

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



**“SULFUROS TRIMETÁLICOS CATALIZADORES POR
DESCOMPOSICIÓN *IN SITU* DE PRECURSORES DE CoMoW”**

TESIS

Que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta

YESENIA ESPINOZA ARMENTA

Tijuana, B.C., Septiembre de 2014.

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

FOLIO No. 126
Tijuana, B. C., a 3 de septiembre de 2014

C. Yesenia Espinoza Armenta
Pasante de: Doctor en Ciencias
Presente

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

Es propuesto, por los C. Dres. Raúl Romero Rivera y Juan Cruz Reyes

Quienes serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente,
referido al tema "SULFUROS TRIMETÁLICOS CATALIZADORES POR
DESCOMPOSICIÓN IN SITU DE PRECURSORES DE CoMoW".

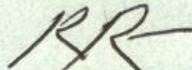
el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- INTRODUCCION
- II.- ANTECEDENTES
- III.- EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSION
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- BIBLIOGRAFIA
- VII.- APÉNDICES

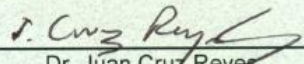
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA

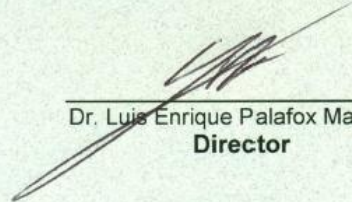


FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA


Dr. Raúl Romero Rivera
Director de Tesis


Q. Noemí Hernández Hernández
Sub-Director Secretario


Dr. Juan Cruz Reyes
Director de Tesis


Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

Dedicatoria

A Ma. Olivia y Everardo, mis padres
por su amor, confianza y apoyo incondicional

CONTENIDO

	<u>Página</u>
Hoja de aprobación	iii
Dedicatoria	iv
Contenido	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	x
Lista de abreviaturas	xi
Agradecimientos	xiv
Reconocimientos	xvi
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	5
2.1 Hidrotratamientos	5
2.2 Reactividad de los compuestos organoazufrados.	6
2.3 La hidrosulfuración de DBT	6
2.4 Hidrosulfuración profunda	9
2.5 Catalizadores para hidrotratamiento	10
2.6 Sinergismo entre Co(Ni) y Mo	13
2.7 Catalizadores trimetálicos	13
2.8 Bistiometalatos de metales de transición	16
III. EXPERIMENTAL	18
3.1 Reactivos utilizados en la síntesis de precursores y catalizadores trimetálicos	18

3.2 Síntesis de TMA	19
3.3 Síntesis de TTA	20
3.4 Síntesis de los tetratiomolibdatos de lauriltrimetil, miristiltrimetil, cetiltrimetil y esteariltrimetil-amonio	20
3.5 Síntesis de los tetratotungstos de lauriltrimetil, miristiltrimetil, cetiltrimetil y esteariltrimetil-amonio.	21
3.6 Síntesis de los precursores trimetálicos CoMoWP-Cn	22
3.7 Síntesis <i>in situ</i> de los catalizadores sulfuros trimetálicos, derivados de los precursores trimetálicos CoMoWP-Cn	24
3.8 Técnicas de caracterización de los materiales.	25
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1 Tiometalatos de alquiltrimetilamonio $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$ y $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$	31
4.1.1 Espectroscopia FTIR de los tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$.	31
4.1.2 Espectroscopia FTIR de los tiotungstos de alquiltrimetilamonio $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$.	31
4.1.3 Espectroscopia UV-Vis de $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$ y $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$	33
4.2 Análisis de los precursores trimetálicos de CoMoWP-Cn.	34
4.2.1 Espectroscopia UV-Vis.	34
4.2.2 Análisis termogravimétrico.	34
4.2.3 Análisis elemental.	45
4.3 Caracterización de los catalizadores CoMoWS-Cn.	46
4.3.1 Espectroscopia Raman.	46
4.3.2 Análisis elemental y morfología de los catalizadores trimetálicos CoMoWS-Cn por HRTEM.	47

4.3.3 Fisisorción de nitrógeno	51
4.3.4 Microscopia electrónica de barrido	55
4.3.5 Difracción de rayos X	56
4.3.6 Actividad catalítica y selectividad	57
V. CONCLUSIONES	61
VI. BIBLIOGRAFÍA	62
VII. APÉNDICES	

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Estructuras de compuestos organoazufrados: (1) tiofeno; (2) benzotiofeno; (3) dibenzotiofeno; (4) benzo (b)nafta 2,3-tiofeno; (5) 4-metil dibenzotiofeno; (6) 4,6-dimetil dibenzotiofeno; (7) 2,8-dimetil dibenzotiofeno y (8) 3,7-dimetil dibenzotiofeno.	6
2	Trayectorias de reacción para la HDS de DBT.	7
3	Esquema de reacción para la HDS de DBT utilizando catalizadores de MoS ₂ .	9
4	Esquema de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT.	10
5	Modelo arista/borde de una partícula catalítica de MoS ₂ ²⁴ .	11
6	Representación esquemática del modelo Co-Mo-S ²⁵ .	12
7	Estructura de los complejos [M(M'S ₄) ₂] ²⁻ : M= Ni(II), Pd(II); M'= Mo(VI), W(VI).	16
8	Termograma de TGA para CoMoWP.	36
9	Termograma de TGA para CoMoWP-C12	38
10	Termograma de TGA para CoMoWP-C14	40
11	Termograma de TGA para CoMoWP-C16	42
12	Termograma de TGA para CoMoWP-C18	44
13	Espectros Raman de los catalizadores trimetálicos: a) CoMoWS,	47

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
	b) CoMoWS-C12, c) CoMoWS-C14, d) CoMoWS-C16, e) CoMoWS-C18	
14	Micrografías TEM de las partículas constituyentes de los nanocatalizadores: a) CoMoWS, b) CoMoWS-C12, c) CoMoWS-C14, d) CoMoWS-C16, e) CoMoWS-C18	49
15	Micrografías TEM de los catalizadores trimetálicos: a) CoMoWS, b) CoMoWS-C12, c) CoMoWS-C14, d) CoMoWS-C16, e) CoMoWS-C18	51
16	Isotermas de N ₂ adsorción-desorción para los catalizadores trimetálicos CoMoWS-Cn	53
17	Distribución de tamaño de poro (BJH) de los catalizadores CoMoWS-Cn	55
18	Micrografías de SEM para los catalizadores trimetálicos CoMoWS-Cn: a) CoMoWS, b) CoMoWS-C12, c) CoMoWS-C14, d) CoMoWS-C16, e) CoMoWS-C18	56
19	Patrones de XRD de la serie de catalizadores trimetálicos: a) CoMoWS, b) CoMoWS-C12, c) CoMoWS-C14, d) CoMoWS-C16, e) CoMoWS-C18	58

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Reactivos utilizados en la síntesis de precursores y catalizadores	18
II	Condiciones de reacción en la preparación de los precursores CoMoWP-Cn	24
III	Resultados del análisis FTIR de los tiometalatos de alquiltrimetilamonio [RN(CH ₃) ₃] ₂ MS ₄	32
IV	Resultados del análisis de espectroscopia UV-Vis para los tiometalatos de alquiltrimetilamonio [RN(CH ₃) ₃] ₂ MS ₄	33
V	Resultados del análisis de espectroscopia UV-Vis de los precursores CoMoWP-Cn	34
VI	Análisis termogravimétrico de (NH ₄) ₂ [Co(MoS ₄)(WS ₄)]	37
VII	Análisis termogravimétrico de (CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N(CH ₃) ₃) ₂ [Co(MoS ₄)(WS ₄)]	39
VIII	Análisis termogravimétrico de (CH ₃ (CH ₂) ₁₃ N(CH ₃) ₃) ₂ [Co(MoS ₄)(WS ₄)]	41
IX	Análisis termogravimétrico de (CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃) ₂ [Co(MoS ₄)(WS ₄)]	43
X	Análisis termogravimétrico de (CH ₃ (CH ₂) ₁₇ N(CH ₃) ₃) ₂ [Co(MoS ₄)(WS ₄)]	45
XI	Análisis elemental por EDS-SEM para los precursores CoMoWP-Cn	46
XII	Análisis elemental por STEM para los catalizadores CoMoWS-Cn	48
XIII	Tamaño promedio de partícula de los catalizadores CoMoWS-Cn.	50
XIV	Área superficial, diámetro de poro y volumen de poro total de los catalizadores CoMoWS-Cn.	52
XV	Análisis cromatográfico de los productos de reacción en la HDS de DBT, selectividad y constantes de velocidad de reacción específica para los catalizadores CoMoWS-Cn.	59

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
Nebula	New bulk activity
HDS	Hidrodeshidrogenación
DBT	Dibenzotiofeno
DSD	Desulfuración directa
HID	Hidrogenación
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenceno
BF	Bifenilo
BCH	Biciclohexilo
CHCPM	Ciclohexilciclopentilmetano
CHCHE	Ciclohexilciclohexeno
CHCPE	Ciclohexilciclopenteno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
HDN	hidrodesnitrogenación
HDO	hidrodesoxigenación
HDM	hidrodesmetalación
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier
UV-Vis	Ultravioleta-visible
XRD	Difracción de rayos X

HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
CG-EM	cromatografía de gases-espectrometría de masas
TMA	Tiomolibdato de amonio
TTA	Tiotungstato de amonio
LTAT	Tetratiomolibdato de lauriltrimetilamonio
MTAT	Tetratiomolibdato de miristiltrimetilamonio
CTAT	Tetratiomolibdato de cetiltrimetilamonio
STAT	Tetratiomolibdato de esteariltrimetilamonio
LTATT	tetratitungstato de lauriltrimetilamonio
MTATT	tetratitungstato de miristiltrimetilamonio
CTATT	tetratitungstato de cetiltrimetilamonio
STATT	tetratitungstato de esteariltrimetilamonio
CoMoWP	Tiomolibdato tiotungstato cobaltato(II) de amonio
CoMoWP-C12	Tiomolibdato tiotungstato cobaltato (II) de bis dodeciltrimetilamonio
CoMoWP-C14	Tiomolibdato tiotungstato cobaltato (II) de bis tetradeciltrimetilamonio
CoMoWP-C16	Tiomolibdato tiotungstato cobaltato (II) de bis hexadeciltrimetilamonio
CoMoWP-C18	Tiomolibdato tiotungstato cobaltato (II) de bis octadeciltrimetilamonio
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
W	Masa o peso
mL	Mililitro
θ	Ángulo de incidencia
k	Constante de velocidad específica

ν	Frecuencia de transición vibracional de estiramiento.
δ	Frecuencia de transición vibracional de flexión

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr Juan Cruz Reyes por haberme aceptado en su grupo de trabajo, compartiendo sus conocimientos y experiencias, contribuyendo a mi formación profesional.

Con respeto y admiración para el Dr Raúl Romero Rivera por su confianza, dedicación y apoyo incondicional en este proyecto de investigación.

Al Dr Mario Del Valle por su invaluable paciencia, confianza y guía en el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Dr Gabriel Alonso por su disponibilidad, apoyo y por su orientación en las mejoras de esta investigación.

Al Dr. Sergio Fuentes Moyado, por sus expertas apreciaciones en este trabajo de tesis y formar parte como sinodal en mi examen de doctorado.

Al Dr Francisco Paraguay por su disposición, confianza y facilidades brindadas en la realización de esta investigación.

Al Dr. J. Manuel Cornejo y Dr Juan Ramón Castro por el apoyo oportuno brindado durante su respectivo periodo en la administración de la Coordinación de Posgrado.

A Patricia Carpio, Dr Guillermo Rodríguez, Dra Rosy Mares, Dr Marco A. Ramos, Dr Iván Córdova, Sr Felipe, quienes de alguna manera contribuyeron al desarrollo de este proyecto de investigación.

A mis compañeros Lilian, Masurania, Luis, Isaac, Lupita-Víctor, José Tino, Víctor, por su ayuda y la agradable convivencia durante mi estancia en el laboratorio.

A mis amigos Claudia Obeso, J Ramón Rodríguez y Juan Pablo por su amistad y apoyo incondicional.

RECONOCIMIENTOS

El presente trabajo de investigación se realizó en el laboratorio de Catálisis Heterogénea de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California campus Tijuana, bajo la dirección de:

Dr Juan Cruz Reyes y Dr Raúl Romero Rivera

Al Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV-Chihuahua, Chih.), por las facilidades otorgadas en el presente trabajo.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México (CNyN-UNAM) por el apoyo otorgado en esta investigación

La sustentante agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado a través de la beca No. 161835.

Al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California y a su Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, donde tuve la oportunidad de cursar mis estudios de posgrado.

I. INTRODUCCIÓN

En la combustión de combustibles fósiles se generan emisiones de NO_x, SO_x y material particulado, que al entrar en contacto con la atmósfera producen la lluvia ácida, modificando la calidad del aire. Restricciones ambientales impuestas sobre la calidad de los combustibles establecen que el contenido de azufre se limite a menos de 10 ppm.

Los procesos de hidrotratamiento ayudan a reducir los niveles de azufre en los productos de refinación. Uno de ellos es la hidrodesulfuración (HDS), en donde se utilizan catalizadores de sulfuros de metales de transición soportados tales como Co(Ni)Mo/Al₂O₃. En la actualidad los únicos catalizadores no soportados (másicos) utilizados en la industria son los sulfuros trimetálicos de NiMoW. Estos catalizadores desarrollados y patentados por Soled y col¹ son denominados NEBULA (new bulk activity) y presentan una actividad tres veces más grande que los catalizadores soportados convencionales.¹

Los catalizadores de HDS no soportados se preparan por distintos métodos como son: comaceración², precipitación homogénea de sulfuros³, descomposición de tiosales⁴, sonoquímica⁵, así el conocido como síntesis hidrotérmica⁶.

El método de descomposición de tiosales^{4,7,8} precursores es un método sencillo y reproducible que rinde catalizadores de MoS₂ con estequiometría controlada, altas áreas superficiales y actividad catalítica mejorada.

Actualmente existe un considerable esfuerzo en el desarrollo de nuevos materiales precursores de catalizadores para HDS que puedan cumplir las reglamentaciones ambientales existentes. Entre los avances más recientes, se ha encontrado que los sulfuros catalizadores que incluyen carbono en su composición, presentan mejoras significativas en su actividad, comparadas con catalizadores análogos desprovistos de carbono.

En esta investigación se propone una nueva ruta de síntesis para catalizadores trimetalicos de CoMoW, por medio de la descomposición *in situ* de nuevos precursores trimetálicos de CoMoW, [nominalmente $(R_4N)_2[Co(MoS_4)(WS_4)]$], los cuales serán preparados adaptando la metodología descrita por Callahan⁹ et al.

OBJETIVOS

1. OBJETIVOS GENERALES:

- 1.1. Sintetizar las sales trimetálicas $(R_4N)_2[Co(WS_4)(MoS_4)]$.
- 1.2. Efectuar la caracterización de las sales trimetálicas $(R_4N)_2[Co(MoS_4)(WS_4)]$.
- 1.3. Sintetizar los sulfuros trimetálicos CoMoW catalizadores a partir de las sales trimetálicas $(R_4N)_2[Co(MoS_4)(WS_4)]$.
- 1.4. Realizar la caracterización de los sulfuros trimetálicos, CoMoW catalizadores.
- 1.5. Medir la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la HDS de DBT.

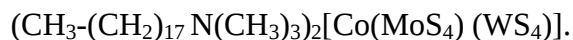
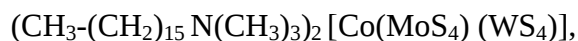
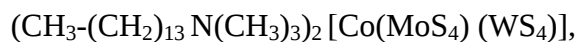
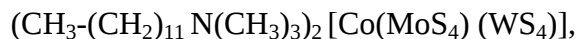
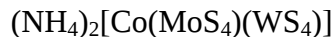
2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- 2.1. Sintetizar el tiomolibdato de amonio $(NH_4)_2MoS_4$ y tiotungstato de amonio $(NH_4)_2WS_4$.
- 2.2. Caracterizar el tiomolibdato y el tiotungstato de amonio por espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

2.3. Sintetizar los tiomolibdatos y tiotungstos de lauril, miristil, cetil y esteariltrimetilamonio.

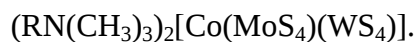
2.4 Efectuar la caracterización de los tiomolibdatos y tiotungstos de lauril, miristil, cetil y esteariltrimetilamonio por FTIR y UV-Vis.

2.5. Sintetizar las sales trimetálicas CoMoW:



2.6. Efectuar la caracterización de las sales trimetálicas de CoMoW preparadas, utilizando las técnicas UV-Vis, TGA, análisis elemental.

2.7. Realizar la síntesis de los sulfuros trimetálicos CoMoW catalizadores por descomposición *in situ* de las sales trimetálicas precursoras



2.8. Caracterizar a los catalizadores trimetálicos CoMoW obtenidos mediante técnicas de XRD, SEM, HRTEM, FTIR, Raman, análisis de adsorción-desorción y área superficial específica.

2.9. Evaluar las propiedades catalíticas de los sulfuros trimetálicos CoMoW catalizadores en la HDS de DBT.

HIPÓTESIS

Se ha encontrado que catalizadores trimetálicos provenientes de la descomposición de tiosales presentan actividad catalítica en la reacción de HDS del DBT; asimismo se ha encontrado que el carbono induce mejora en la actividad de estos sistemas catalíticos. Por lo que este trabajo de tesis busca probar que la descomposición de precursores del tipo $(R_4N)_2[Co(MoS_4)(WS_4)]$ produce mejores sulfuros trimetálicos CoMoW catalizadores en la HDS de DBT, que los descritos previamente en la literatura.

II. ANTECEDENTES

2.1 Hidrotratamientos.

En la refinación del petróleo, la mezcla cruda se transforma por medio de una destilación atmosférica en productos tales como gas propano líquido, gasolina, queroseno y diesel¹⁰. Estos productos son tratados y purificados por una variedad de procesos catalíticos para cumplir con especificaciones legales y ambientales. Los hidrotratamientos son procesos químicos muy importantes y se utilizan a gran escala en la refinación del petróleo. Estos involucran una variedad de procesos de hidrogenación catalíticos en donde son eliminados los heteroátomos de S, N, O y otros metales, mientras que los hidrocarburos insaturados son transformados en saturados. Para realizar los hidrotratamientos se utilizan como catalizadores los sulfuros de metales de transición. Dentro de los procesos de hidrotratamientos se incluyen la hidrodeshidrogenación (HDN), la hidrodeshidroxigenación (HDO), la hidrodeshidrometalación (HDM) y la hidrodeshidrosulfuración (HDS).

2.1.1 Hidrodeshidrogenación (HDN): consiste en la eliminación de nitrógeno en forma de amoníaco de los flujos de alimentación que lo contienen. Los productos resultantes son hidrogenados.

2.1.2. Hidrodeshidroxigenación (HDO) e hidrodeshidrometalación: en la alimentación son eliminados oxígeno y metales.

2.1.3. Hidrodeshidrosulfuración (HDS): en las corrientes de alimentación el azufre es removido en forma de sulfuro de hidrógeno, obteniendo productos hidrogenados.

