares del catalizador MSC1

<b>Exp.</b>	<b><math>2\theta</math></b>	14.225	32.666	33.348	38.839	58.833	59.394
	<b>d</b>	6.220	2.741	2.684	2.316	1.570	1.554
<b>MoS<sub>2</sub></b>	<b><math>2\theta</math></b>	14.378	32.677	33.509	39.539	58.336	60.146
	<b>d</b>	6.155	2.738	2.672	2.277	1.580	1.537
<b>Hex</b>	<b>(hkl)</b>	<b>(002)</b>	<b>(100)</b>	<b>(101)</b>	<b>(103)</b>	<b>(110)</b>	<b>(008)</b>

Nota: 37-1492 MoS<sub>2</sub>

Anexo 2. Difractograma de rayos X y Tabla de valores de  $2\theta$  y distancias interplanares del catalizador MSC2.

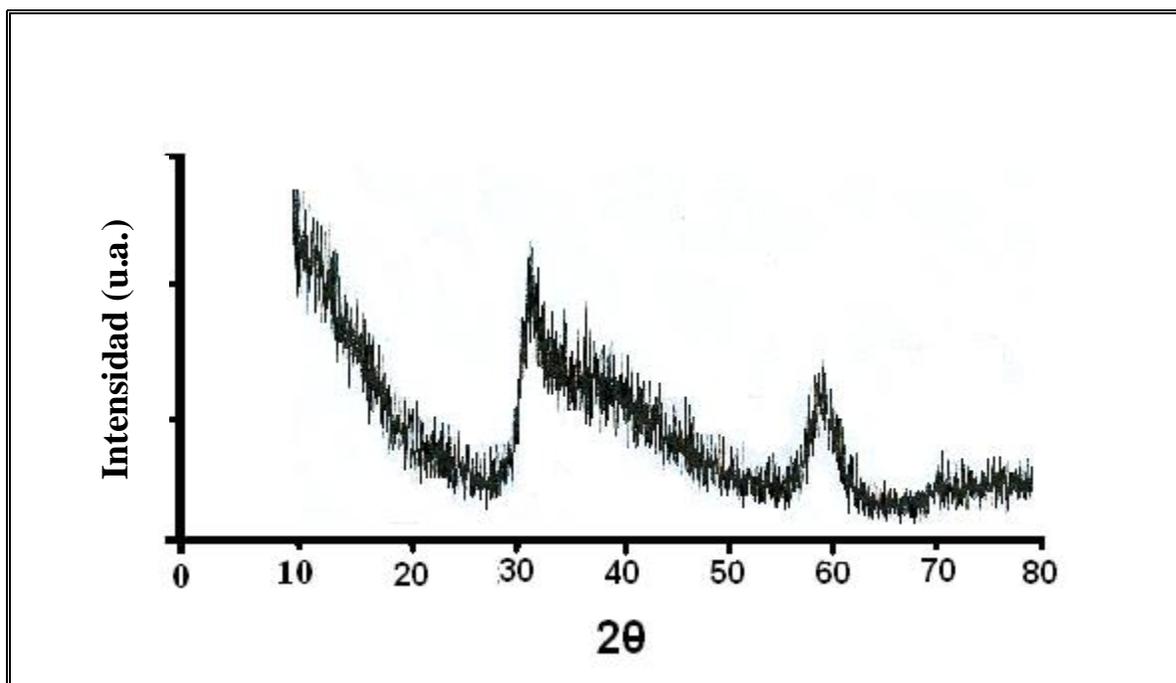


Valores de  $2\theta$  y distancias interplanares del catalizador MSC2

<b>Exp.</b>	<b>2θ</b>	----	32.666	33.348	39.333	58.333	60.166
	<b>d</b>	-----	2.741	2.684	2.290	1.581	1.538
<b>MoS<sub>2</sub></b>	<b>2θ</b>	14.378	32.677	33.509	39.539	58.336	60.146
	<b>d</b>	6.155	2.738	2.672	2.277	1.580	1.537
<b>Hex</b>	<b>(hkl)</b>	<b>(002)</b>	<b>(100)</b>	<b>(101)</b>	<b>(103)</b>	<b>(110)</b>	<b>(008)</b>

Nota: 37-1492 MoS<sub>2</sub>

Anexo 3. Difractograma de rayos X y Tabla de valores de  $2\theta$  y distancias interplanares del catalizador MSC3.