2.2. Reactividad de los compuestos de azufre

Los compuestos organoazufrados pueden ser clasificados en cuatro grupos de acuerdo a su reactividad en la HDS y sus constantes de velocidad son descritas considerando una reacción de pseudo primer orden: benzotiofeno y derivados; dibenzotiofeno (DBT), alquil dibenzotiofenos con un sustituyente ya sea en la posición 4 ó 6; y DBT disustituido en las posiciones 4 y 6 (Fig. 1)¹¹⁻¹³. Las últimas especies son llamadas compuestos de azufre refractarios. Su baja reactividad se debe a factores tanto estéricos como electrónicos.¹³⁻¹⁷

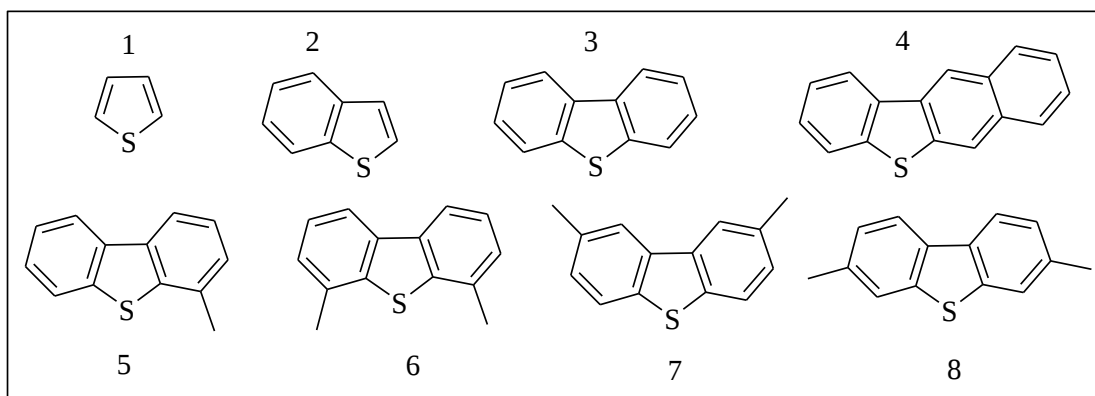


Fig. 1. Estructuras de compuestos organoazufrados. (1) tiofeno; (2) benzotiofeno; (3) dibenzotiofeno; (4) benzo(b)nafta 2,3 tiofeno; (5) 4-metil dibenzotiofeno; (6) 4,6-dimetil dibenzotiofeno; (7) 2,8-dimetil dibenzotiofeno; y (8) 3,7-dimetil-dibenzotiofeno

2.3. La hidrodesulfuración de DBT

La hidrodesulfuración^{18,19} de DBT se lleva a cabo por dos rutas paralelas como se muestra en la Fig 2. La desulfuración directa (DSD) es una reacción de hidrogenólisis en donde el azufre es removido sin la intervención del anillo aromático. La otra ruta es la hidrogenación (HID), donde los anillos aromáticos del DBT son hidrogenados, obteniéndose

como intermediarios tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), siendo éstos posteriormente desulfurados.²⁰

En la reacción de hidrógeno con DBT se obtiene como producto predominante el bifenilo (BF). En el mecanismo de HID, en la primera reacción se forman los intermediarios tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y/o hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). Ambos son muy reactivos y difíciles de aislar para detectarlos. Posteriormente estos compuestos son desulfurados para generar el ciclohexilbenceno (CHB) como producto secundario. En este mecanismo el compuesto de azufre primero es hidrogenado previo a la desulfuración. La hidrogenólisis directa del enlace C-S de DBT, rinde bifenilo por la ruta DSD. La hidrogenación secuencial de bifenilo produce CHB. El diciticlohexilo (DCH) es un producto terciario formado en trazas por vía hidrogenación lenta de CHB en alguna de las rutas de reacción.

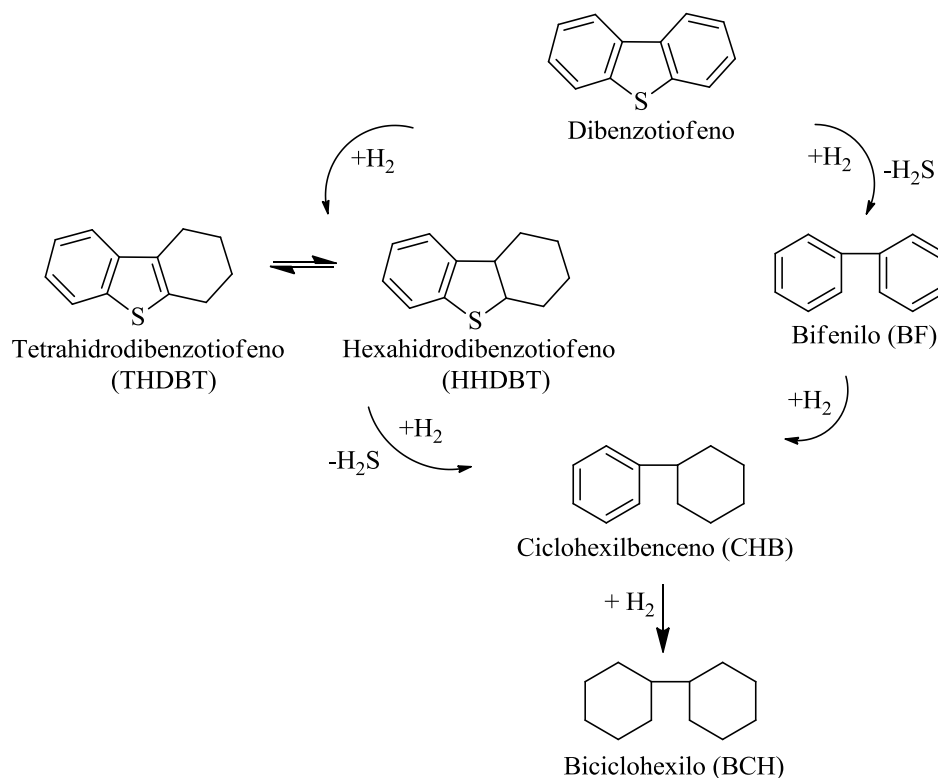


Fig. 2. Trayectorias de reacción para la HDS de DBT¹⁹

Recientemente Romero et al.²¹, además de encontrar los productos de la HDS de DBT ya mencionados, caracterizan por primera vez al ciclohexilciclopentilmetano (CHCPM) mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM). Este compuesto ya se ha observado por otros investigadores al efectuar la HDS de DBT, utilizando nitruros y carburos de Mo, como catalizadores.²² El nuevo esquema de la HDS de DBT con sulfuros catalizadores propuesto por Romero et al.²¹ se presenta en la Fig.3.

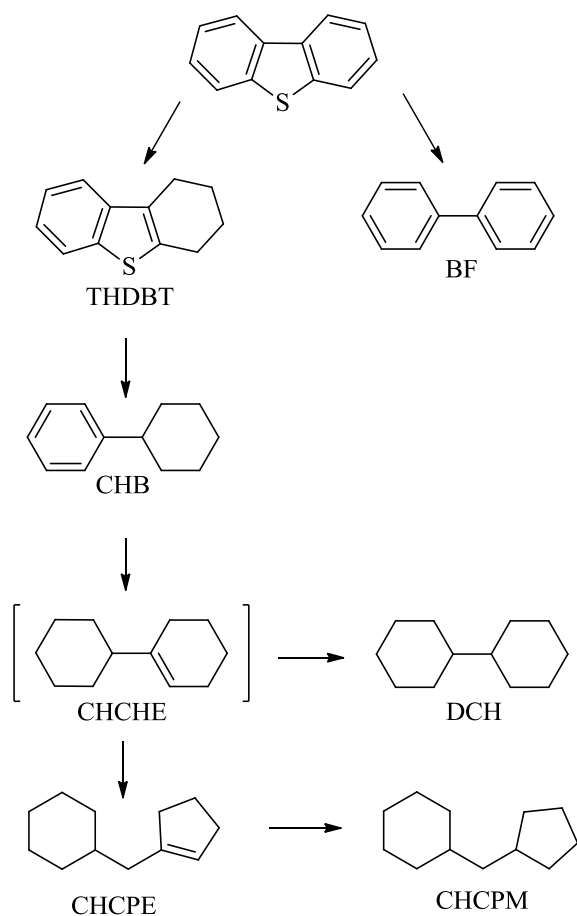


Fig. 3. Esquema de reacción para la HDS de DBT utilizando catalizadores de MoS₂

La formación del CHCPM se explica considerando que CHB se hidrogena dos veces produciéndose ciclohexilciclohexeno (CHCHE) como compuesto intermediario. Una vez formado el CHCHE, se reordena en la presencia de un sitio ácido ocurriendo la contracción del anillo y formación de ciclohexilciclopenteno (CHCPE). La hidrogenación de este último compuesto conduce a CHCPM.

2.4 Hidrodesulfuración profunda.

El 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), es uno de los compuestos menos reactivos y difíciles de desulfurar presentes en la mezcla del petróleo.²³ En el proceso de

HDS y en presencia de catalizadores soportados convencionales Co(Ni)Mo, este compuesto es de 4 a 10 veces menos reactivo que el DBT. La resistencia del 4,6-DMDBT a la desulfuración se debe al impedimento estérico de los grupos alquílicos adyacentes al átomo de azufre, que evitan la interacción del átomo de azufre con los sitios activos catalíticos.

La HDS de 4,6-DMDBT procede por dos rutas paralelas (Fig. 4). La primera implica la DSD vía formación de 3,3-dimetil bifenilo (3,3-DMBF), mientras que la segunda ruta se lleva a cabo por HID de uno de los anillos de benceno generando el 4,6-dimetil-hexahidro-dibenzotiofeno (4,6-DMHHDBT) como primer paso, el cual es desulfurado a 3,3-dimetilciclohexil benceno (3,3-DMCHB).

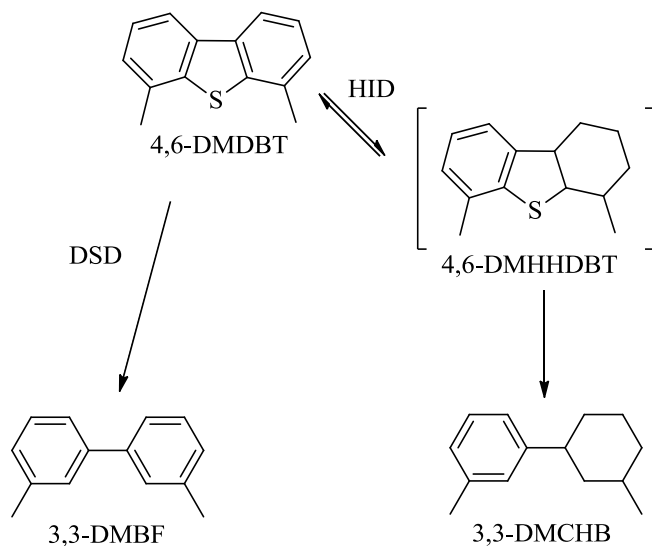


Fig. 4. Esquema de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT

2.5 Catalizadores para hidrotratamiento.

Generalmente los catalizadores que se utilizan en los procesos de hidrotratamiento, están compuestos de sulfuros de Mo(W) soportados sobre gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y se

encuentran promovidos por cobalto o níquel²². La función del catalizador es mejorar la remoción de S, N y la hidrogenación de los compuestos aromáticos presentes en las corrientes de las refinerías por medio de reacciones de HDS, HDN e hidrogenación (HID). Sin embargo, los catalizadores convencionales de CoMo, NiMo, no son lo suficientemente activos para desulfurar las corrientes de alimentación de diesel para lograr niveles muy bajos en el contenido de azufre, bajo las condiciones normales de operación. Se requieren condiciones de operación severas, tales como temperaturas altas, velocidades espaciales bajas y presiones parciales altas de hidrógeno o catalizadores más activos que los convencionales.

Daage y Chianelli²⁴ proponen un modelo en donde correlacionan el grado de apilamiento y la propiedad de selectividad de los catalizadores soportados no promovidos. Se conocen dos tipos de sitios activos caracterizados con base a su localización sobre las capas: los sitios “arista” localizados en la parte superior y en la parte inferior de las capas y los sitios “borde” localizados en la parte externa de las capas. La hidrogenólisis de azufre se lleva a cabo tanto en los sitios arista como en los bordes, en tanto que la hidrogenación de DBT ocurre exclusivamente sobre los sitios arista (Fig. 5).

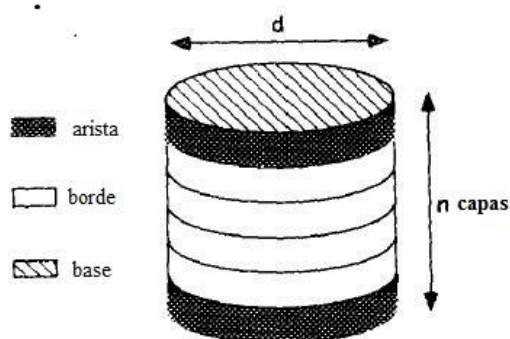


Fig. 5. Modelo arista/borde de una partícula catalítica de MoS₂²⁴

Los sulfuros bimetálicos de NiMo catalizadores, son más hidrogenantes a diferencia de los catalizadores CoMo que son mejores en la hidrogenólisis.²³

Para los catalizadores no promovidos de sulfuro de molibdeno, se ha propuesto que los sitios coordinativamente insaturados o iones expuestos de Mo con vacancias de S en los bordes y esquinas de estructuras de MoS₂ son activos en reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. Para los catalizadores promovidos por Co o Ni existen algunos modelos estructurales, tales como el modelo de la monocapa, el modelo de intercalación, el modelo del contacto sinérgico, el modelo de fase Co(Ni)-Mo-S y el modelo del sitio catalítico de Co, que se han propuesto para explicar el papel del promotor y su localización en el catalizador²³.

El modelo propuesto por Topsoe²⁵ et al es ampliamente aceptado. Según este modelo, las estructuras Co(Ni)-Mo-S son pequeños nanocristales de MoS₂ con los átomos Co (o Ni) localizados en los bordes de las capas de MoS₂ sobre el mismo plano de sus capas (Fig.6).

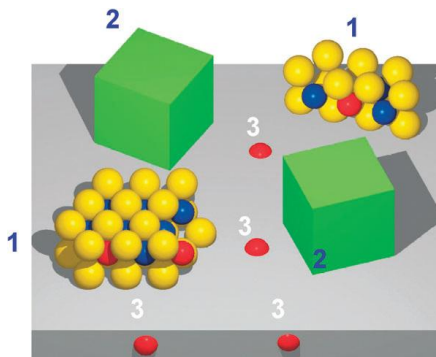


Fig. 6. Representación esquemática del modelo Co-Mo-S²⁵. El Co se encuentra en tres diferentes fases. (1) En nanopartículas activas de CoMoS; (2) Como Co₉S₈ termodinámicamente estable; (3) En la forma de Co disuelto en el soporte Al₂O₃.

Se encuentra que existe una correlación lineal entre la cantidad de átomos de Co presentes en la fase CoMoS y la actividad en la HDS. Además, en estas investigaciones

señalan una correlación estructura-actividad de este sistema de catalizador permitiendo la identificación de dos tipos de estructuras CoMoS. Las fases de CoMoS con alta y baja actividad son llamadas tipo II y I, respectivamente. La estructura CoMoS tipo I se considera se encuentra sulfurada incompletamente y contiene algunos remanentes de Mo-O-Al unidos al soporte. En la fase Co(Ni)-Mo-S tipo II, las interacciones del soporte son más débiles y se encuentra sulfurada por completo. Esta fase menos dispersa se encuentra constituida de múltiples bloques no enlazados al soporte.

2.6 Sinergismo entre Co(Ni) y Mo

Harris y Chianelli²⁶ postulan que la única actividad de la promoción de cobalto (o níquel) en la fase MoS₂ es la donación de densidad electrónica del Co al Mo, disminuyendo la fuerza de enlace Mo-S hasta un intervalo óptimo para la actividad de HDS. Se propone que esta donación electrónica incrementa la densidad electrónica en el orbital molecular ocupado más alto (HOMO por sus siglas en inglés) de Mo ocupando orbitales de antienlace, debilitándose la energía del enlace Mo-S. Esta transferencia electrónica disminuye la ocupación de orbitales de antienlace para Co, fortaleciendo el enlace Co-S.

2.7. Catalizadores trimetálicos

Los sulfuros no soportados de NiMoW catalizadores son al menos tres veces más activos que los catalizadores convencionales NiMo y CoMo que están soportados sobre alúmina.²⁷

Soled¹ et al. desarrollan y patentan catalizadores no soportados del tipo NiMoW, siendo aplicables a la HDS profunda. Los precursores trimetálicos son preparados por técnicas

como: descomposición térmica, precipitación directa, precipitación controlada e impregnación. Los catalizadores son sulfurados *ex situ* y evaluados en la HDS de DBT. La mejor actividad se observa para el catalizador $\text{NH}_4\text{-Ni-Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{-O}$ ($k= 30 \times 10^{-7} \text{ mol/g}\cdot\text{s}$) generado a partir del precursor producido por descomposición térmica.

Huirache et al²⁸ reportan catalizadores trimetálicos de NiMoW sintetizados por combinación de una aleación mecánica y un proceso de lixiviación alcalina. El catalizador $(\text{Ni}_{50}\text{Mo}_{25}\text{W}_{25})_{50}\text{Al}_{50}$ lixiviado durante 9 h es el más activo ($k=4.48 \times 10^{-7} \text{ mol/g}\cdot\text{s}$) y se orienta hacia la DSD. Desde mediados de los años 1980 se han publicado varios trabajos que destacan el papel del carbono estructural en la mejora de la actividad de los sulfuros catalizadores^{29,30,31}. Recientemente, Huirache et al³² han estudiado catalizadores no soportados trimetálicos Ni(Co)MoW. Estos son generados por descomposición *ex situ* de alquilmolibdotungstos. Los precursores se sintetizan por reacción de sales tiomolibdotungstos de tetraalquilamonio y una solución acuosa de $\text{Ni(Co)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Encuentran que los catalizadores con la mejor actividad catalítica son NiMoW-H ($k=25.4 \times 10^{-7} \text{ mol/g}\cdot\text{s}$) y CoMoW-H ($k=20 \times 10^{-7} \text{ mol/g}\cdot\text{s}$), con selectividades hacia la HID (1.26) y la DSD (0.39), respectivamente.

Olivas et al³³ desarrollan catalizadores sulfuros trimetálicos NiMoW, preparados por impregnación de tiosales bimetálicas Mo-W con Ni. Los catalizadores se han evaluado tanto *in situ* como *ex situ*. Dentro de las muestras producidas por la vía *ex situ*, el catalizador Ni-Mo-W más activo presenta una $k=23 \times 10^{-7} \text{ mol/g}\cdot\text{s}$ y selectividad orientada hacia la HID, mientras que Ni-Mo-W producido *in situ* más activo presenta una $k=12.8 \times 10^{-7} \text{ mol/g}\cdot\text{s}$ y selectividad orientada hacia la DSD.

Bocarando et al³⁴, reportan la actividad catalítica de sulfuros catalizadores NiMoW, generados a partir de la descomposición *ex situ* de precursores trimetálicos, en donde se varía la concentración de níquel. Dichos precursores son preparados por medio de precipitación directa. El catalizador Ni₂ resulta ser el más activo ($k=12 \times 10^{-7}$ mol/g.s) y selectividad orientada hacia la HID.

Gaxiola³⁵ reporta la actividad catalítica para catalizadores no soportados trimetálicos Mo-W-X en donde X=Fe, Co, Ni y Cu. Encuentra que el catalizador NiMoWS-0.70 tiene la mejor actividad catalítica ($k=49.2 \times 10^{-7}$ mol/g.s) y en la HDS de DBT sigue la ruta de hidrogenación.

Mendoza-Nieto et al³⁶ desarrollan catalizadores trimetálicos soportados NiMoW/SBA-15, preparados por co-impregnación de las diferentes especies metálicas. Observan que el catalizador NiMoW-SBA-15 es el más activo ($k=126 \times 10^{-7} \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Otro método de preparación reportado es por mezclado mecánico de las muestras bimetálicas, resultando en este caso el catalizador NiMo-NiW/SBA-15 con la mejor actividad catalítica ($k=11 \times 10^{-7} \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Las dos pruebas siguen la ruta de la hidrogenación.

Huirache et al³⁷ estudian el efecto de la presencia de fósforo en catalizadores soportados trimetálicos del tipo CoMoW/SBA-15(SBA-16), preparados por el método de impregnación con la mezcla de óxidos de Mo, W y Co, que luego fue sulfurada *ex situ* y probada en la reacción de HDS de DBT. Se encuentra que el fósforo inhibe la actividad catalítica. Los resultados muestran que el catalizador CoMoW/SBA-16 fue el mejor ($k = 45 \times 10^{-7}$ mol/g.s). Los catalizadores se orientan hacia la DSD.

2.8 Bistiometalatos de metales de transición

Müller et al³⁸ son los pioneros en reportar la preparación de complejos de metales de transición con ligandos bidentados del tipo $[M(M'S_4)_2]^{2-}$ (M= Ni, Co, Fe, Zn; M'= Mo, W).

La estructura propuesta para estos complejos es la mostrada en la Fig. 7

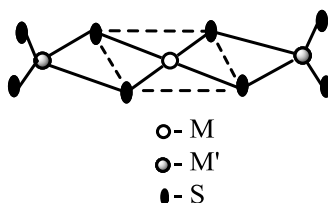
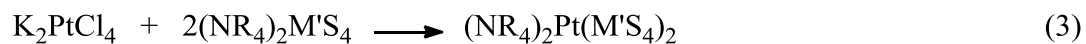
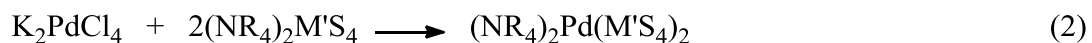
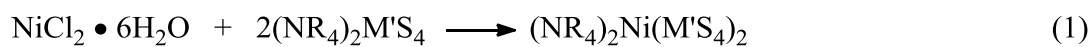


Fig. 7. Estructura de los complejos $[M(M'S_4)_2]^{2-}$:

M= Ni(II), Pd(II); M'= Mo(VI), W(VI)

Callahan et al⁹ estudian el comportamiento electroquímico de los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) con ligandos de $(MoS_4)^{2-}$ y $(WS_4)^{2-}$ y son preparados modificando el método reportado por Müller et al³⁸ (ecuación 1, 2 y 3). De acuerdo a la voltametría cíclica los potenciales de reducción dependen principalmente del átomo central y son relativamente menos sensibles al tipo de ligando.

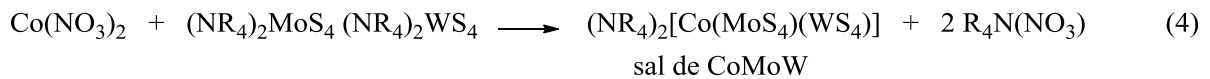


donde: R= C₂H₅, C₃H₇
 M'= Mo, W

La síntesis de precursores trimetálicos de CoMoW se realiza modificando el método reportado por Callahan et al⁹ para la síntesis de bistiometalatos. De acuerdo con este protocolo, la reacción de un mol de una sal de Co con dos moles del tiometalato de

tetraalquilamonio produce los correspondientes bistiometalatos de acuerdo con las ecuaciones 1,2 y 3. Estos bistiometalatos pueden resultar precursores útiles en la preparación de sulfuros bimetálicos de CoMo, CoW, NiMo y de NiW catalizadores.

La modificación de la estequiometría de las ecuaciones 1, 2 y 3, utilizando un mol de una sal de Co, un mol de tiomolibdato de tetraalquilamonio y un mol de tiotungstato de tetraalquilamonio puede conducir a la obtención de sales trimetálicas de CoMoW precursoras, como se indica en la ecuación 4.



Se piensa que la descomposición de $(\text{NR}_4)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$ pueda conducir a catalizadores trimetálicos de CoMoW.

Es importante mencionar que en esta investigación por primera vez se estudian las tiosales trimetálicas $(\text{NR}_4)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$ como posibles precursores³⁹ de sulfuros de CoMoW catalizadores en la HDS de DBT.

III. EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos utilizados en la síntesis de precursores y catalizadores trimetálicos.

Tabla I. Reactivos utilizados en la síntesis de precursores y catalizadores trimetálicos

REACTIVO	PROVEEDOR (CAS), PUREZA
Heptamolibdato de amonio (NH ₄) ₆ [Mo ₇ O ₂₄] ₄ · 4H ₂ O	Sigma-Aldrich (12054-85-2), 99.98%
Metatungstato de amonio (NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆ · XH ₂ O	Sigma-Aldrich (11120-25-5), 99%
Bromuro de dodeciltrimetilamonio CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N(CH ₃) ₃ Br	Sigma-Aldrich (1119-94-4), ≥98%
Bromuro de tetradeciltrimetilamonio CH ₃ (CH ₂) ₁₃ N(CH ₃) ₃ Br	Sigma-Aldrich (1119-97-7), ≥99%
Cloruro de hexadeciltrimetilamonio CH ₃ (CH ₂) ₁₅ NCl(CH ₃) ₃	Sigma-Aldrich (112-02-7), 25%w/H ₂ O
Bromuro de octadeciltrimetilamonio CH ₃ (CH ₂) ₁₇ NBr(CH ₃) ₃	Sigma-Aldrich (1120-02-1), 98%
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Sigam-Aldrich (10026-22-9), ≥98%
Bromuro de potasio, KBr	Sigma-Aldrich (7758-02-3), ≥99%
Dibenzotiofeno, C ₁₂ H ₈ S	Sigma-Aldrich (132-65-0), ≥99%
Hidróxido de amonio, NH ₄ OH	Sigma-Aldrich (1336-21-6), 28-30%
Ácido acético, CH ₃ CO ₂ H	Sigma-Aldrich (64-19-7), 99.7%
Isopropanol, (CH ₃) ₂ CHOH	Sigma-Aldrich (67-63-0), 99.5%
Acetonitrilo, CH ₃ CN	Sigma-Aldrich (75-05-8), 99.8%

Tabla I. (Continuación)

REACTIVO	PROVEEDOR (CAS), PUREZA
Metanol, CH ₃ OH	Sigma-Aldrich (67-56-1), 99.8%
<i>cis/trans</i> -decahidronaftaleno (decalina), C ₁₀ H ₁₈	Sigma-Aldrich (91-17-8), ≥98%
<i>N, N</i> -dimetilformamida, HCON(CH ₃) ₂	Sigma-Aldrich (68-12-2), 99.8%
Hidrógeno, H ₂	Infra (1333-74-0), Grado UAP
Nitrógeno, N ₂	Infra (7727-37-9), Grado UAP
Sulfuro de hidrógeno, H ₂ S	Infra (7783-06-4), Grado Industrial

3.2 Síntesis de tiomolibdato de amonio (TMA).

El TMA se prepara de acuerdo al método descrito por Kruss⁴⁰ (ecuación 5). Se disuelve heptamolibdato de amonio [(NH₄)₆[Mo₇O₂₄]₄•4H₂O] (5 g, 4.04 mmoles) en agua (10 mL) y se le adiciona NH₄OH (50 mL) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se burbujea con una corriente de sulfuro de hidrógeno (H₂S) durante 2 h, formándose cristales color rojo. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtra y el producto recuperado se lava con alcohol isopropílico. Los cristales se secan y son almacenados bajo atmósfera de nitrógeno.



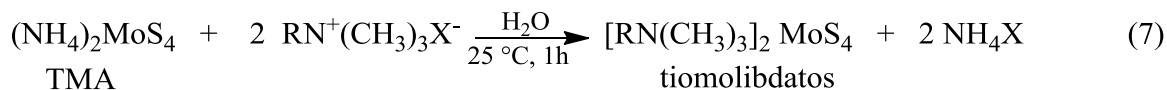
3.3 Síntesis de tiotungstato de amonio (TTA).

Este reactivo precursor se prepara⁴¹ disolviendo metatungstato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (10 g, 3.04 mmoles) en 50 mL de agua desionizada. A esta disolución se le agregan 35 mL de NH_4OH . La solución amoniaca resultante se coloca en un baño María a 60 °C, mientras se le burbujea H_2S por 6 h (ecuación 6). Después se deja enfriar colocando la mezcla de reacción en un baño con hielo hasta que precipita el TTA en la forma de cristales color amarillo. El precipitado amarillo se recupera por filtración a vacío, se lava con alcohol isopropílico y se almacena bajo atmósfera de nitrógeno.



3.4 Síntesis de los tetratiomolibdatos de lauriltrimetil, miristiltrimetil, cetiltrimetil y esteariltrimetil-amonio

Siguiendo el método de Romero et al²¹, se preparan los tetratiomolibdatos de lauriltrimetilamonio (LTAT), miristiltrimetilamonio (MTAT), cetiltrimetilamonio (CTAT) y esteariltrimetilamonio (STAT), mediante una reacción de metátesis entre el TMA y los halogenuros de amonio cuaternarios (ecuación 7).



donde: R= lauril (C_{12}), miristil (C_{14}), cetil (C_{16}) y estearil (C_{18})
X= Br, Cl

Para la síntesis de LTAT, se disuelve a temperatura ambiente TMA fresco (1.62 g, 6.25 mmoles) en 50 mL de agua desionizada. Posteriormente se le agregan 50 mL de una

disolución acuosa conteniendo bromuro de lauriltrimetilamonio (LTAB) (3.85 g, 12.50 mmoles), observándose la formación de un precipitado color rojizo. La agitación se mantiene por 1 h y el producto de reacción se recupera por filtración y se lava con alcohol isopropílico. Se seca a temperatura ambiente y se almacena bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

El procedimiento descrito en la síntesis de LTAT, se aplica de la misma manera para MTAT, CTAT y STAT.

El MTAT, se sintetiza utilizando TMA (1.62 g, 6.25 mmoles) disuelto en 50 mL de agua desionizada y a esta solución se le adiciona bromuro de miristiltrimetilamonio (MTAB, 4.2 g, 12.50 mmoles). El sólido obtenido es de color naranja-rojizo.

El CTAT se prepara utilizando TMA (1.62 g, 6.25 mmoles) disuelto en 50 mL de agua desionizada y a esta solución se le adiciona cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC, 4 g, 12.5 mmoles) como una solución acuosa al 25% w/v. En este caso el producto obtenido es color naranja oscuro.

La síntesis de STAT se realiza utilizando TMA (1.62 g, 6.25 mmoles) disuelto en 50 mL de agua desionizada y a esta solución se le adiciona bromuro de esteariltrimetilamonio (STAB, 4.88 g, 12.50 mmoles). El sólido recuperado es color chedrón-rojizo.

3.5 Síntesis de los tetratitungstos de lauriltrimetil-, miristiltrimetil-, cetiltrimetil- y esteariltrimetil-amonio.

El método descrito para la preparación de los tetratiomolibdatos se adapta a la síntesis de los tetratitungstos de lauriltrimetilamonio (LTATT), miristiltrimetilamonio (MTATT), cetiltrimetilamonio (CTATT) y esteariltrimetilamonio (STAT) como sigue.

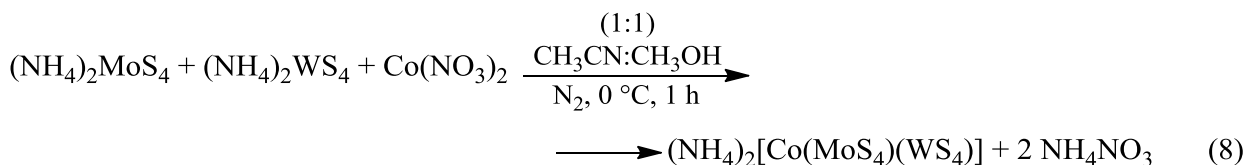
Se disuelve $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ (2.17 g, 6.25mmol) en 50 mL de agua desionizada y se le adiciona una disolución acuosa conteniendo los halogenuros de alquiltrimetilamonio, $\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{NX}$ (12.5 mmoles); donde $\text{X}=\text{Cl}$, Br y $\text{R}=\text{lauril}$ (dodecil), miristil (tetradecil), cetil (hexadecil) y estearil (octadecil). La agitación se mantiene por 1h a temperatura ambiente y el precipitado es recuperado por filtración a vacío y después es lavado con isopropanol. Los sólidos de color amarillo, son secados a temperatura ambiente y luego almacenados bajo atmósfera de nitrógeno.

3.6. Síntesis de los precursores trimetálicos CoMoW

3.6.1. $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$ [tiomolibdato tiotungstato cobaltato(II) de amonio, CoMoWP]

De acuerdo al procedimiento descrito por Müller³⁸ et al, se disuelve a temperatura ambiente TMA (0.26 g, 1 mmol), en 100 mL de una mezcla $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_3\text{OH}$ (2:3) posteriormente, a esta disolución se le agrega TTA (0.350 g, 1 mmol) disuelto en 90 mL de la mezcla $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1) y a temperatura ambiente.

Bajo condiciones inertes (N_2), la mezcla de los tiometalatos se añade gota a gota a una disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.291 g, 1 mmol) disuelto en 10 mL de la mezcla $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1) y acidulada con 1 mL de ácido acético. La agitación se mantiene por una hora a 0°C . La mezcla de reacción se filtra y al producto recuperado se le hacen lavados con isopropanol, observándose la formación de un sólido café oscuro (ecuación 8).

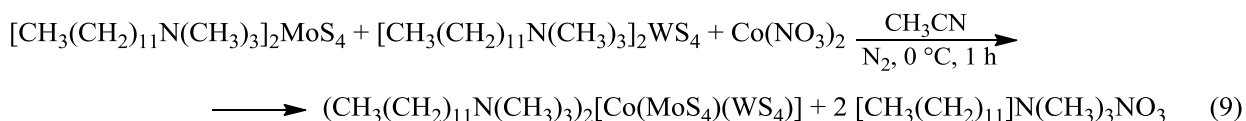


3.6.2 Síntesis del precursor CoMoWP-C12

A temperatura ambiente se disuelve LTAT (0.681 g, 1 mmol) en 30 mL de acetonitrilo. A esta solución se le agrega una disolución de LTATT (0.7689 g, 1 mmol) en 20 mL de acetonitrilo.

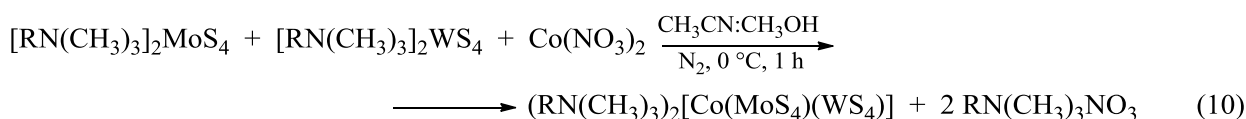
La mezcla de las disoluciones anteriores se adiciona gota a gota a una solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2909 g, 1 mmol) disuelto en 10 mL de acetonitrilo, acidulada con 1 mL de ácido acético. Al entrar en contacto las disoluciones, inmediatamente se observa un precipitado negro.

Esta mezcla se lleva a cabo bajo condiciones de atmósfera inerte, a 0 °C y manteniendo la agitación por una hora (ecuación 9). Al término de la reacción, el producto obtenido se filtra y lava con alcohol isopropílico. Finalmente se obtiene un sólido café oscuro muy fino.



3.6.3 Síntesis de los precursores CoMoWP-C14, CoMoWP-C16, CoMoWP-18,

El procedimiento descrito para la preparación de CoMoWP-C12, se aplica a la síntesis del resto de los precursores CoMoWP-Cn, [donde Cn representa el tamaño de la cadena alquílica dentro del ion amonio], modificando la composición de la mezcla reactiva y la temperatura a la cual se preparan las disoluciones de los tiometalatos (ecuación 10), como se describe en la Tabla II.



donde R= dodecil (C₁₂), tetradecil (C₁₄), hexadecil (C₁₆) y octadecil (C₁₈)

Tabla II.

Condiciones de reacción para la preparación de los precursores trimetálicos CoMoWP-C_n

Precursor	T (°C)	[RN(CH ₃) ₃] ₂ MoS ₄		[RN(CH ₃) ₃] ₂ WS ₄	
		w(g)	CH ₃ CN:CH ₃ OH / mL	w(g)	CH ₃ CN:CH ₃ OH / mL
CoMoWP*	25	0.259	2:3/100	0.349	1:1/90
CoMoWP-C12	25	0.681	1:0/30	0.769	1:0/20
CoMoWP-C14	25	0.737	1:1/70	0.825	1:1/50
CoMoWP-C16	~50	0.793	7:3/100	0.881	1:1/50
CoMoWP-C18	~60	0.849	9:1/50	0.937	9:1/50

R= dodecil (C₁₂), tetradecil (C₁₄), hexadecil (C₁₆) y octadecil (C₁₈)

*) Preparado a partir de TMA y TTA

3.7 Síntesis *in situ* de los sulfuros trimetálicos catalizadores, derivados de los precursores trimetálicos CoMoWP-C_n en la HDS de DBT.

Los catalizadores trimetálicos se sintetizan por el método *in situ* durante el curso de la reacción, utilizando un reactor de lote (batch) Parr de alta presión, con 300 mL de capacidad. Para llevar a cabo la reacción, se colocan dentro de él 4.4 g de DBT (23.88 mmoles), 100 mL de *cis/trans*-decahidronaftaleno (decalina) y 100 mg de cada uno de los precursores trimetálicos: CoMoWP, CoMoWP-C12, CoMoWP-C14, CoMoWP-C16, CoMoWP-C18, produciendo los catalizadores trimetálicos CoMoWS, CoMoWS-C12, CoMoWS-C14, CoMoWS-C16, CoMoWS-C18, respectivamente; donde C_n es el número de carbonos del

precursor del cual derivan. El reactor se purga tres veces con H_2 para eliminar el aire residual, después se presuriza a 3.1 MPa (450 psi). Se empieza a calentar gradualmente hasta alcanzar la temperatura inicial de reacción de 350 °C, utilizando una agitación de 600 rpm. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 5 h. Una vez enfriado el reactor, los catalizadores obtenidos se recuperan por filtración, haciéndoles lavados con alcohol isopropílico. Finalmente se secan y se guardan en recipientes bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

3.8. Técnicas de caracterización de los materiales

3.8.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se determinan en un equipo Perkin Elmer Spectrum GX.

En un mortero de ágata se pulverizan la muestra y el bromuro de potasio (KBr, grado espectro) en una relación 1:10, muestra:KBr. Posteriormente la mezcla se coloca en un troquel y se presiona en una prensa mecánica aplicando 1000 ton aproximadamente de fuerza para formar una pastilla y por último se coloca en un portamuestra para ser caracterizada. La principal señal de interés en estos compuestos es la banda correspondiente al enlace Mo-S o W-S.

3.8.2 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

A fin de conocer los cromóforos presentes en las muestras, éstas se analizan en un espectrofotómetro Hach DR 5000, utilizando *N,N*-dimetilformamida como disolvente. Los

espectros electrónicos de las muestras se analizan en el intervalo de longitud de onda 190-600 nm.

3.8.3 Espectroscopia Raman.

Los espectros Raman se obtienen utilizando un espectrofotómetro MicroRaman marca Horiba Xplora. Para las mediciones es seleccionada una parte de la muestra haciéndole incidir un láser de 785 nm para CoMoWS-Cn, enfocando con una lente objetivo 10x. Para identificar las bandas vibracionales presentes en la muestra se realiza un barrido espectral en el intervalo 0-3200 cm^{-1} .

3.8.4 Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas de las muestras se obtienen con un difractómetro de polvos Phillips X Pert, equipado con un monocromador de grafito curvilíneo, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), operando a 43kV y 30 mA. Las fases de las muestras son identificadas utilizando la base de datos del International Centre for Diffraction Data.

3.8.5 Análisis elemental y morfología mediante microscopía electrónica de barrido

(SEM-EDX)

El microscopio electrónico de barrido es un Jeol JSM5800 LV. Se analizan distintas zonas de la muestra, a diferentes amplificaciones para reconocer sus características. La composición elemental de los precursores se determina por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX), usando un sistema eBX-ZAF acoplado al microscopio de SEM.

3.8.6 Análisis elemental y morfología por microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM)

El equipo es un microscopio Jeol JEM 2200FS operado a 200 kV. Las muestras son dispersadas ultrasónicamente en metanol y el sobrenadante es colocado sobre rejillas de cobre cubiertas de carbón. Todas las imágenes fueron registradas y evaluadas (incluyendo el análisis Fourier) con el software Digital Micrograph (Gatan).

3.8.7 Área superficial específica y distribución de tamaño de poro.

Las muestras son analizadas en un equipo Quantachrome AUTOSORB-1 por adsorción de N_2 a 77 K, usando un peso de muestra de 0.2-0.3 g. Previo al análisis, las muestras son desgasificadas con Ar a 473 K por 2 h. Para la determinación del área superficial específica se aplica el método BET, mientras que para la distribución de tamaño de poro el método es Barret-Joiner-Halenda (BJH).

3.8.8 Análisis térmico (TGA-DTA)

En el análisis térmico de los precursores se utiliza un equipo TA Q600 SDT en la modalidad DSC-TGA, trabajando con He como atmósfera inerte con un caudal de 100 mL/min. El tamaño de la muestra es alrededor de 2 mg. Se utiliza una rampa de 10 °C/min hasta 700 °C.

El fundamento de las técnicas mencionadas arriba se encuentra en el apéndice A.