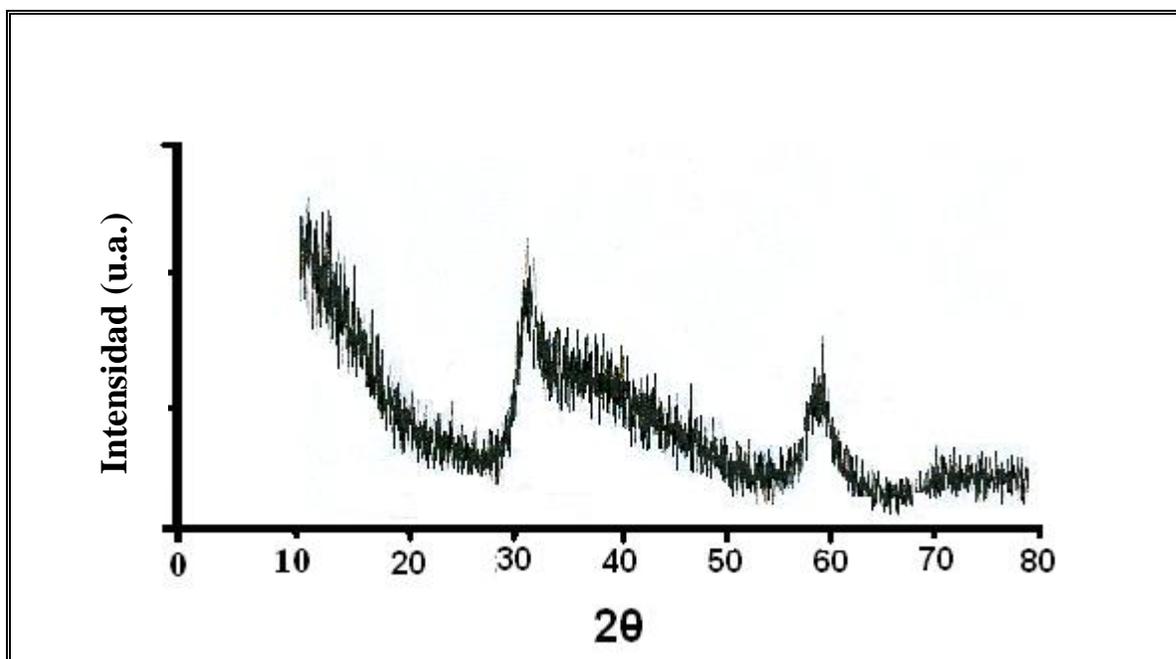


Valores de  $2\theta$  y distancias interplanares del catalizador MSC3

<b>Exp.</b>	<b>2θ</b>	----	32.666	33.666	38.839	58.333	60.666
	<b>d</b>	---	2.741	2.662	2.316	1.581	1.526
<b>MoS<sub>2</sub></b>	<b>2θ</b>	14.378	32.677	33.509	39.539	58.336	60.146
	<b>d</b>	6.155	2.738	2.672	2.277	1.580	1.537
<b>Hex</b>	<b>(hkl)</b>	<b>(002)</b>	<b>(100)</b>	<b>(101)</b>	<b>(103)</b>	<b>(110)</b>	<b>(008)</b>

Nota: 37-1492 MoS<sub>2</sub>

Anexo 4. Difractograma de rayos X y Tabla de valores de  $2\theta$  y distancias interplanares del catalizador MSC4.

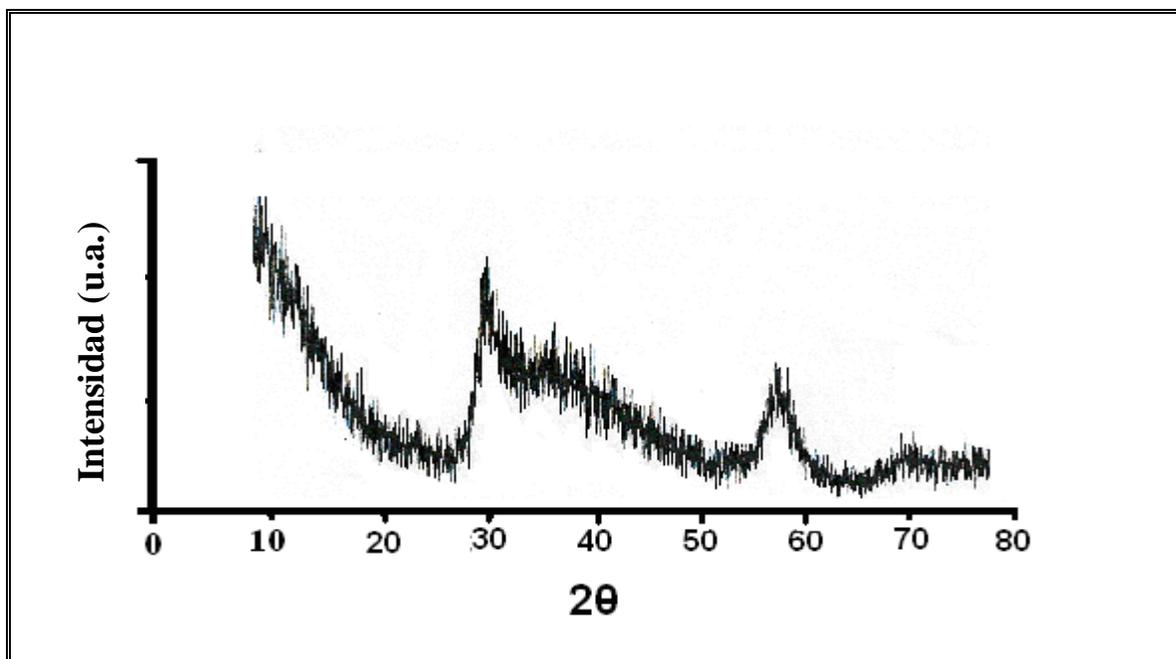


Valores de  $2\theta$  y distancias interplanares del catalizador MSC4

<b>Exp.</b>	<b><math>2\theta</math></b>	---	32.166	33.348	38.839	58.666	59.394
	<b>d</b>	---	2.781	2.684	2.316	1.573	1.554
<b>MoS<sub>2</sub></b>	<b><math>2\theta</math></b>	14.378	32.677	33.509	39.539	58.336	60.146
	<b>d</b>	6.155	2.738	2.672	2.277	1.580	1.537
<b>Hex</b>	<b>(hkl)</b>	<b>(002)</b>	<b>(100)</b>	<b>(101)</b>	<b>(103)</b>	<b>(110)</b>	<b>(008)</b>

Nota: 37-1492 MoS<sub>2</sub>

Anexo 5. Difractograma de rayos X y Tabla de valores de  $2\theta$  y distancias interplanares del catalizador MSC5.