3.8.10 Actividad catalítica en la HDS de DBT

La reacción de la HDS de DBT se sigue durante 5 h por cromatografía de gases. La primera hora se toma muestra cada 20 min y las siguientes 4 horas cada 30 min. Se expresa como % de conversión de DBT relativo al tiempo. En base en estos datos se calculan las constantes de velocidad de reacción k' para cada catalizador (ecuación 11), considerando que la HDS de DBT sigue una cinética de primer orden.

$$-\ln(1-X) = k't \quad (11)$$

donde: X = fracción de conversión

t = tiempo (min)

Aplicando regresión lineal al gráfico de $-\ln(1-X)$ con respecto al tiempo, se obtiene k' como el valor de la pendiente. La constante de velocidad específica k es determinada por la ecuación 12. La desviación estándar para las mediciones catalíticas es alrededor de 2.5%.

$$k = k'(n_{\text{DBT}}) \left(\frac{1}{60} \right) \left(\frac{1}{w_{\text{cat}}} \right) = \left[\frac{\text{mol}}{\text{g.s}} \right] \quad (12)$$

donde: n_{DBT} =cantidad de moles iniciales de DBT

w_{cat} =peso de catalizador recuperado (g)

3.8.11 Cromatografía de gases en la HDS de DBT.

Las muestras que se toman en el reactor se analizan en un cromatógrafo de gases Agilent 6890N, equipado con un detector de ionización de flama (FID, su sigla en inglés), 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 0.3 μm . El método de separación

cromatográfico de DBT y sus productos de HDS requiere un programa de temperatura que inicia en 100 °C, se incrementa 15 °C/min hasta una temperatura final de 250 °C, manteniéndose a esta temperatura 1 min. Se utiliza un flujo de N₂ de 3 mL/min y una relación de split 1:10.

3.8.12 Cromatografía de gases-espectroscopia 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-espectroscopia 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 µm y como detector un espectrómetro de masas serie 5973. El programa de temperaturas utilizado inicia en 35 °C, permaneciendo 2 min a esta temperatura e incrementándose 35 °C/min hasta 100 °C. Finalmente la temperatura se incrementa 12 °C/min hasta 320 °C y permanece a esta temperatura por 5 min. Se utiliza un flujo de gas transportador de 1 mL/min y no se usa split.

La identificación de cada componente se establece por comparación de los espectros de masas obtenidos experimentales con los del archivo de espectros de masas NIST98. El procedimiento de búsqueda en los archivos utiliza el algoritmo PBM (método basado en la 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 se puede tener confianza de que se ha confirmado

la identidad del compuesto desconocido por la semejanza del espectro de referencia con el espectro experimental.

3.8.13 Selectividad en la HDS de DBT.

La HDS de DBT genera dos principales productos: el bifenilo (BF) por la llamada ruta de desulfuración directa (DSD) y el ciclohexilbenceno (CHB) por la hidrogenación (HID). Como estas dos rutas son paralelas, la selectividad experimental puede ser aproximada por medio de la ecuación 13:

$$\text{SELECTIVIDAD} = \frac{\text{HID}}{\text{DSD}} = \frac{[\text{CHB}] + [\text{THDBT}]}{[\text{BF}]} \quad (13)$$

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

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Tiometalatos de alquiltrimetilamonio $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$ y $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$

4.1.1. Espectroscopia FTIR de los tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$

La Tabla III recopila los resultados de FTIR para los tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio, donde las vibraciones de estiramiento C-H alifáticos asimétrico y simétrico se encuentran a 2918 y 2843 cm^{-1} , respectivamente. Las bandas en el intervalo $1459\text{--}1467\text{ cm}^{-1}$ son asignadas a vibraciones de flexión C-H.

Para el grupo tetraédrico $(\text{MoS}_4)^{2-}$ de acuerdo a la literatura ^{42,43} se esperan cuatro bandas características $\nu_1(\text{A}_1)$, $\nu_2(\text{E})$, $\nu_3(\text{F}_2)$ y $\nu_4(\text{F}_2)$ de las cuales ν_3 y ν_4 son activos en el IR y las otras vibraciones son activas en Raman.⁴⁴ Las vibraciones de estiramiento Mo=S que se observan entre 463 y 467 cm^{-1} corresponden a vibraciones asimétricas ν_3 triplemente degeneradas. Se observa que los desplazamientos de las bandas de absorción en el IR para la serie de tiomolibdatos preparados en este trabajo, son similares a los reportados por Alonso et al.⁴⁵ La presencia de la cadena alifática no es determinante en el desplazamiento de las bandas de absorción en el IR, tal y como lo señalan algunos autores.

4.1.2. Espectroscopia FTIR de los tiotungstatos de alquiltrimetilamonio $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$

Análogamente, los tiotungstatos presentan bandas entre 2922 y 2843 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de estiramiento alifáticos C-H asimétricos y simétricos, respectivamente; mientras que la banda a 1467 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de flexión C-H. Por último, las

bandas observadas en el intervalo $450\text{-}453\text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a la vibración de estiramiento $\text{W}=\text{S}$ y tienden a disminuir al incrementarse la cadena alifática.

Las diferencias en número de onda entre las vibraciones de estiramientos de los enlaces $\text{Mo}=\text{S}$ y $\text{W}=\text{S}$, pueden atribuirse²⁵ a que el enlace $\text{Mo}=\text{S}$ es relativamente más fuerte que el $\text{W}=\text{S}$.

Tabla III. Resultados del análisis FTIR de los tiometalatos de alquiltrimetilamonio $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]\text{MS}_4$

Tiometalato de alquiltrimetilamonio	Estiramiento C-H alifático $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Flexión C-H $\delta\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Estiramiento $\text{Mo}=\text{S}$ $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$	2918, 2843	1463	463
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$	2910, 2843	1459	463
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$	2918, 2850	1463	463
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$	2910, 2843	1467	467
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$	2922, 2851	1467	453
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$	2918, 2843	1470	451
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$	2918, 2851	1467	450
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$	2918, 2851	1465	450

R= lauril(C_{12}), miristil(C_{14}), cetil(C_{16}) y estearil(C_{18})

M= Mo, W

4.1.3. Espectroscopia UV-Vis de $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$ y $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$

Las principales bandas de absorción corresponden a los grupos tetraédricos $(\text{MoS}_4)^{2-}$ y $(\text{WS}_4)^{2-}$. En los tiomolibdatos se presentan absorciones a longitudes de onda máxima promedios de 477, 323.5, 267, 246 nm (Tabla IV).

En los espectros electrónicos de los tiotungstatos se observan bandas de absorción máxima a 400, 283 y 249 nm. Estas bandas de absorción muestran desplazamientos a longitudes de onda menores que los tiomolibdatos. Para ambos casos, tiomolibdatos y tiotungstatos la cadena alifática no modifica la posición de sus bandas de absorción. Los resultados obtenidos son similares a los reportados previamente para otros tiometalatos de tetraalquilamonio.⁴⁶⁻⁴⁹

Tabla IV.

Resultados del análisis espectroscopia UV-Vis para los tiometalatos de alquiltrimetilamonio $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MS}_4$

Tiometalato de alquiltrimetilamonio	λ_{max} (nm)
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$	477.5, 323.5, 267.0, 247.0
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$	477.0, 323.5, 266.5, 248.5
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$	477.0, 323.5, 267.0, 244.0
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$	477.0, 323.5, 268.0, 246.0
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$	400.0, 283.0, 255.0
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$	400.0, 283.0, 251.0
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$	400.5, 283.5, 247.5
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$	400.5, 283.0, 244.0

R= lauril(C_{12}), miristil(C_{14}), cetil(C_{16}) y estearil(C_{18})
M= Mo, W

4.2 Análisis de los precursores trimetálicos de CoMoWP-Cn.

4.2.1 Espectroscopia UV-Vis

En los espectros de UV-Vis correspondientes a los precursores CoMoWP-Cn, se observa una absorción máxima (Tabla V) común alrededor de 268 nm. Algunos autores⁵⁰ señalan que esta banda de absorción corresponde a transiciones de transferencia de carga ligando-metal en sitios de metales de transición aislados, como en el caso del tungsteno con coordinación tetraédrica en el anión $(\text{WO}_4)^{2-}$.

Tabla V. Resultados del análisis espectroscopia UV-Vis de los precursores CoMoWP-Cn

CoMoWP-Cn	λ_{max} (nm)
CoMoWP	272.0
CoMoWP-C12	267.5
CoMoWP-C14	266.0
CoMoWP-C16	267.0
CoMoWP-C18	267.0

4.2.2. Análisis termogravimétrico

Con la finalidad de explicar los resultados experimentales observados en la termogravimetría de los precursores trimetálicos preparados en esta investigación, se proponen patrones de descomposición térmica de las estructuras químicas que intervienen.

La descomposición ocurre principalmente entre los enlaces azufre-nitrógeno y nitrógeno-carbono.

4.2.2.1 Termogravimetría de $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$ [tiomolibdato tiotungstato cobaltato (II) de diamonio, CoMoWP]

El termograma correspondiente a CoMoWP se presenta en la Fig 8, se toma en cuenta la temperatura de reacción de HDS (350 °C) para interpretar los resultados que se analizan en la Tabla VI. Se observa a 100 °C una pérdida en peso del 9.4%, la cual se asocia a humedad presente en la muestra. En el intervalo 100-350 °C es eliminado el 22.9% en peso (20.9% teórico) atribuible a los productos de descomposición propuestos en la ecuación 14. La estequiometría del producto remanente a 350 °C es CoMoWS_5 . De acuerdo a estos resultados, se sugiere que durante la reacción (activación *in situ*) existe la pérdida constante de azufre del precursor catalítico.



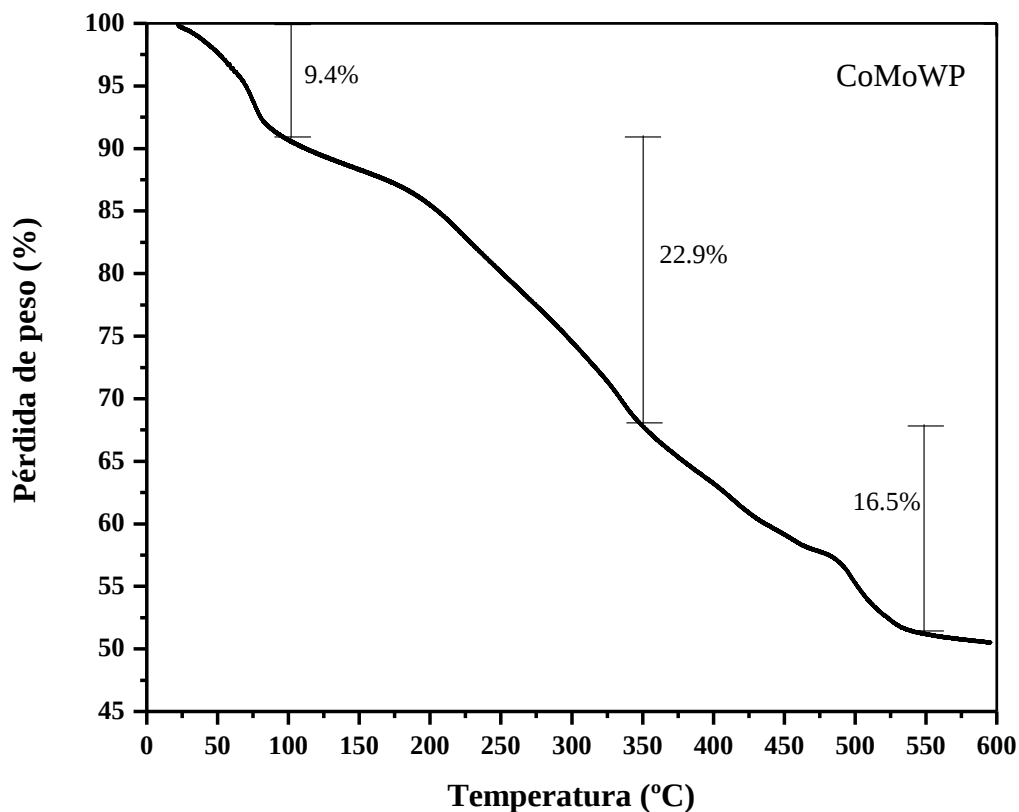


Fig. 8. Termograma de TGA para CoMoWP

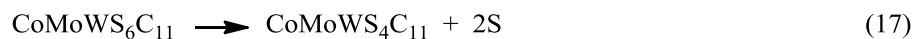
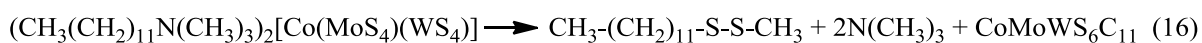
En el intervalo 350-550 °C ocurre una pérdida del 16.5% en peso (15.2% en peso teórico) asignable a tres átomos de azufre como se representa en la ecuación 15. El compuesto remanente a los 550 °C, presenta una estequiometría CoMoWS₂ con 51.2% en peso experimental aprox (63.8% teórico). Es importante notar que al sumar el % en peso de la pérdida de agua (9.4%) al % en peso remanente (51.2% experimental), el residuo experimental sería de 60.6% similar al teórico de 63.8%, ya que el agua no es parte de la estructura del precursor.

Tabla VI.Análisis termogravimétrico de $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$

	$(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$
T_{-1} (°C)	100
%p exp	9%
$T_1 - T_2$	100-350
%p (exp)	23 %
%p (teórico)	21%
Se asume la pérdida	$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{S}$
$T_3 - T_4$	350-550
% peso (exp)	16.5%
% peso (teórico)	15.2
Se asume la pérdida	3S
% peso (Residuo exp)	51.2
% peso (Residuo teórico)	63.8
Residuo propuesto	CoMoWS_2

4.2.2.2 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$ (tiomolibdato tiotungstato cobaltato (II) de bis dodeciltrimetilamonio, CoMoWP-C12)

El termograma del precursor CoMoWP-C12 se presenta en la Fig. 9 y se analiza en la Tabla VII. Se observa a 100 °C una pérdida del 4% en peso atribuible a la humedad contenida en la muestra. En el intervalo 100-350 °C se contempla la pérdida del 32.5% en peso experimental (34.8% teórico) correspondiente a la eliminación de un mol de disulfuro de dodecil-metilo y dos moles de trimetilamina por cada mol de precursor (ecuación 16), mientras que a 350 °C el producto remanente presenta una estequiometría de $\text{CoMoWS}_6\text{C}_{11}$.



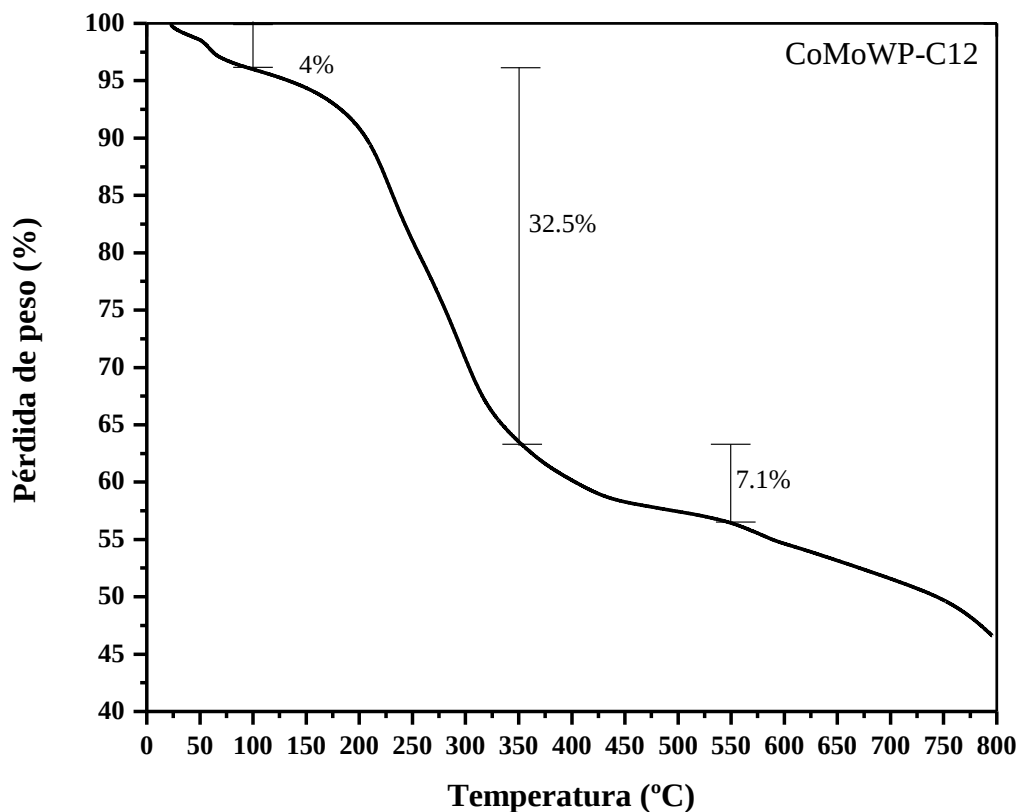


Fig. 9. Termograma de TGA para CoMoWP-C12

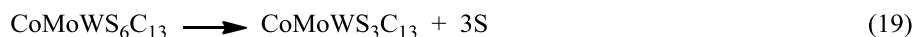
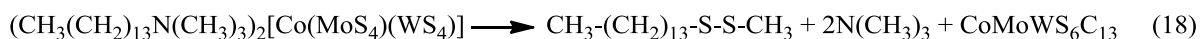
De acuerdo a la ecuación 17, en el intervalo 350-550 °C se pierde el 7.1% en peso experimental (6% teórico) atribuible a la pérdida de dos átomos de azufre con respecto a la composición a 350 °C. El compuesto remanente a los 550 °C, presenta una estequiometría $\text{CoMoWS}_4\text{C}_{11}$ con el 56.4% en peso experimental aprox. (56.9% en peso teórico).

Tabla VII.Análisis termogravimétrico de $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$

	$(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11} \text{N}(\text{CH}_3)_3)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$
T_{-1} (°C)	100
%p exp	4%
$T_1 - T_2$	100-350
%p (exp)	32.5 %
%p (teórico)	34.8%
Se asume la pérdida	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3 + 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$
$T_3 - T_4$	350-550
% peso (exp)	7.1%
% peso (teórico)	6%
Se asume la pérdida	2S
% peso (Residuo exp)	56.4%
% peso (Residuo teórico)	56.9%
Residuo propuesto	$\text{CoMoWS}_4\text{C}_{11}$

4.2.2.3 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$ (tiomolibdato tiotungstato cobaltato (II) de bis tetradeciltrimetilamonio, CoMoWP-C14)

El termograma del precursor CoMoWP-C14 es presentado en la Fig. 10 y su análisis resumido en la Tabla VIII. A 100 °C se observa la pérdida del 6.6% en peso assignable a humedad. En el intervalo 100-350 °C es eliminado el 31.3% en peso experimental (35.6% teórico) en donde se sugiere la pérdida de un mol de disulfuro de tetradecilmetilo y dos moles de trimetilamina por cada mol de precursor (ecuación 18). A 350 °C el producto remanente presenta una estequiometria de $\text{CoMoWS}_6\text{C}_{13}$.



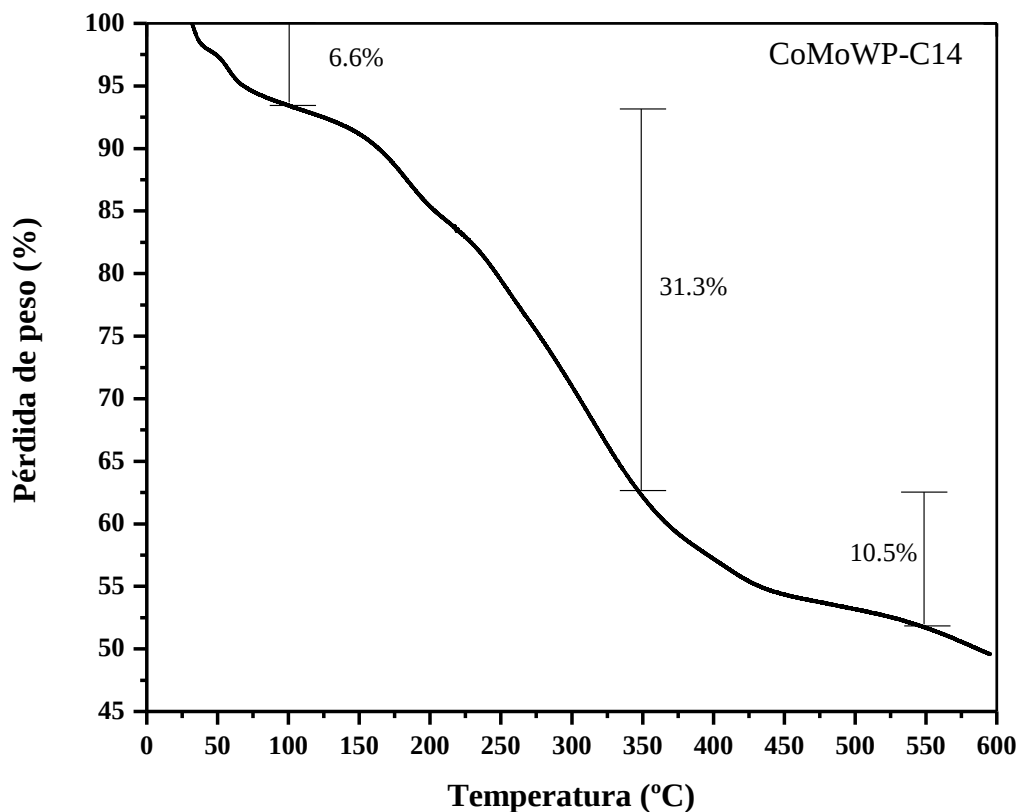


Fig. 10. Termograma de TGA para CoMoWP-C14

En el intervalo 350-550 °C se pierde el 10.5% en peso experimental (8.7% teórico) asignable a la pérdida de tres átomos de azufre con respecto a la composición a 350 °C (ecuación 19). La estequiometría del producto remanente a 550 °C es $\text{CoMoWS}_3\text{C}_{13}$ con el 51.6% en peso experimental aprox (53.3% teórico).