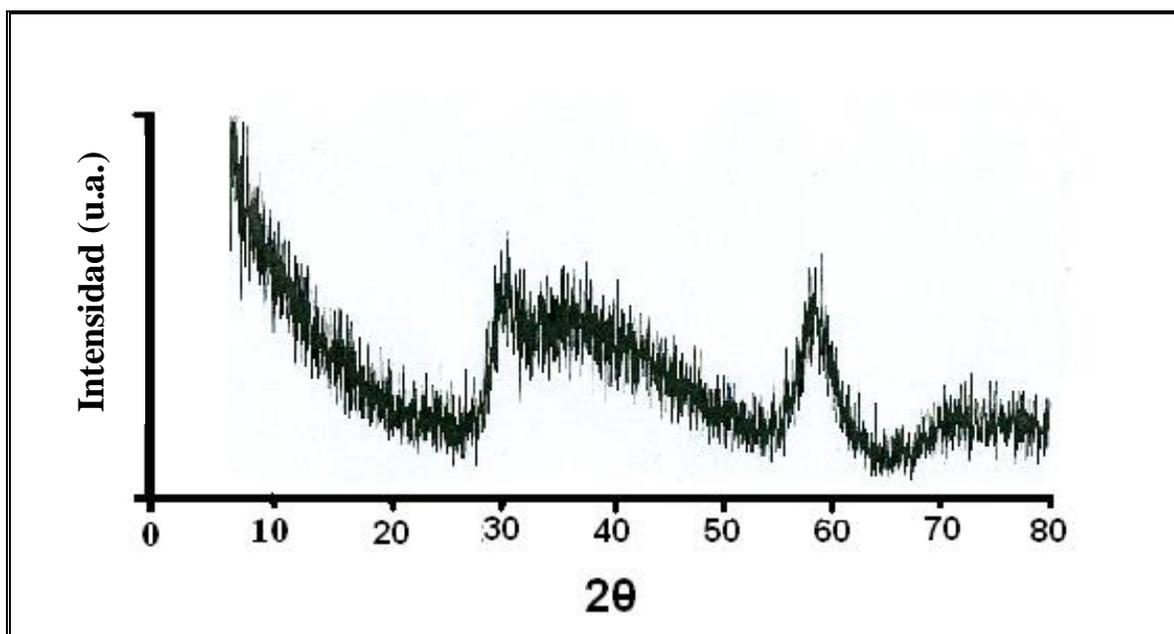


Valores de  $2\theta$  y distancias interplanares del catalizador MSC5

<b>Exp.</b>	<b><math>2\theta</math></b>	---	33.160	33.666	38.839	59.166	60.000
	<b>d</b>	---	2.701	2.662	2.316	1.561	1.543
<b>MoS<sub>2</sub></b>	<b><math>2\theta</math></b>	14.378	32.677	33.509	39.539	58.336	60.146
	<b>d</b>	6.155	2.738	2.672	2.277	1.580	1.537
<b>Hex</b>	<b>(hkl)</b>	<b>(002)</b>	<b>(100)</b>	<b>(101)</b>	<b>(103)</b>	<b>(110)</b>	<b>(008)</b>

Nota: 37-1492 MoS<sub>2</sub>

Anexo 6. Difractograma de rayos X y Tabla de valores de  $2\theta$  y distancias interplanares del catalizador MSC6.

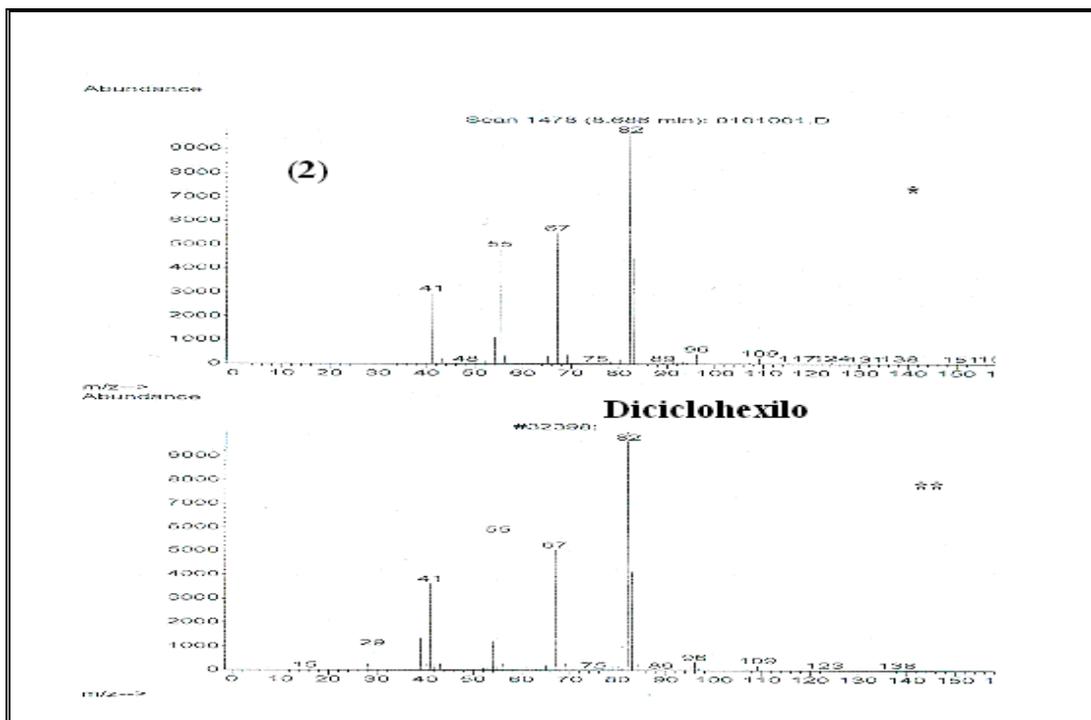
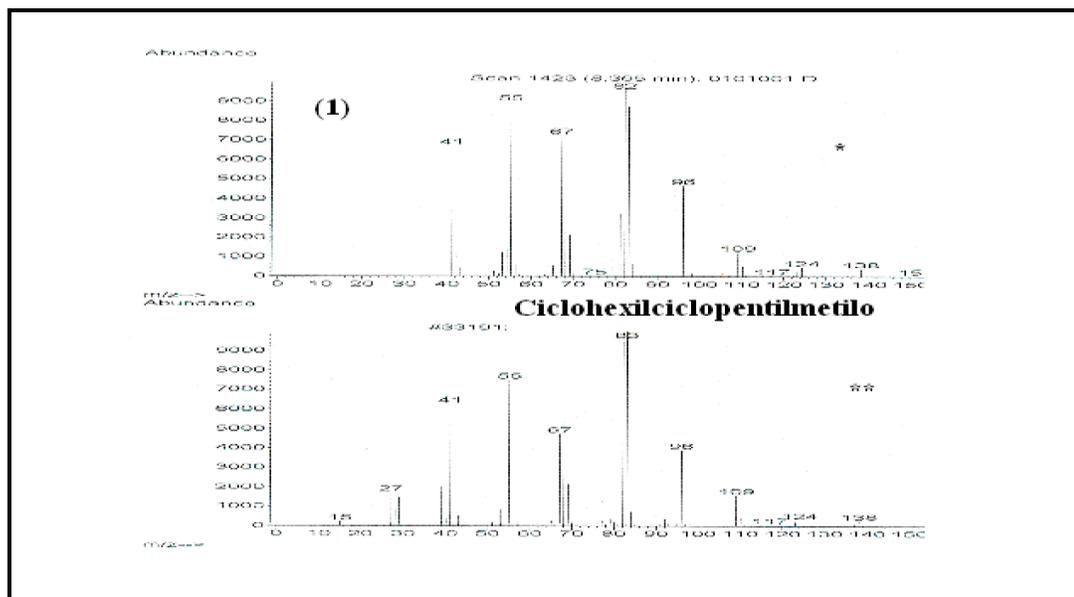