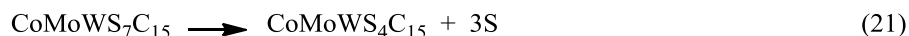
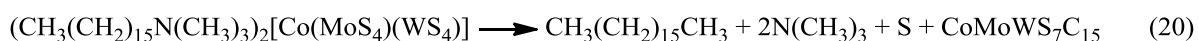
Tabla VIII.

Análisis termogravimétrico de $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$

	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$
T ₋₁ (°C)	100
%p exp	6.6%
T ₁ -T ₂	100-350
%p (exp)	31.3 %
%p (teórico)	35.6%
Se asume la pérdida	$\text{CH}_3 -(\text{CH}_2)_{13}\text{-S-S-CH}_3 + 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$
T ₃ -T ₄	350-550
% peso (exp)	10.5%
% peso (teórico)	8.7%
Se asume la pérdida	3S
% peso (Residuo exp)	51.6%
% peso (Residuo teórico)	53.3%
Residuo propuesto	$\text{CoMoWS}_3\text{C}_{13}$

4.2.2.4 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$ (tiomolibdato tiotungstato cobaltato (II) de bis hexadeciltrimetilamonio, CoMoWP-C16)

El termograma del precursor CoMoWP-C16 se presenta en la Fig. 11 y su análisis en la Tabla IX. A 100 °C se observa la pérdida del 2.6% en peso atribuible a la humedad presente en la muestra. En el intervalo 100-350 °C se pierde el 34% en peso experimental (33.5% teórico), en el cual se sugiere la pérdida de un mol de heptadecano, dos moles de trimetilamina y un mol de azufre por cada mol de precursor (ecuación 20). A 350 °C el producto remanente presenta la estequiometría de $\text{CoMoWS}_7\text{C}_{15}$.



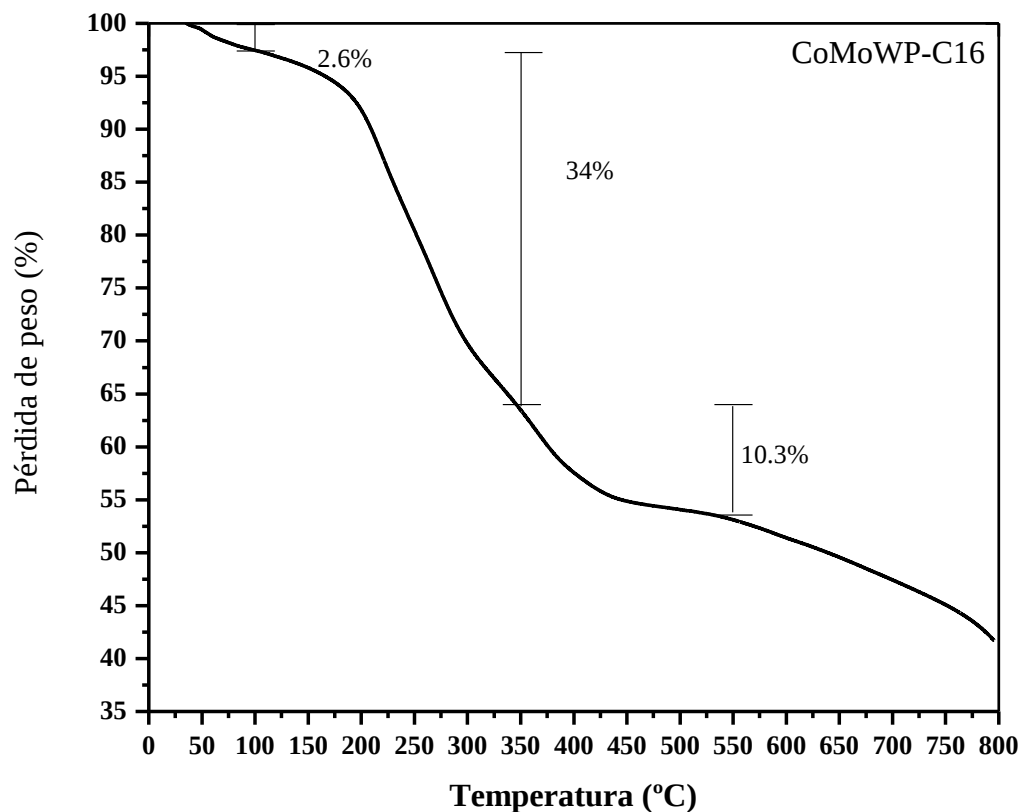


Fig. 11. Termograma de TGA para CoMoWP-C16

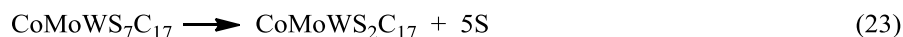
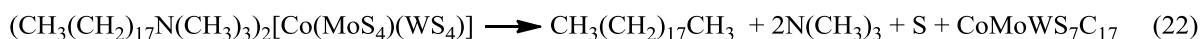
En el intervalo 350-550 °C es eliminado el 10.3% en peso experimental aprox (8.1% teórico) atribuible a la pérdida de tres átomos de azufre con respecto a la estequiometria del compuesto a 350 °C (ecuación 21). La estequiometria del producto remanente a 550 °C es CoMoWS₄C₁₅ con el 53.1% en peso experimental aprox. (55.6% teórico).

Tabla IX.Análisis termogravimétrico de $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$

	$(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15} \text{N}(\text{CH}_3)_3)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$
T_{-1} (°C)	100
%p exp	2.6%
$T_1 - T_2$	100-350
%p (exp)	34 %
%p (teo)	33.5%
Se asume la pérdida	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3 + 2\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{S}$
$T_3 - T_4$	350-550
% peso (exp)	10.3%
% peso (teórico)	8.1%
Se asume la pérdida	3S
% peso (Residuo exp)	53.1%
% peso (Residuo teórico)	55.6%
Residuo propuesto	$\text{CoMoWS}_4\text{C}_{15}$

4.2.2.5 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$ (tiomolibdato tiotungstato cobaltato (II) de bis octadeciltrimetilamonio, CoMoWP-C18]

El termograma del precursor CoMoWP-C18 se muestra en Fig. 12 y su análisis en la Tabla X. Se observa a ~ 100 °C la pérdida del 5.3% en peso correspondiente a humedad presente en la muestra. En el intervalo 100-350 °C se pierde el 28.7% en peso experimental (34.3% teórico) atribuible a la pérdida de un mol de nonadecano, dos moles de trimetilamina y un mol de azufre por cada mol de precursor (ecuación 22). El producto remanente a 350 °C presenta una estequiometría de $\text{CoMoWS}_7\text{C}_{17}$.



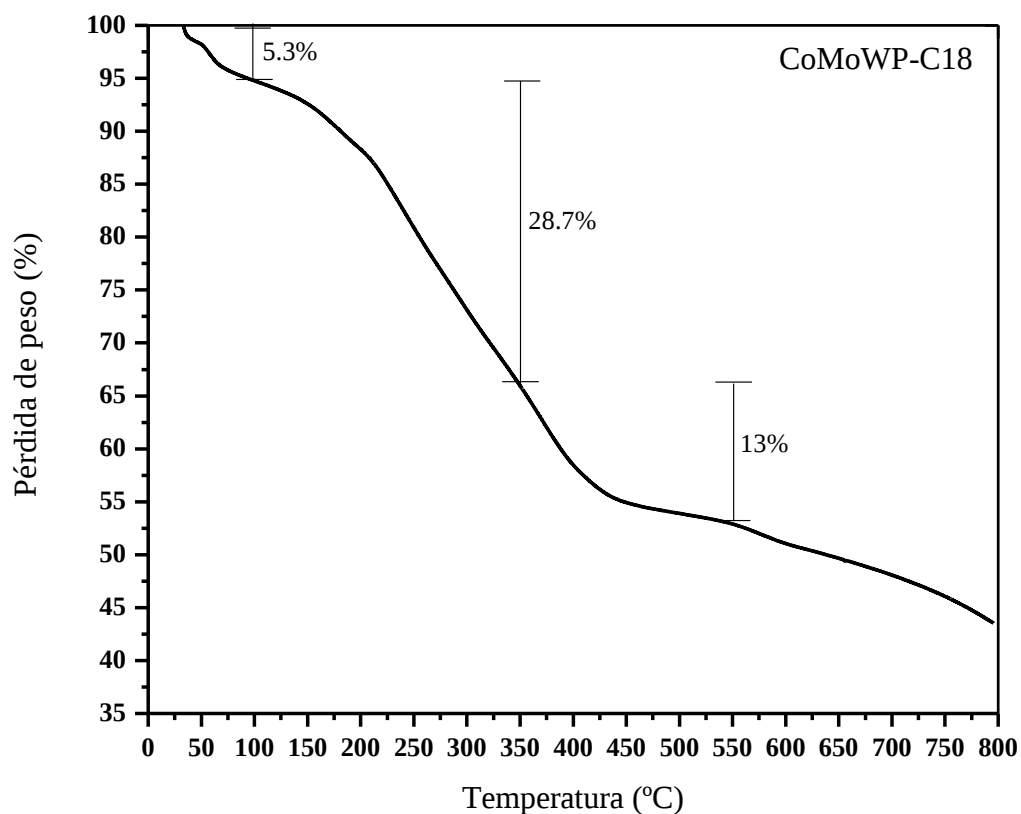


Fig. 12. Termograma de TGA para CoMoWP-C18

En el intervalo 350-550 °C se tiene la pérdida del 13% en peso experimental (~13% teórico) asignable a la pérdida de cinco átomos de azufre con respecto a la composición a 350 °C (ecuación 23). La estequiometría propuesta para el producto remanente a 550 °C es $\text{CoMoWS}_2\text{C}_{17}$ con 53% en peso experimental aprox (49.7% teórico).

Tabla X.Análisis termogravimétrico de $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$

	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$
T ₁ (°C)	100
%p exp	5.3%
T ₁ -T ₂	100-350
%p (exp)	28.7 %
%p (teo)	34.3%
Se asume la pérdida	$\text{CH}_3 -(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3 + 2\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{S}$
T ₃ -T ₄	350-550
% peso (exp)	13%
% peso (teórico)	13%
Se asume la pérdida	5S
% peso (Residuo exp)	53%
% peso (Residuo teórico)	49.7%
Residuo propuesto	$\text{CoMoWS}_2\text{C}_{17}$

4.2.3. Análisis elemental

La composición elemental y las relaciones atómicas se determinan por espectroscopia de energía dispersiva (EDS), reportándose en la Tabla XI. Las relaciones atómicas $R = \text{Co}/[\text{Co}+\text{Mo}+\text{W}]$ varían de 0.3 a 0.4, son ligeramente más altas que los valores esperados ($R=0.3$, excepto para CoMoWP) y similares a los reportados por Huirache et al²⁹. Las relaciones atómicas C/Mo se encuentran en el intervalo 18.4-31.1, mientras que las relaciones C/W se observan en el intervalo 17.8-30.2. Si bien todos los precursores presentan cantidades apreciables de carbono, su contenido de carbono es menor al esperado en función de la estequiometría 1:1:1 de las sales metálicas empleadas. Como se apunta en la Sección de Antecedentes, los sulfuros de metales de transición mono-, bi- y trimetálicos que contienen carbono presentan mayor actividad respecto al catalizador análogo sin carbono,

aspecto importante que se considera en la Sección 4.3.6. Los valores de S/Mo varían de 5.2 a 9.4 y para S/W se encuentran entre 6.4 y 10.2.

Tabla XI. Análisis elemental por EDS-SEM para los precursores CoMoWP-Cn

CoMoWP-Cn	S/Mo	S/W	C/Mo	C/W	Co/[Co+Mo+W]	Composición
CoMoWP [*]	5.2	10.2	-	-	0.3	Co _{0.5} MoW _{0.5} S _{5.2}
CoMoWP-C12	7.1	7.5	18.4	19.6	0.4	CoMoW _{0.9} S _{7.1} C _{18.4}
CoMoWP-C14	8.2	8.7	21.7	22.9	0.4	CoMoW _{0.9} S _{8.2} C ₂₂
CoMoWP-C16	9.4	9.1	31.1	30.2	0.4	Co _{1.3} MoWS _{9.4} C _{31.1}
CoMoWP-C18	7.8	6.4	21.7	17.8	0.4	Co _{1.4} MoW _{1.2} S ₈ C _{21.7}

^{*}) Determinado por HRTEM

4.3. Caracterización de los catalizadores CoMoWS-Cn

4.3.1. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los catalizadores CoMoWS-Cn se muestran en la Fig 13. Los espectros tienen tres bandas en común, con máximos en 421, 531 y 1415 cm⁻¹. Las dos primeras bandas corresponden a transiciones vibracionales⁵¹ Mo(W)-S, mientras que la última banda es asignada a la transición vibracional carbón-carbon amorfo⁵². La presencia de carbon en el catalizador CoMoWS podría derivarse del solvente, como se ha propuesto para sistemas similares⁵³ mientras en los catalizadores CoMoWS-C12, CoMoWS-C14, CoMoWS-C16 y CoMoWS-C18, el carbón principalmente puede derivarse de las cadenas alifáticas del correspondiente precursor.

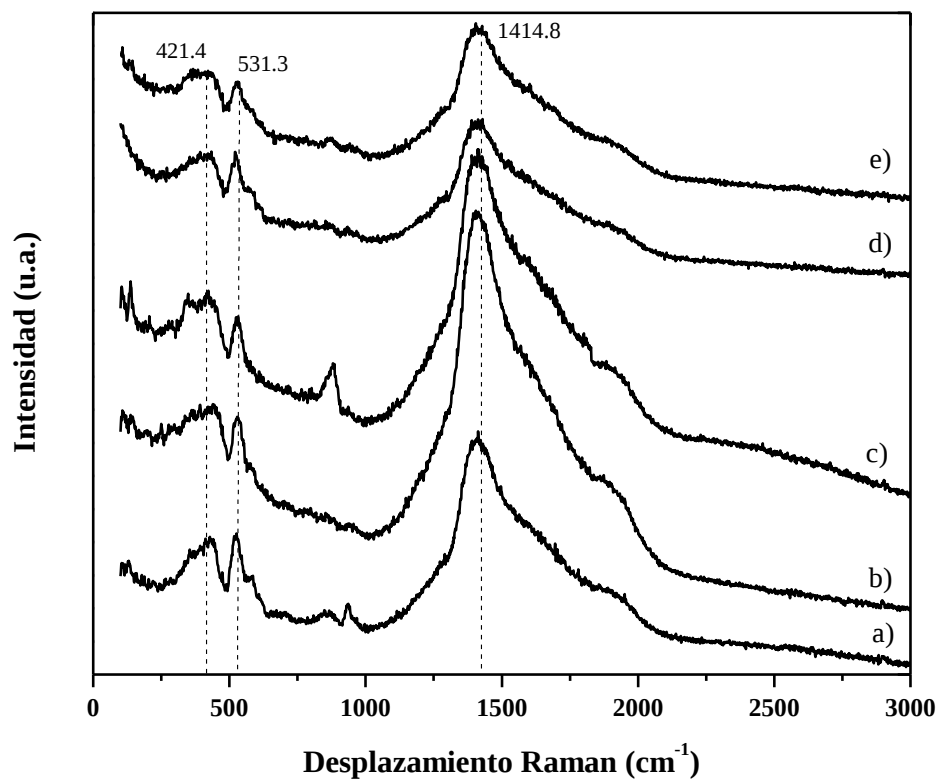


Fig.13. Espectros Raman de los catalizadores trimetálicos: a) CoMoWS
b) CoMoWS-C12, c) CoMoWS-C14, d) CoMoWS-C16,
e) CoMoWS-C18

4.3.2. Análisis elemental y morfología por HRTEM de los catalizadores trimetálicos CoMoWS-Cn

El análisis elemental para la serie de catalizadores trimetálicos se presenta en la tabla XII. Todos los catalizadores muestran relaciones atómicas Co:Mo:W que difieren de la estequiometría nominal 1:1:1, con una relación S/Mo entre 3.5 y 5.7. Se detectan considerables cantidades de carbono en todos los catalizadores ($3.7 \leq C/Mo \leq 11.3$), excepto

para CoMoWS, que son mayores a las reportados en un estudio previo sobre catalizadores trimetálicos³². Su presencia puede ser debida mayormente a la descomposición de las cadenas hidrocarbonadas en los precursores de tetraalquilamonio, por ser de cadenas alifáticas más largas que las de los tetraalquilamonios precursores reportados en otros trabajos^{32,33,48,54}. Además podría formarse la fase “sulfocarburo” en donde los átomos de azufre son reemplazados por átomos de carbono como lo observado en estudios previos⁵⁵. No se observa una relación directa en el aumento del contenido de carbono de los catalizadores de la serie CoMoW, con el aumento del tamaño de las cadenas alifáticas.

No se observa una relación directa en el aumento del contenido de carbono de los catalizadores de la serie CoMoW, con el aumento del tamaño de las cadenas alifáticas. Lo cual implica que la composición del precursor no se ajusta a la esperada a partir de las composiciones de las sales metálicas empleadas en su síntesis.

Tabla XII.

Análisis elemental por HRTEM para los catalizadores trimetálicos CoMoWS-Cn

CoMoWS-Cn	S/Mo	S/W	C/Mo	C/W	Co/[Co+Mo+W]	Composición
CoMoWS	3.5	4	-	-	0.3	Co _{0.9} MoW _{0.9} S _{3.5}
CoMoWS-C12	5.7	3.7	11.3	7.4	0.3	Co _{0.8} MoW _{1.5} S _{5.7} C _{11.3}
CoMoWS-C14	4.2	3.1	3.7	2.7	0.2	Co _{0.9} MoW _{1.4} S _{4.2} C _{3.7}
CoMoWS-C16	5	3.7	5	3.8	0.3	Co _{0.9} MoW _{1.3} S ₅ C ₅
CoMoWS-C18	3.7	4	8.5	9	0.3	Co _{0.8} MoW _{0.9} S _{3.7} C _{8.4}

Las micrografías STEM de campo claro de los catalizadores (Fig. 14) muestran claramente nanopartículas en forma esférica (<100 nm, de acuerdo a la clasificación de la IUPAQ), formando agregados con un tamaño promedio de partícula (TPP) entre 53 y 100 nm, determinado utilizando el programa Gatan Digital Micrograph (ver Tabla XIII).

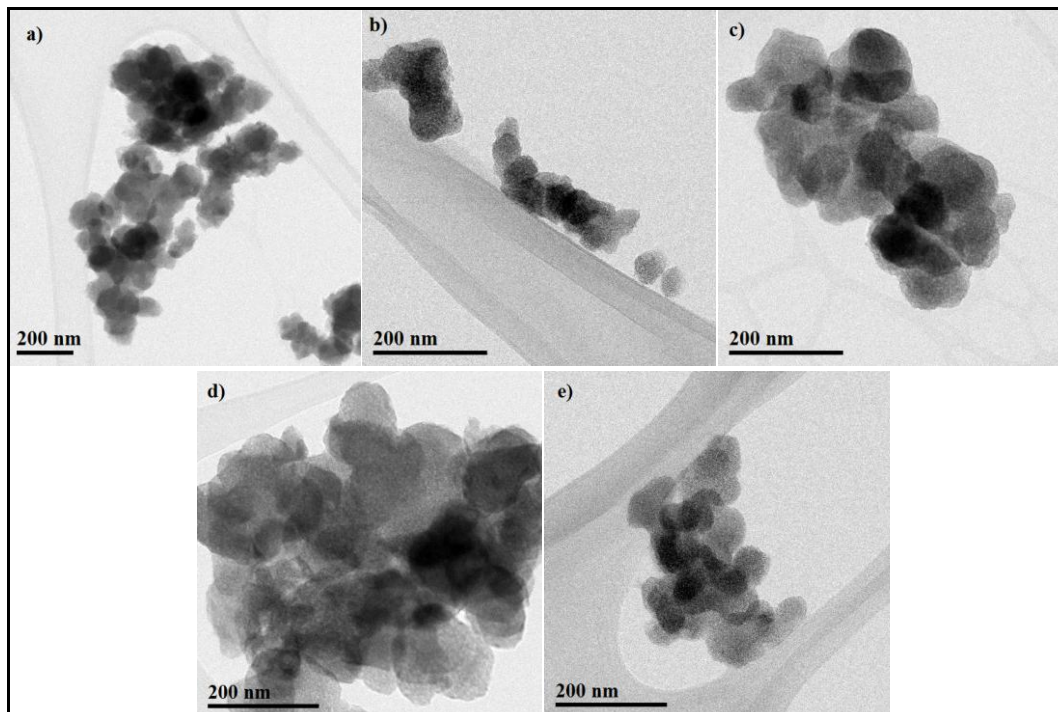


Fig. 14. Micrografías STEM de las partículas constituyentes de los nanocatalizadores:
a) CoMoWS, b) CoMoWS-C12, c) CoMoWS-C14, d) CoMoWS-C16,
e) CoMoWS-C18

Tabla XIII.

Tamaño promedio de partícula de
los catalizadores CoMoWS-Cn

CoMoWS-Cn	TPP (nm)	σ
CoMoWS	101	17
CoMoWS-C12	66	17
CoMoWS-C14	70	11
CoMoWS-C16	84	15
CoMoWS-C18	53	9

σ) desviación estándar

Las micrografías de TEM para los catalizadores trimetálicos CoMoWS-Cn son presentadas en la Fig. 15 y son similares a las reportadas⁵⁶ para un catalizador NiMoW no soportado *ex situ* mostrando franjas altamente desordenadas consistentes de pocas capas, como también se observan en estructuras de MoS₂/WS₂ escasamente cristalinas^{54,57}. Se reconocen algunas curvaturas en las capas, lo cual es característico debido al contenido de carbón estructural de los catalizadores⁵⁸.

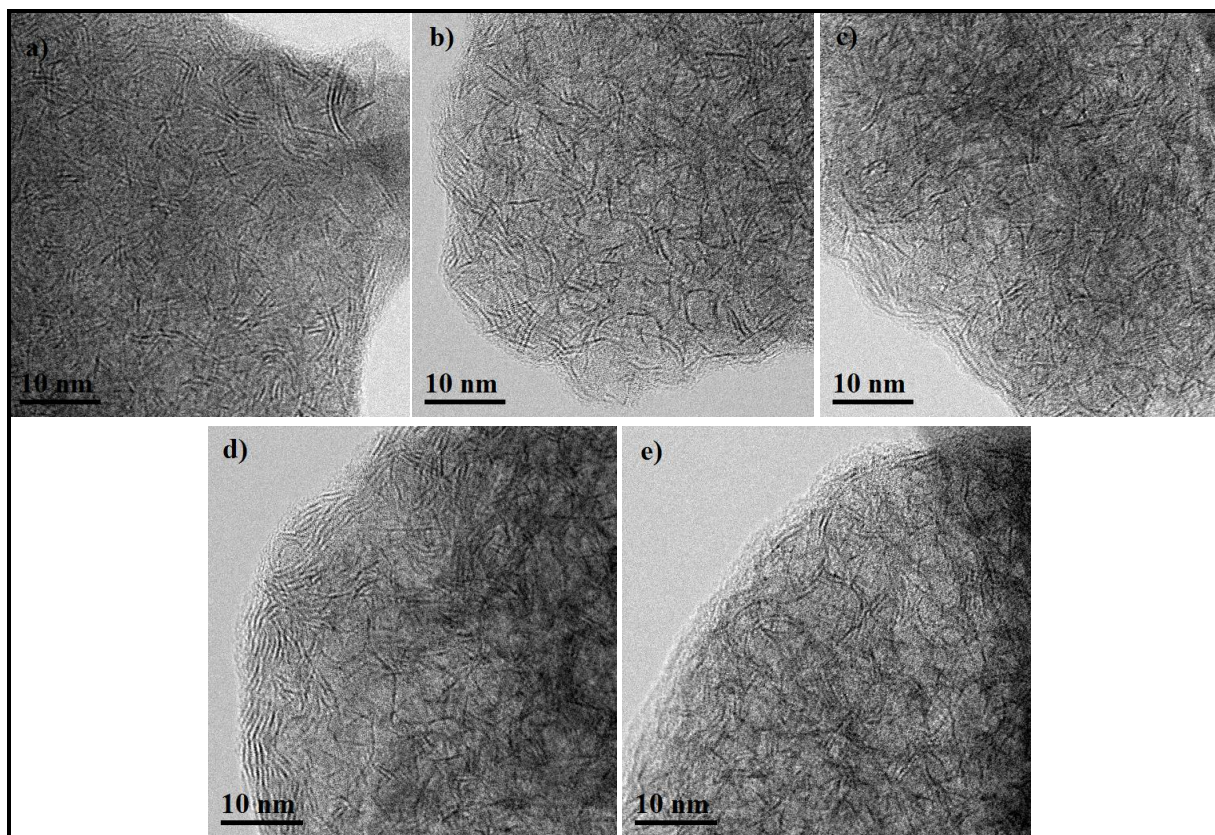


Fig. 15. Micrografías TEM de los catalizadores: a) CoMoWS, b) CoMoWS-C12, c) CoMoWS-C14, d) CoMoWS-C16, e) CoMoWS-C18

4.3.3. Fisisorción de nitrógeno.

En la Tabla XIV se presentan las mediciones de área superficial, diámetro de poro y volumen de poro para los catalizadores trimetálicos CoMoWS-Cn. Las áreas superficiales se encuentran en el intervalo de 11.9 - 340.3 m²/g más grandes que 11-52 m²/g reportadas por Huirache³² et al, en donde generan los catalizadores no soportados *ex situ* [Ni(Co)-Mo-W] derivados de la descomposición de tiometalatos de tetraalquilamonio [(R₄N)₄MoWS₈, donde R=H, metil y propil].

De acuerdo a la Tabla XIV, el volumen de poro total promedio se encuentra alrededor de 0.050 cm³/g. Ni las áreas superficiales ni el volumen de poro total de los materiales obtenidos correlacionan con el tamaño de la cadena alquílica del precursor. Los diámetros de poro promedio están en el rango 24-34 Å.

Tabla XIV. Área superficial, diámetro de poro y volumen de poro total de los catalizadores CoMoWS-Cn

CoMoWS-Cn	Área superficial (BET) m ² /g	Diámetro de poro (Å)	Vol. de poro total (cm ³ /g)
CoMoWS	11.9	24.1	0.037
CoMoWS-C12	212.9	34	0.053
CoMoWS-C14	73.4	33.9	0.052
CoMoWS-C16	340.3	34.2	0.053
CoMoWS-C18	276.6	30.3	0.047

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los catalizadores trimetálicos se presentan en la Fig. 16. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, todas las isothermas presentan un comportamiento similar a la isoterma tipo IV con su ciclo de histéresis, la cual está asociada a la condensación capilar de materiales mesoporosos y a una adsorción limitada a valores altos de presión relativa (p/p^0). La parte inicial de la isoterma tipo IV es atribuida a la adsorción monocapa-multicapa ya que sigue el mismo comportamiento de la isoterma tipo II que se obtiene con un adsorbente no poroso o macroporoso⁵⁹.

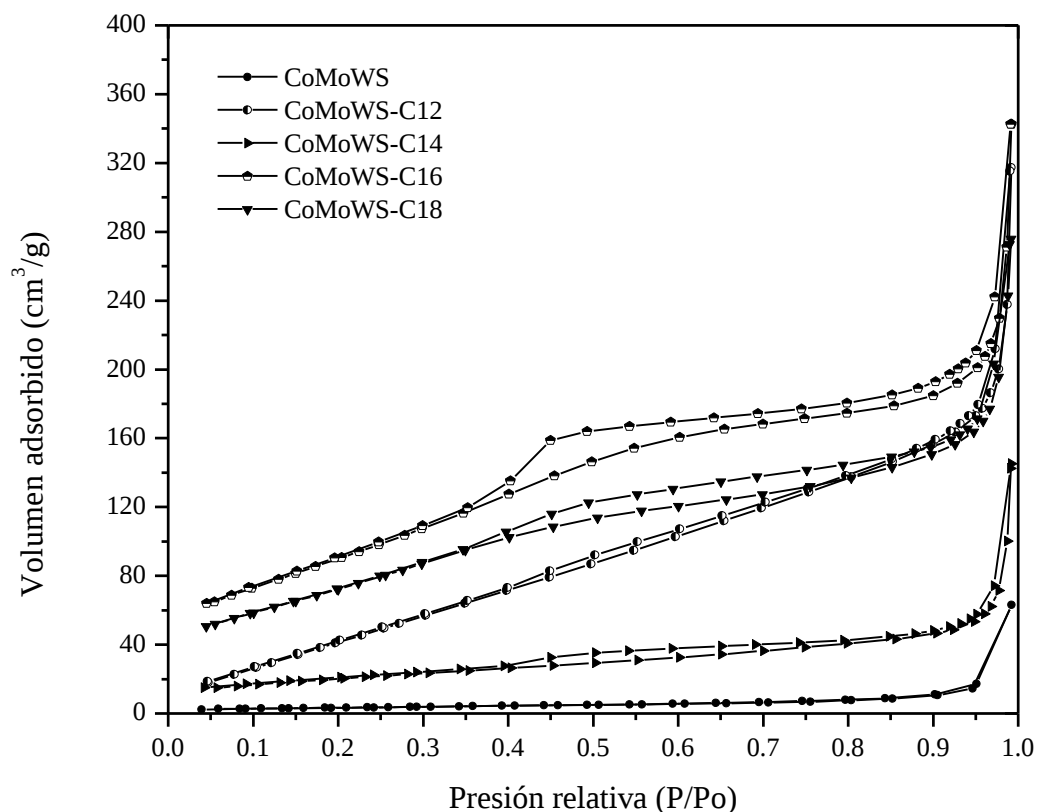


Fig. 16. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los catalizadores trimetálicos CoMoWS-Cn

El material CoMoWS, presenta una apertura de histéresis muy estrecha, por lo que contribuye escasamente a la porosidad del material, consistente con el resultado de menor valor de área superficial (Tabla XIV) el cual es el más bajo en la serie. El catalizador CoMoWS-C12 también presenta un comportamiento de un sistema escasamente desarrollado, aunque menos acentuado que en el caso del CoMoWS, por lo que es coherente con la presencia de menor cantidad de carbono. Los catalizadores CoMoWS-C14, CoMoWS-C16 y CoMoWS-C18 presentan un sistema poroso mejor desarrollado, atribuido al contenido del carbono del precursor.

En los catalizadores CoMoWS, CoMoWS-C12, CoMoWS-C14 y CoMoWS-C18 son observadas curvas de histéresis que pueden ser identificadas como tipo H3 (IUPAC) características de poros en forma de ranura o espacios formados por partículas en forma de placas. El material trimetálico CoMoWS-C16 exhibe una curva de histéresis tipo H2 (IUPAC) asociada a poros denominados “botella de tintero”, formados de un poro cilíndrico cerrado en uno de sus extremos y abierto en el otro con un abertura estrecha.

La Fig. 17 muestra la distribución de tamaño de poro generada a partir de la curva de desorción utilizando el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH). Con la excepción de CoMoWS, el cual es escasamente poroso, todos los catalizadores son principalmente mesoporosos en el intervalo de 14-42 Å. Especialmente la curva de distribución del catalizador CoMoWS-C16 muestra una fuerte desorción en el intervalo de 30-40 Å.

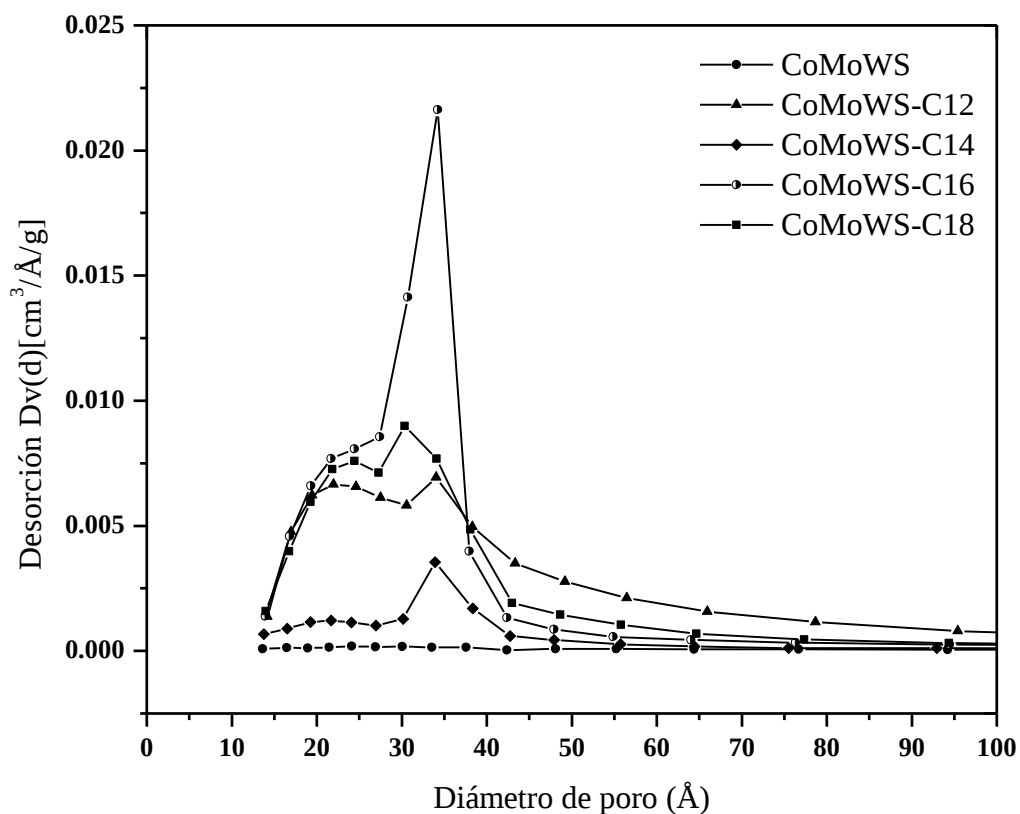


Fig. 17. Distribución de tamaño de poro (BJH) de los catalizadores CoMoWS-Cn

4.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La morfología de los catalizadores trimetálicos CoMoWS-Cn son presentados en la Fig. 18. En general se observan materiales porosos en forma de partículas irregulares aglomeradas y con pequeñas cavidades, posiblemente producto de la descomposición de los grupos alquilo de los precursores durante la HDS de DBT, como lo discutido por Huirache²⁹ et al.

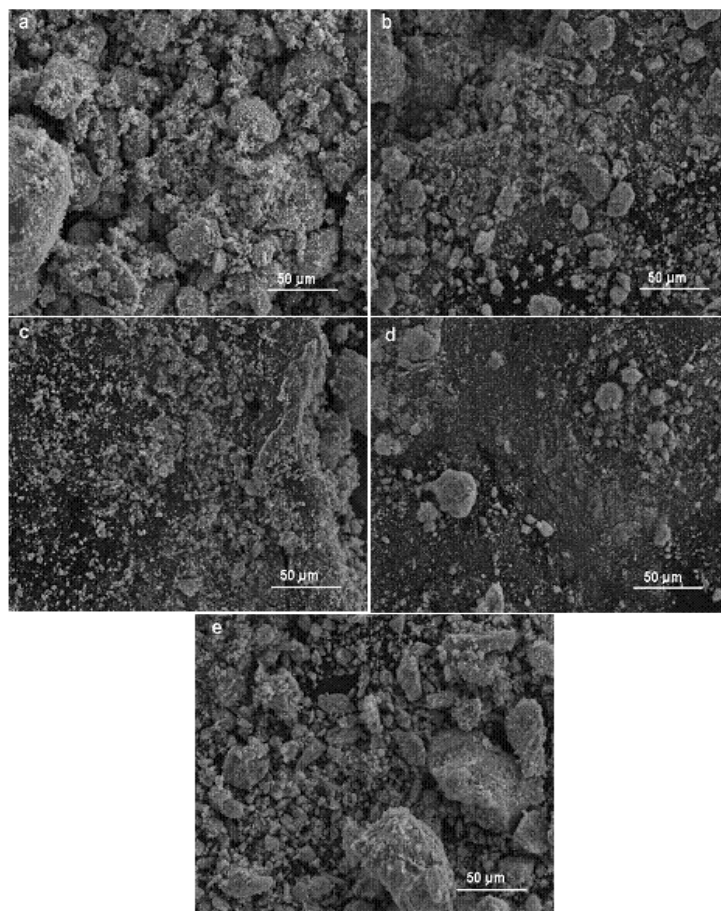


Fig. 18. Micrografías de SEM para los catalizadores trimetálicos CoMoWS-Cn:

- a) CoMoWS, b) CoMoWS-C12, c) CoMoWS-C14, d) CoMoWS-C16
- e) CoMoWS-C18.

4.3.5. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X para la serie de catalizadores trimetálicos CoMoWS-Cn se presentan en la Fig. 19. Para el catalizador CoMoWS producido a partir de un precursor sin cadena alifática se observa un perfil de bandas anchas con valores de 2θ

ubicados en 12.94° (002), 33.79° (101) y 58.67° (110). El patrón es muy similar a las fases hexagonales de $\text{MoS}_2\text{-2H}$ y $\text{WS}_2\text{-2H}$ (JCPDS-ICDD 37-1492, 8-0237). Los perfiles de bandas anchas son característicos de materiales escasamente cristalinos, como es el caso del sulfuro de molibdeno obtenido a partir de la descomposición de tiosales⁶⁰. La baja intensidad de la reflexión (002) implica un apilamiento modesto de capas en la dirección *c* de las partículas del catalizador. Además se observan bandas estrechas en 29.89° (311) y 52.13° (440) que se asocian a la fase cristalina de sulfuro de cobalto Co_9S_8 (JCPDS-ICDD 2-1459).

En los perfiles de difracción para los catalizadores CoMoWS-C12, CoMoWS-C14, CoMoWS-C16 y CoMoWS-C18 producidos a partir de precursores que contienen cadenas alquílicas de 12, 14, 16 y 18 carbonos respectivamente, no se observa la reflexión (002) sugiriendo que son materiales altamente dispersos o exfoliados^{61,62}. La dispersión se atribuye a la presencia de carbono en estos catalizadores, que se deriva de la descomposición de las cadenas alifáticas en los precursores y del disolvente (decalina). De manera análoga, se ha reportado que el carbono contribuye a la dispersión en otros sistemas, desde MoS_2 y WS_2 ^{58,63} hasta sulfuros trimetálicos no soportados⁶⁴, donde la reflexión (002) es de baja intensidad.

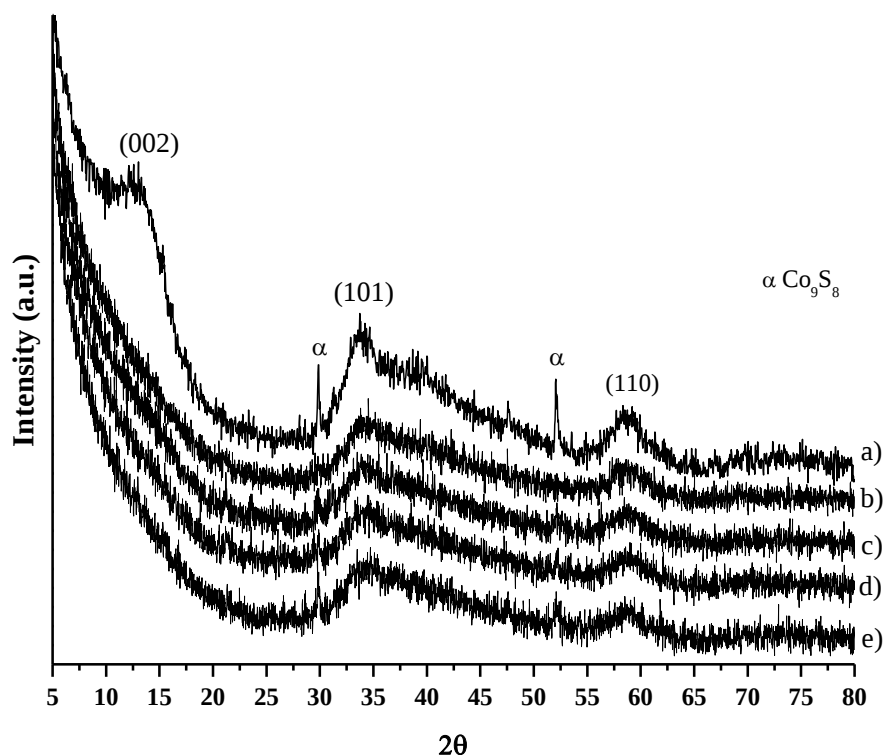


Fig. 19. Patrones de XRD de los catalizadores trimetálicos CoMoWS-Cn:

a) CoMoWS, b) CoMoWS-C12, c) CoMoWS-C14,
d) CoMoWS-C16 y e) CoMoWS-C18

Excepto para el catalizador CoMoWS, los demás catalizadores en la serie presentan un par de señales anchas de muy baja intensidad, a alrededor de $2\theta = 34^\circ$ y 58° , correspondiendo a las reflexiones (101) y (110) de MoS_2 y WS_2 , las cuales están asociadas con materiales de muy baja cristalinidad. Contrario a lo reportado en estudios previos^{65,66} en donde en sistemas binarios exhiben patrones de difracción de sulfuro de cobalto bien definidos, sólo se observan señales débiles para la fase Co_9S_8 .