**Valores de  $2\theta$  y distancias interplanares del catalizador MSC6**

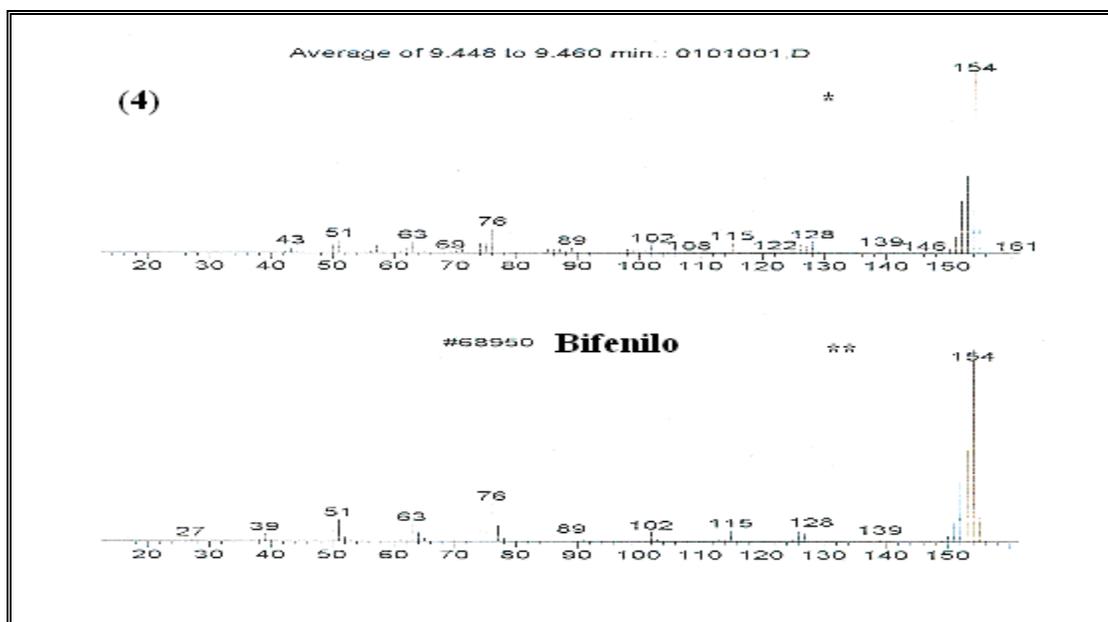
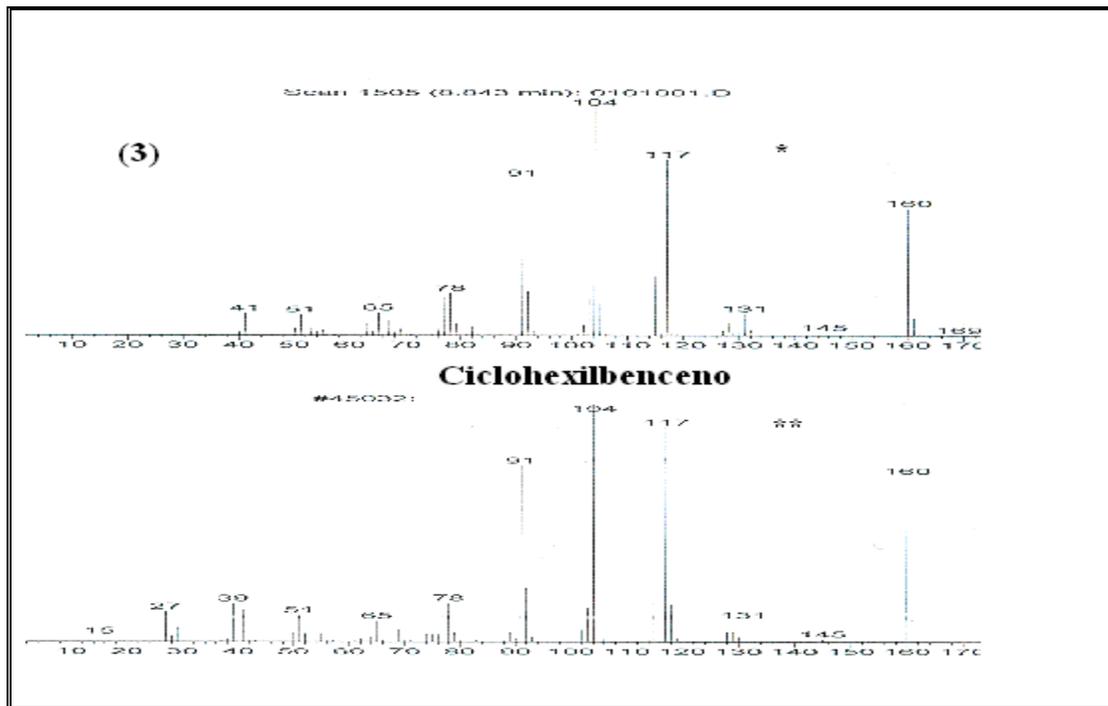
<b>Exp.</b>	<b>2θ</b>	---	32.981	33.666	39.333	57.666	59.926
	<b>d</b>	---	2.716	2.662	2.290	1.598	1.543
<b>MoS<sub>2</sub></b>	<b>2θ</b>	14.378	32.677	33.509	39.539	58.336	60.146
	<b>d</b>	6.155	2.738	2.672	2.277	1.580	1.537
<b>Hex</b>	<b>(hkl)</b>	<b>(002)</b>	<b>(100)</b>	<b>(101)</b>	<b>(103)</b>	<b>(110)</b>	<b>(008)</b>