4.3.6. Actividad catalítica y selectividad para los catalizadores trimetálicos CoMoWS-Cn.

Los resultados de las mediciones de actividad catalítica para los catalizadores trimetálicos CoMoWS, CoMoWS-C12, CoMoWS-C14, CoMoWS-C16 y CoMoWS-C18 se presentan en la Tabla XV. En el análisis de los datos cinéticos utilizando el método de integración, se encuentra que la reacción de HDS de DBT sigue un modelo de primer orden durante las primeras cinco horas de reacción.

Tabla XV. Análisis cromatográfico* de los productos de reacción en la HDS de DBT, selectividad y constantes de velocidad específica para los catalizadores CoMoWS-Cn.

Catalizador	CHCPM (%)	DCH (%)	CHB (%)	BF (%)	THDBT (%)	DBT (%)	Conversión DBT (%)	$\frac{[HID]}{[DSD]}$	$k \times 10^7$ (mol/g.s)
CoMoWS	1.2	0.6	10.8	22.8	4.8	59.8	40.2	0.7	164
CoMoWS-C12	1.3	0.6	8.1	28.2	4.8	57.0	43.0	0.5	172
CoMoWS-C14	1.5	4.1	16.0	51.3	2.0	25.1	74.9	0.4	421
CoMoWS-C16	1.7	1.2	17.5	44.4	2.4	32.7	67.3	0.4	377
CoMoWS-C18	1.9	1.0	14.1	43.4	2.8	36.6	63.4	0.4	235

*Después de 5 h de reacción

De acuerdo al análisis cromatográfico y lo observado en las gráficas de avance de reacción (apéndice B), se encuentra de manera general, que las concentraciones de BF (22.8-51.3%) son mayores al resto de los productos de descomposición de la HDS de DBT. La selectividad encontrada con la razón HID/DSD (ec. 13) resulta menor a la unidad favoreciendo la DSD y es mayormente independiente del contenido del carbón en el

precursor. La mayor conversión de DBT fue para el catalizador CoMoWS-C14, producido en la descomposición *in situ* del precursor CoMoWP-C14.

De acuerdo a la Tabla XV, el catalizador generado en ausencia de cadena alifática (CoMoWS) presenta la menor constante de velocidad específica $k = 164 \times 10^{-7}$ mol/g.s. La constante aumenta con el tamaño de la cadena alquílica del precursor, presentándose un valor máximo de k (421×10^{-7} mol/g.s) para el catalizador CoMoWS-C14, a partir del cual la k disminuye. El incremento de k que va del CoMoWS al CoMoWS-C14, no presenta un incremento análogo de área superficial que se extienda hasta CoMoWS-C14. De hecho, el área superficial del catalizador CoMoWS-C14 resulta ser considerablemente menor ($73 \text{ m}^2/\text{g}$) a cualquiera de las de los otros catalizadores derivados de fuentes hidrocarbonadas. Así, no se observa una relación directa entre el área superficial y la actividad catalítica como es generalmente el caso entre sulfuros de metales de transición anisotrópicos⁶⁷ y sulfuros bimetálicos⁶⁸.

El incremento en la actividad catalítica es atribuida a la presencia de una mezcla de las fases CoMoS y CoWS en el borde de las caras de los microcristales⁶⁹; otro factor es la particular naturaleza nanoestructurada de los catalizadores, los cuales incluyen la presencia de capas curvas en la estructura del catalizador, debido al carbón estructural de los precursores, como lo describen algunos autores^{70,71,72}. Las constantes de velocidad específica son de un orden de magnitud más grandes que las reportadas por Huirache³² et al, Gochi⁷³ et al y Olivas³³ et al.

V. CONCLUSIONES

- La descomposición *in situ* durante la HDS de DBT, de cinco precursores trimetálicos novedosos, uno de ellos $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$ y el resto del tipo $(\text{RN}(\text{CH}_3)_3)_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)(\text{WS}_4)]$, producen los correspondientes nanocatalizadores trimetálicos CoMoW.
- En el análisis termogravimétrico de los precursores, los patrones de descomposición experimentales propuestos, se asemejan a los correspondientes patrones teóricos.
- La espectroscopia Raman de los catalizadores, muestra las transiciones vibracionales Mo(W)-S y la presencia de carbón amorfo derivado del solvente o de las cadenas alquílicas del precursor del cual derivan.
- Las isothermas de N_2 adsorción-desorción son del tipo IV, características de materiales mesoporosos, con altas áreas superficiales.
- En los análisis de XRD y HRTEM se encuentra que los catalizadores son materiales microcristalinos (altamente dispersos).
- El incremento en la actividad catalítica es atribuida a la presencia de la mezcla de las fases CoMoS y CoWS en los bordes de las caras de los microcristales, con el incremento de la dispersión debido al carbón estructural derivado de los precursores. Asimismo se han observado microcristales con capas curvas. La actividad catalítica no está influida por el tamaño del grupo alquílico de los precursores, resultando el catalizador CoMoWS-C14 el más activo, $k = 421 \times 10^{-7}$ mol/g.s. y por lo tanto es un buen candidato para la HDS profunda de otros compuestos azufrados en los procesos de refinación.

VI. BIBLIOGRAFÍA

1. S. L. Soled, S. Miseo, R. Krikak, H. Vroman, T. H. Ho, K. L. Riley, US Patent No. 6,299,760 (2001).
2. G. Hagenbach, P. Courty, B. Delmon, *J. Catal.* **31** (1973) 264-273.
3. R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* **77** (1982) 564-566.
4. M. Zdzrazil, *Catal. Today* **3** (1988) 269-365.
5. M. M. Mdleleni, T. Hyeon, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6189-6190.
6. E. Devers, P. Afanasiev, B. Jouguet, M. Vrinat, *Catal. Lett.* **82** (2002) 13-17.
7. S. Fuentes, G. Díaz, F. Pedraza, H. Rojas, N. Rosas, *J. Catal.* **113** (1988) 535-539.
8. A.W. Naumann, A.S. Behan, U.S. Patent 4,243,554 (1981).
9. K.P. Callahan, P.A. Piliero, *Inorg Chem.* **19** (1980) 2619-2626.
10. J.W. Gosselink, *Cattech* **4** (1998) 127.
11. C. Song, *Catal. Today*, **86** (2003) 211-263.
12. M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** (1991) 2021-2058
13. T. A. Zepeda, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, T. Halachev, *Appl.Catal. B*, **71** (2007), 223-236.
14. X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem.Res.*, **34** (1995), 748-754
15. X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33** (1994) 218-222.
16. D. D. Whitehurst, H. Farag, T. Nagamatsu, K. Sakanishi, I. Mochida, *Catal. Today*, **45** (1988) 299-305.
17. H. Schulz, W. Bohringer, F. Ousmanov, F. Waller, *Fuel Process. Technol.*, **61** (1999) 5-42.
18. B. C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron*, **16** (1997) 3213-3217.

19. R. Shafi, G. J. Hutchings, *Catal. Today*, **59** (2000) 423–442.
20. S. T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y.K. Lee, *Catal. Today*, **143** (2009), 94–107.
21. R. Romero-Rivera, A.G Camacho, M. Del Valle, G. Alonso, Fuentes S., Cruz-Reyes J., *Top. Catal.* **54** (2011) 561-567.
22. B. Pawelec, R.M Navarro, J.M. Campos Martin, J.L.G Fierro, *Catal. Sci. Technol.*, **1** (2011) 23-42.
23. A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, *Catal. Today* **153** (2010) 1-68.
24. M. Daage, R. R. Chianelli, *J. Catal.*, **149** (1994) 414–427.
25. A) H. Topsøe, B.S Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating catalysis science and technology (Anderson JR, Boudart M, Eds), Springer Verlag, Germany* **11**(1996), B) H. Topsøe, B.S Clausen, N.Y. Topsoe, P. Zeutthen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **53** (1990) 77-102, C) H. Topsøe, *Appl. Catal.*, A, **322** (2007) 3-8.
26. S. Harris, R. R. Chianelli, *J. Catal.*, **98** (1986) 17–31.
27. H. Hoshi, H. Hayashi, *Toyota Tech. Rev.*, **53** (2004) 10–15.
28. R. Huirache-Acuña, M.I. Flores, M.A Albiter, I. Estrada-Guel, C. Ornelas, Paraguay-Delgado, J.L Rico,L. Bejar-Gomez, G. Alonso-Nuñez, R. Martínez-Sánchez. *Azojomo*, **2** (2006) 1-8.
29. A.J. Jacobson, R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, U.S. Patent 4, 650, 563 (1987).
30. R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, U.S. Patent 4, 508, 847 (1985).
31. G. Alonso, G. Berhault, A. Aguilar, V Collins, C. Ornelas, S. Fuentes, R.R. Chianelli, *J Catal.*, **208** (2002) 359-369.
32. R. Huirache-Acuña, M.A Albiter, C. Ornelas, F. Paraguay-Delgado, R. Martínez-Sánchez, G. Alonso-Núñez, *Appl. Catal. A* **308** (2006) 134-142.

33. A. Olivas, D.H. Galván, G. Alonso, S. Fuentes, *Appl. Catal. A* **352** (2009) 10-16.
34. J. Bocarando, R. Huirache-Acuña, W. Bensch, Z.D. Huang, V. Petranovskii, S. Fuentes, G. Alonso-Núñez, *Appl. Catal.* **363** (2009) 45-51.
35. E. Gaxiola-Mejía, Tesis de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ensenada, B.C, (2010), p 73.
36. J.A. Mendoza-Nieto, O. Vera-Vallejo, L. Escobar-Alarcón, D. Solís-Casados, T. Klimova, *Fuel* **110** (2012) 268-277.
37. R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, J.L.G. Fierro, *Appl.Catal. B: Environ.* **92** (2009) 168-184.
38. A) A Müller, E Diemann *J Chem Soc D* (1971) 65a-65a; B) A Müller, E Diemann, H Heinsen, *Chem Ber* **104** (1971) 975-980; C) A Müller, MC Chakravorti, H Dornfeld, *Z Natureforsch* **30B** (1975) 162-164.
39. C.J. Crossland, I. R. Evans, J.S.O. Evans, *Dalton Trans* (2008) 1597-1601.
40. G. Kruss, *Justus Liebigs Ann Chem* **225** (1884) 1-59.
41. E. Corleis, *Justus Liebigs Ann Chem* **232** (1886) 244-270.
42. A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **20** (1981) 934-955.
43. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd Ed., Academic Press, San Diego, (1990).
44. A. Müller, N. Weinstock, H. Schulze, *Spectrochim. Acta A* **28** (1972) 1075-1082.
45. G. Alonso, G. Aguirre, I.A. Rivero, S. Fuentes, *Inorg. Chim. Acta* **274** (1998) 108-110.

46. G. Alonso, J. Yang, M.H. Siadati, R.R. Chianelli, *Inorg. Chim. Acta*, **325** (2001) 193-197.
47. G. Alonso, G. Berhault, R.R. Chianelli, *Inorganica Chimica Acta*, **316** (2001) 105-109.
48. G. Alonso, M.H. Siadati, G. Berhault, A. Aguilar, S. Fuentes, R.R. Chianelli, *Appl. Catal. A* **263** (2004) 109-117.
49. G. An, Y. Liu, Y. Chai, H. Shang, C. Liu, *J. Nat. Gas Chem.* **15** (2006) 127-133.
50. J.G. Graselli, B.J. Bulkin, *Analytical Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, 1991, p. 352.
51. G. L. Frey, R. Tenne, M.J. Mathews, M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 2883-2892.
52. N. Koizumi, Y. Urabe, K. Inamura, T. Itoh, M. Yamada, *Cat Today* **106** (2005) 211-218.
53. W. Trakarnpruk, B. Seentrakoon. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (2007) 1874-1882.
54. R. Romero-Rivera, G. Berhault, G. Alonso-Núñez, M Del Valle, F. Paraguay-Delgado, S. Fuentes, S. Salazar, A. Aguilar, J. Cruz-Reyes, *Appl. Catal. A* **433** (2012) 115-121.
55. A) G. Alonso, M Del Valle, J. Cruz, A. Licea Claverie, V. Petranovskii, S. Fuentes, *Catal. Lett.* **52** (1998) 55-61; B) G. Berhault, A. Mehta, A.C. Pavel, J. Yang, L. Rendon, M.J. Yacaman, L. Cota, A. Duarte, R.R. Chianelli, *J. Catal.* **198** (2001) 9-19; C) V. Schwartz, V. Texeira da Silva, S.T. Oyama, *J. Mol. Cat. A: Chem* **163** (2000) 251-268.

56. B.S. Zhang, Y.J. Yi, W. Zhang, C.H. Liang, D.S. Su, *Mater. Charact.* **62** (2011) 684-690.
57. R.R. Chianelli, E.B. Presstidge, T.A. Pecoraro, J.P. Deneufville, *Science* **203** (1979) 1105-1107.
58. S.P. Kelty, G. Berhault, R.R. Chianelli, *Appl. Catal. A* **322** (2007) 9-15.
59. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure and Appl. Chem.* **57** (1985) 603-619.
60. K. S. Liang, R. R. Chianelli, F. Z. Chien, S. C. Moss, *J. Non-Cryst. Solids* **79** (1986) 251-273.
61. M. Del Valle, J. Cruz-Reyes, M. Ávalos-Borja, S. Fuentes, *Catal. Lett.* **54** (1998) 59-63.
62. P. Afanasiev, G.F. Xia, G. Berhault, B. Jouguet, M. Lacroix, *Chem. Mater.* **11** (1999) 3216-3219.
63. X. Jin, C. Ma, Y. Yi, Q. Zhang, J. Qiu, C. Liang, *J Phys Chem Solids* **71** (2010) 642-646.
64. H. Nava, F. Pedraza, G. Alonso, *Catal. Lett* **99** (2005) 65-71.
65. R. W. Phyllips, A.A. Fote, *J. Catal.* **41** (1976) 168-172.
66. S. Gobolos, Q. Wu, J. Ladriere, F. Delannay, B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93** (1984) 687-696.
67. O. Weiser, S. Landa (1973) *Sulfide catalysis: their properties and applications.* Pergamon Press, Oxford).
68. R.R. Chianelli, G. Berhault, *Catal. Today* **53** (1999) 357-366.
69. C. Wivel, R. Candia, B.S. Clausen, S. Morup, H. Topsøe, *J Catal* **68** (1981) 453-463.

70. A. Nogueira, R. Znaiguia, D. Uzio, P Afanasiev, G Berhault, *App Cat A* **429** (2012) 92-105.
71. G. Berhault, A. Metha, A.C. Pavel, J. Yang, L. Rendon, J. Yacaman, L. Cota Araiza, A. Duarte Moller, R.R. Chianelli, *J. Catal.* **198** (2001) 9-19.
72. W. Iwata, Y. Araki, K. Honna, Y. Miki, K. Sato, H. Shimada, *Catal. Today* **65** (2001) 335-341
73. Y. Gochi, C. Ornelas, F. Paraguay, S. Fuentes, L. Alvarez, J.L. Rico, G. Alonso-Nuñez, *Catal. Today* **107** (2005) 531-536.

VII. APÉNDICES

APÉNDICE A

FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A-1 ESPECTROSCOPIA UV-Vis

Espectro visible

La parte del espectro electromagnético que se encuentra entre 400 y 750 nm es la región **visible**. Las radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda entre estos límites aparecen coloreadas al ojo humano.

Si una sustancia absorbe luz visible, aparece con color; si no, es blanca. Sin embargo los compuestos que absorben en esta región del espectro no poseen el color correspondiente a la longitud de onda de luz absorbida. Más bien, hay una relación inversa entre el color observado y el color absorbido.

Cuando se observa el color de un objeto o sustancia, no se observa que el objeto o sustancia emita luz. En este caso, lo que se observa es la luz que está reflejando. El color que percibe el ojo humano no es el color correspondiente a la longitud de onda de la luz absorbida pero es su complemento.

En el caso de objetos o soluciones transparentes, el ojo recibe la luz transmitida. El ojo registra esta luz transmitida como el color complementario al color que fue absorbido. La **Tabla A-1** muestra la relación entre la longitud de onda de luz absorbida por una sustancia y el color percibido por el observador.

Tabla A-1.

Relación entre el color de luz absorbida y el color observado para un compuesto

Color de luz absorbida	Longitud de onda de luz absorbida (nm)	Color observado
Violeta	400	Amarillo
Azul	450	Anaranjado
Azul-verde	500	Rojo
Amarillo-verde	530	Rojo-Violeta
Amarillo	550	Violeta
Anaranjado-rojo	600	Azul-Verde
Rojo	700	Verde

La mayoría de las moléculas orgánicas y grupos funcionales son transparentes en la región Ultravioleta (UV) y Visible (Vis) del espectro electromagnético, comprendida entre 190 a 800 nm de longitud de onda.

Naturaleza de las excitaciones electrónicas

Cuando la radiación policromática pasa a través de un material, una parte de la radiación puede ser absorbida. Si esto sucede, la radiación transmitida, cuando pasa por un prisma produce un **espectro de absorción**. Como resultado de la absorción de energía, los átomos o moléculas pasan de un estado de menor energía (estado basal) a uno de mayor energía (estado excitado). La **Figura A-1** describe este proceso de excitación, el cual está cuantizado. La radiación electromagnética que es absorbida tiene energía exactamente igual a la diferencia de energía entre los estados basal y excitado.

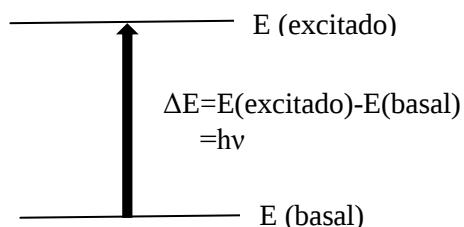


Fig. A-1. Proceso de excitación.

En el caso de la espectroscopia UV-Vis, las transiciones que resultan de la absorción de radiación electromagnética en esta región del espectro son transiciones entre niveles de energía **electrónica**. Cuando una molécula absorbe energía, un electrón es promovido de un orbital ocupado a un orbital desocupado de mayor energía. Generalmente, las transiciones más favorecidas son entre el orbital molecular ocupado de energía más alta (HOMO) y el orbital molecular desocupado de energía más baja (LUMO).

Para la mayoría de las moléculas, los orbitales moleculares de más baja energía son orbitales sigma (σ) de enlace. Los orbitales π de enlace y los de no enlace (n) se encuentran en niveles de energía más altos. Los orbitales desocupados o de antienlace (π^* y σ^*), son los orbitales con la más alta energía. La **Figura A-2** muestra el crecimiento de los niveles de energía electrónica y las transiciones más importantes.