**Nota: 37-1492 MoS<sub>2</sub>**

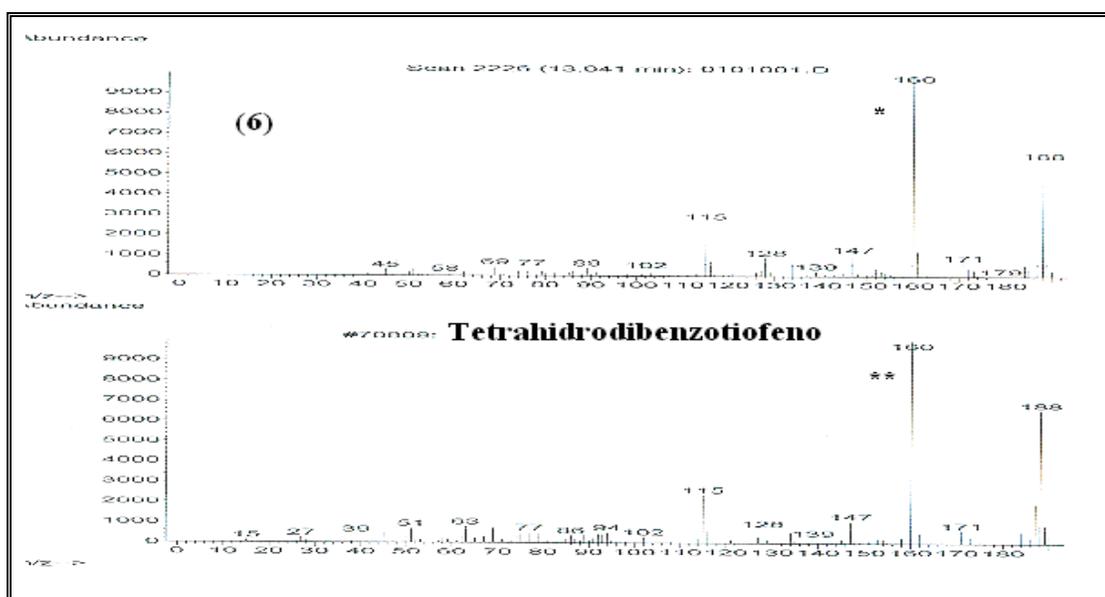
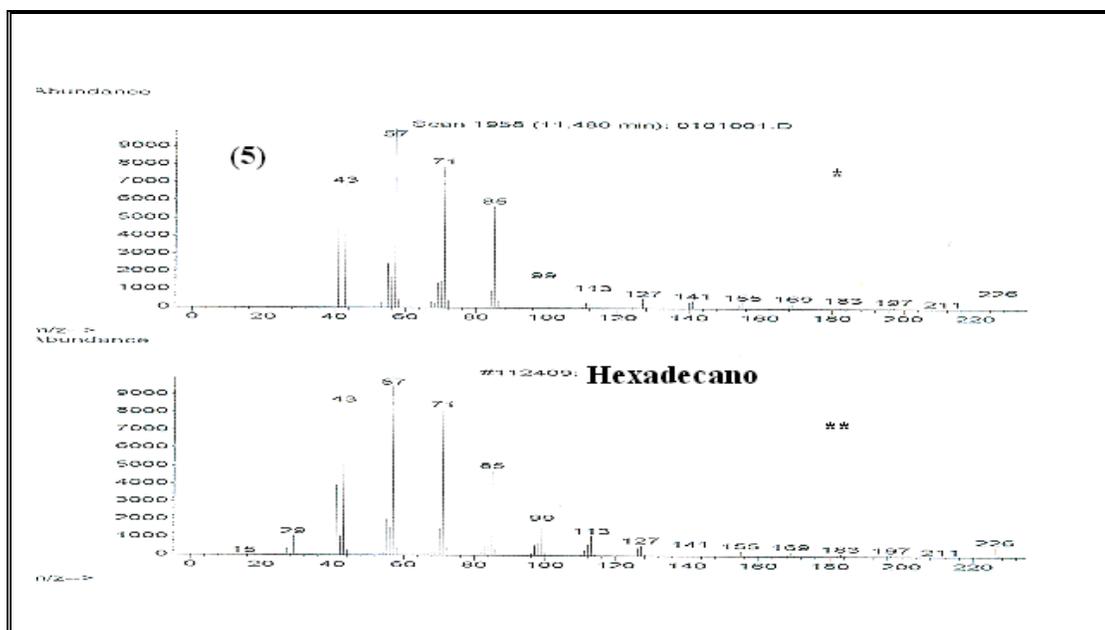
Anexo 7. Comparación de los espectros de masas obtenidos experimentalmente (\*) con los del archivo de espectros NIST (\*\*) en el análisis por CG/EM de los productos de HDS de DBT, con el catalizador MS-C16 .



Anexo 7. (Continuación). Comparación de los espectros de masas obtenidos experimentalmente (\*) con los del archivo de espectros NIST (\*\*) en el análisis por CG/EM de los productos de HDS de DBT, con el catalizador MS-C16.



Anexo 7. (Continuación). Comparación de los espectros de masas obtenidos experimentalmente (\*) con los del archivo de espectros NIST (\*\*) en el análisis por CG/EM de los productos de HDS de DBT, con el catalizador MS-C16.



Anexo 7. (Continuación). Comparación de los espectros de masas obtenidos experimentalmente (\*) con los del archivo de espectros NIST (\*\*) en el análisis por CG/EM de los productos de HDS de DBT, con el catalizador MS-C16.