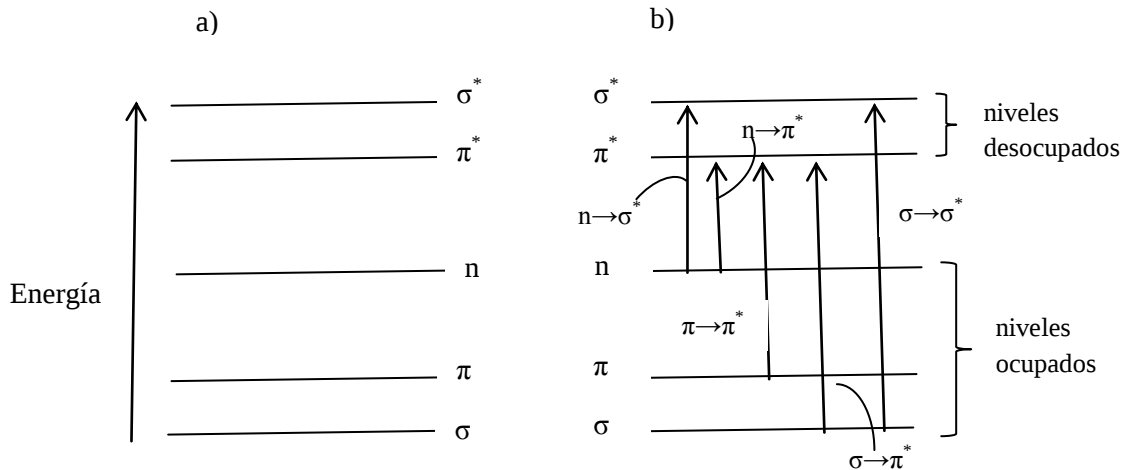


Fig. A-2. Niveles de energía y transiciones electrónicas

Las bandas que aparecen en un espectro de UV-Vis son anchas, ya que se superponen transiciones vibracionales y rotacionales.

Aplicaciones

Si bien la absorción de radiación ultravioleta resulta de la excitación de electrones del estado basal al estado excitado, el núcleo que mantiene unidos los átomos en los enlaces representa un papel importante en la determinación de la radiación de longitud de onda que es absorbida. La energía de transición y la radiación de longitud de onda absorbida son propiedades de un grupo de átomos en vez de los electrones mismos. El grupo de átomos que produce dicha absorción es llamado **cromóforo**.

La **Tabla A-2** describe las absorciones comunes de algunos cromóforos simples. Los sustituyentes colocados cercanos a un cromóforo pueden modificar la posición y la intensidad de su banda de absorción. A estos sustituyentes se les llama **auxocromos**, los

cuales también posiblemente modifiquen la longitud de onda. Los auxocromos típicos pueden ser grupos metilo, hidroxilo, alcoxi, halógenos y grupos amino.

Tabla A-2. Absorciones comunes de los cromóforos simples aislados

Cromóforo	Transición	λ_{max} (nm)	ϵ	Cromóforo	Transición	λ_{max} (nm)	ϵ
R-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	316	R-NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	271	<10
R-O-R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	316	R-CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	100
R-NH ₂	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3162		$n \rightarrow \pi^*$	290	10
R-SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	1000	R ₂ CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	1000
R ₂ C=CR ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	1000		$n \rightarrow \pi^*$	280	32
R-C $\equiv$ C-R	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	1000	RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	32
RC $\equiv$ N	$n \rightarrow \pi^*$	160	<10	RCOOR'	$n \rightarrow \pi^*$	205	32
R-N=N-R	$n \rightarrow \pi^*$	340	<10	RCONH ₂	$n \rightarrow \pi^*$	210	32

El efecto de la conjugación es una de las mejores formas para lograr un desplazamiento batocrómico (desplazamiento a menor energía o longitudes de onda más largas) incrementándose el grado de conjugación de un sistema de doble enlace.

En la conjugación de dos cromóforos no solamente se obtiene un desplazamiento batocrómico sino que también se incrementa la intensidad de la absorción. Estos dos efectos son importantes en la interpretación de los espectros electrónicos de moléculas orgánicas. En la **Tabla A-3** se muestra el efecto de la conjugación sobre algunas transiciones electrónicas representativas.

Tabla A-3.

Efecto de la conjugación en las transiciones electrónicas

	λ_{max} (nm)	ϵ
Alquenos		
Etileno	175	15000
1,3-Butadieno	217	21000
1,3,5-Hexatrieno	258	35000
β -Caroteno (11 enlaces dobles)	465	125000
Cetonas		
Acetona		
$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900
$n \rightarrow \pi^*$	280	12
3-Buten-2-ona		
$\pi \rightarrow \pi^*$	213	7100
$n \rightarrow \pi^*$	320	27

Para cuantificar la concentración de una muestra se usa la Ley de Lamber-Beer, la cual relaciona la medida de la absorbancia A a cierta longitud de onda λ , con la concentración de la muestra en solución c , la trayectoria recorrida por la radiación a través de la celda l y el coeficiente de absortividad molar ϵ :

$$A_{\lambda} = \epsilon \cdot c \cdot l$$

El coeficiente de absorción puede ser determinado midiendo la absorbancia de una solución de concentración conocida a cierta longitud de onda y sustituyendo estos datos en la ecuación de Beer.

A-2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La región del infrarrojo del espectro electromagnético abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 cm^{-1} y 10 cm^{-1} . Se divide en tres regiones que son infrarrojo cercano, medio y lejano. La región media se encuentra en el intervalo $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$.

La absorción de radiación en el infrarrojo se limita a especies moleculares para los cuales existen pequeñas diferencias de energía entre sus distintos estados vibracionales y rotacionales.

Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe presentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interaccionar con la molécula y provocar cambios en la frecuencia de vibración de alguno de sus movimientos.

Los niveles de energía vibracionales están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo cercano.

Tipos de vibraciones moleculares

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje del

enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: tijereteo, balanceo, aleteo y de torsión (Fig.A-3).

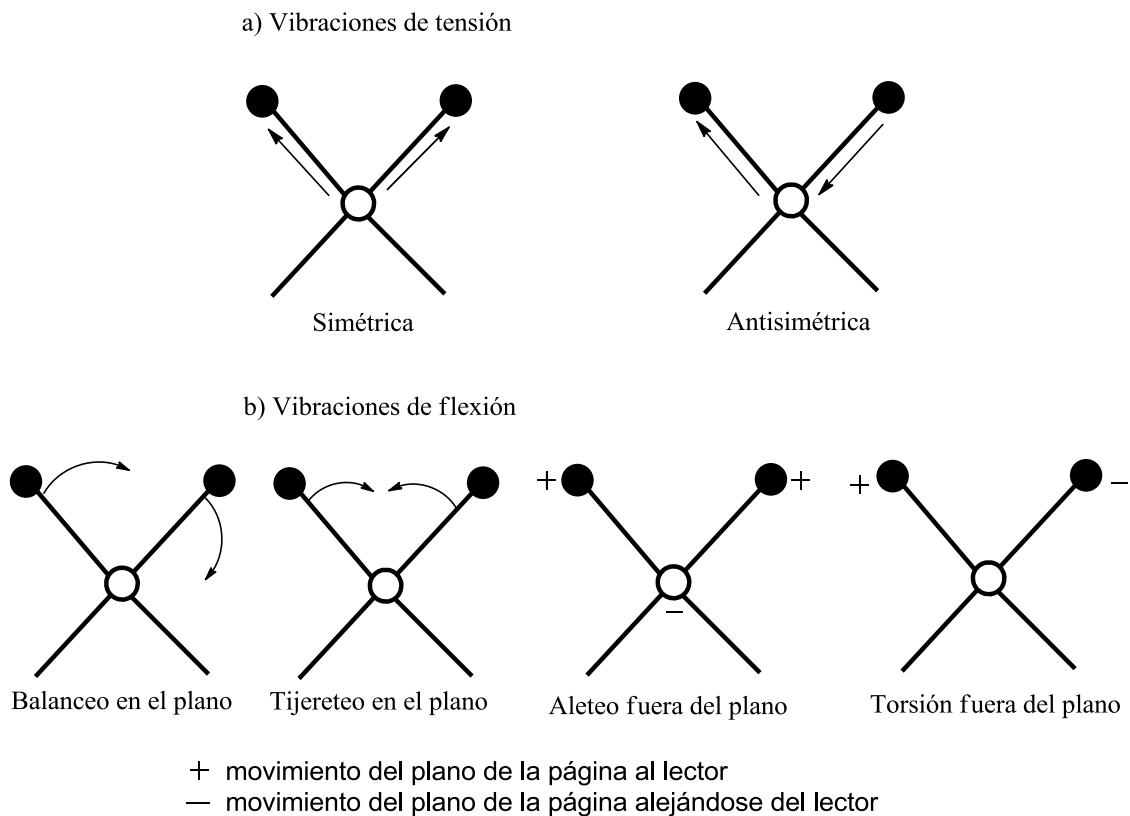


Fig. A-3. Tipos de vibraciones moleculares

Las características de una vibración de tensión entre dos átomos se pueden aproximar a las de un modelo mecánico que consta de dos masas unidas mediante un resorte. La perturbación de una de estas masas lo largo del eje del resorte produce una vibración denominada movimiento armónico simple. La vibración de frecuencia depende de las masas de los átomos y la fuerza de enlace que los mantiene unidos

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{donde } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Donde ν es la frecuencia del oscilador, k es la constante de fuerza del enlace, μ es la masa reducida, m_1 y m_2 son las masas de los átomos enlazados.

Modos de vibración

En las moléculas sencillas, diatómicas y triatómicas, es posible deducir el número y las clases de vibraciones y si estas vibraciones provocarán una absorción.

El número de vibraciones posibles en una molécula poliatómica se puede calcular como sigue. Si se necesitan tres coordenadas para localizar un punto en el espacio, para fijar N puntos se requieren tres coordenadas para cada uno, o sea un total de $3N$ grados de libertad. Para describir la rotación de la molécula en su conjunto se necesitan otros tres grados de libertad. Los restantes $3N - 6$ grados de libertad están relacionados con el movimiento interatómico y, por tanto, representan el número de vibraciones posibles en la molécula. En una molécula lineal el número de vibraciones es de $3N - 5$. Cada una de las $3N-6$ o $3N-5$ vibraciones se denomina un *modo normal*.

Un espectrofotómetro de infrarrojo determina las posiciones y tamaños relativos de todas las absorciones, o picos, en la región del infrarrojo obteniendo de esta manera un gráfico. Este gráfico de intensidad de absorción relativo a número de onda (o algunas veces longitud de onda) se llama **espectro de infrarrojo** del compuesto.

Para obtener la información estructural del espectro de infrarrojo, existen tablas de correlación (**Tabla A-4**) en donde se presentan las frecuencias típicas a las cuales los distintos grupos funcionales absorben.

Tabla A-4. Tabla abreviada de las frecuencias de grupos orgánicos

Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de frecuencias (cm ⁻¹)	Intensidad
C-H	Alcanos	2850-2970	Fuerte
		1340-1470	Fuerte
C-H	Alquenos $\left(\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right)$	3010-3095	Media
		675-995	Fuerte
C-H	Alquinos (-C≡C-H)	330	Fuerte
C-H	Anillos aromáticos	3010-3100	Media
		690-900	Fuerte
O-H	Alcoholes y fenoles (monómeros)	3590-3650	Variable
	Alcoholes y fenoles (unidos por puentes de hidrógeno)	3200-3600	Variable, a veces ancha
	Ácidos carboxílicos (monómeros)	3500-3650	Media
	Ácidos carboxílicos (unidos por puentes de hidrógeno)	2500-2700	Ancha
N-H	Aminas, amidas	3300-3500	Media
C=C	Alquenos	1610-1680	Variable
C=C	Anillos aromáticos	1500-1600	Variable
C≡C	Alquinos	2100-2260	Variable
C-N	Aminas, amidas	1180-1360	Fuerte
C≡N	Nitrilos	2210-2280	Fuerte
C-O	Alcoholes, ésteres, ácidos carboxílicos, éteres	1050-1300	Fuerte
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690-1760	Fuerte
NO ₂	Nitroderivados	1500-1570	Fuerte
		1300-1370	Fuerte

A-3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Cuando una muestra es irradiada con luz monocromática, parte de la radiación será dispersada. La mayoría de la radiación dispersada tiene la misma frecuencia ν_0 que el haz incidente y es llamada dispersión de Rayleigh. Además se observan bandas débiles a los lados de la banda de esta dispersión que pueden presentarse en pares alrededor de ν_0 a desplazamientos de frecuencias positivas ν_+ (líneas anti-Stokes) y frecuencias negativas ν_- .

(líneas Stokes). El efecto Raman puede ser explicado en base a la mecánica cuántica como se muestra en la Fig. A-4. Cuando un fotón con frecuencia ν_0 incide sobre una molécula, la dispersión Raman es descrita como la excitación de la molécula de un estado basal a un estado excitado virtual. En la etapa de relajación la molécula cae de nuevo a un estado vibracional excitado y la radiación emitida tiene frecuencias más bajas $\nu_- = \nu - \nu_{\text{int}}$ que la incidente ν_0 , donde ν_{int} es la frecuencia de vibración de la molécula. Algunas moléculas estarán en un estado vibracional excitado. La dispersión Rayleigh de un estado excitado vibracional pasa a la molécula a un estado basal. Los fotones dispersados aparecen a frecuencias mayores $\nu_+ = \nu + \nu_{\text{int}}$.

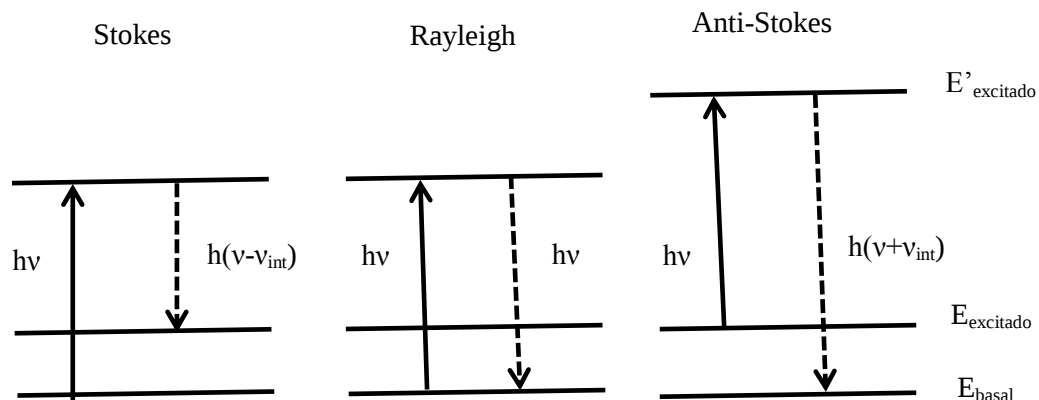


Fig. A-4. Diagrama de energía de un espectro Raman. ν es la frecuencia del fotón incidente y ν_{int} la frecuencia de vibración de la molécula

Para medir el espectro Raman la muestra es presionada en un pequeño disco de aluminio y colocado sobre el portamuestra del espectrofotómetro. El espectro es una gráfica de la intensidad como una función del desplazamiento en la frecuencia de la luz incidente. La ventaja de esta espectroscopia con respecto a la de infrarrojo, es que proporciona información complementaria al IR, debido a que las reglas de selección son diferentes.

A-4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS

Los rayos X son radiación electromagnética de longitudes de onda en el intervalo de 10^{-10} m. Se producen cuando partículas cargadas con alta energía (por ejemplo electrones acelerados) chocan con la materia. Una fuente convencional de rayos X consiste de un metal, regularmente Cu, el cual es bombardeado con electrones. Los electrones tienen suficiente energía para ionizar algunos de los electrones 1s de Cu. Un electrón en un orbital externo (2p o 3p) ocupa el nivel vacante 1s y la energía liberada en la transición aparece como radiación-X. La radiación corresponde a la transición 2p→1s en Cu (llamada $\text{CuK}_{\alpha 1}$) tiene una longitud de onda de 1.5418 Å y una energía de 8.04 keV. Los rayos X son suficientemente energéticos para penetrar sólidos y además para investigar la estructura interna de sólidos. La difracción de rayos X de polvos es una técnica establecida para la identificación de fases cristalinas. La difracción de rayos X es la dispersión elástica de fotones de rayos X por átomos en una rejilla periódica. Los rayos X monocromáticos dispersados que están en fase originan interferencias constructivas. Las distancias interplanares pueden ser calculadas de acuerdo a la relación de Bragg (ecuación 2.5, d es la distancia interplanar, n es el orden de reflexión, λ la longitud de onda de rayos X, y Θ es el ángulo entre el rayo incidente y el plano reflejado).

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin \Theta} \quad (2.5)$$

La figura A-5 muestra una representación esquemática de la relación de Bragg.

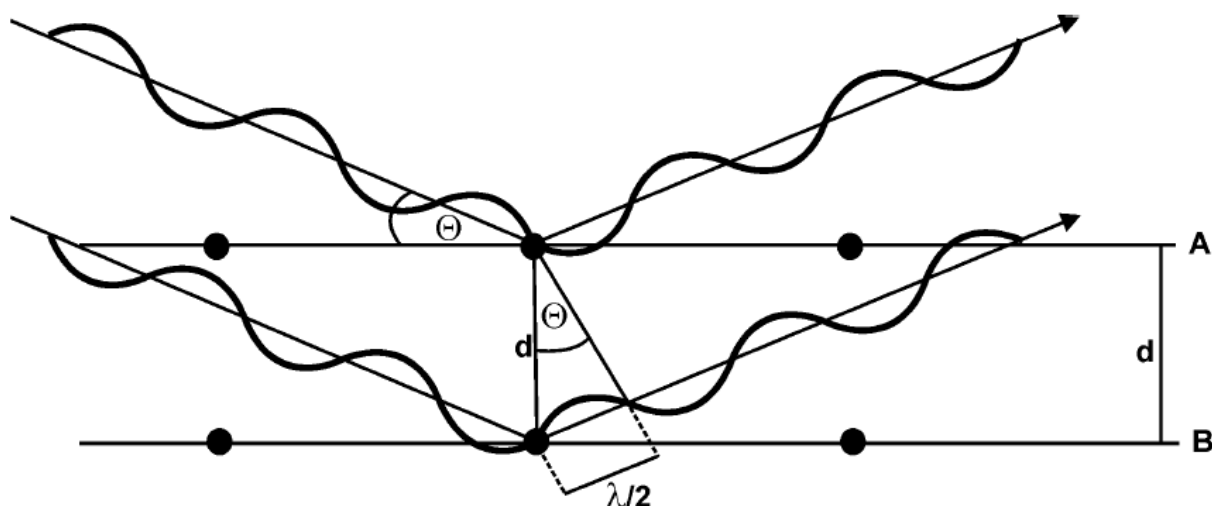


Fig. A-5. Los dos haces de rayos-X son reflejados de los planos adyacentes A y B. d es la distancia perpendicular entre los dos planos, λ es la longitud de onda de los rayos-X y Θ es el ángulo del haz incidente.

A-5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM, POR SUS SIGLAS EN INGLÉS)

En TEM un haz de electrones de alta energía es concentrado sobre una muestra muy delgada, la cual es parcialmente transparente al haz de electrones. El haz de electrones después que atraviesa la muestra tiene diferente distribución de intensidades, dependiendo de la masa que los electrones presentan sobre su forma de pasar por la muestra iluminada. Después de la emisión de electrones del cañón de electrones, un sistema de lentes-condensador de dos o tres etapas permite la variación del área de la parte iluminada sobre la muestra. Detrás del espécimen la distribución electron-intensidad es fotografiada por un sistema de lentes de tres o cuatro etapas dentro de una pantalla de fluorescencia.

A-6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM POR SUS SIGLAS EN INGLÉS)

SEM pertenece al grupo de las microscopias electrónicas, la cual es una técnica bastante sencilla para determinar el tamaño y la forma de partículas soportadas, también revela información sobre la composición y estructura interna de las partículas, por ejemplo para detectar los rayos-X característicos que son producidos por la interacción de los electrones con la materia, o para analizar cómo los electrones son difractados.

La microscopia electrónica de barrido funciona con un haz de electrones reducido sobre la superficie y detecta el campo de electrones ya sea secundarios o retrodispersados como una función de la posición del haz primario (Figura A-6). El contraste es causado por la orientación, parte de la superficie expuesta al detector aparece más brillante que la parte de la superficie en posición normal sin exposición al detector. Los electrones secundarios tienen principalmente energías bajas (5-50 eV aproximadamente) y se originan en la superficie de la muestra. Los electrones retrodispersados llegan a estar en regiones más profundas y arrojan información sobre la composición de la muestra, debido a que los elementos pesados son dispersados de manera más eficiente y aparecen más brillantes en la imagen.

Un microscopio electrónico ofrece posibilidades adicionales de analizar una muestra. Los patrones de difracción (área de una partícula monocristal y anillos de una colección de partículas orientadas aleatoriamente) permiten identificar patrones cristalográficos como en difracción de rayos X.

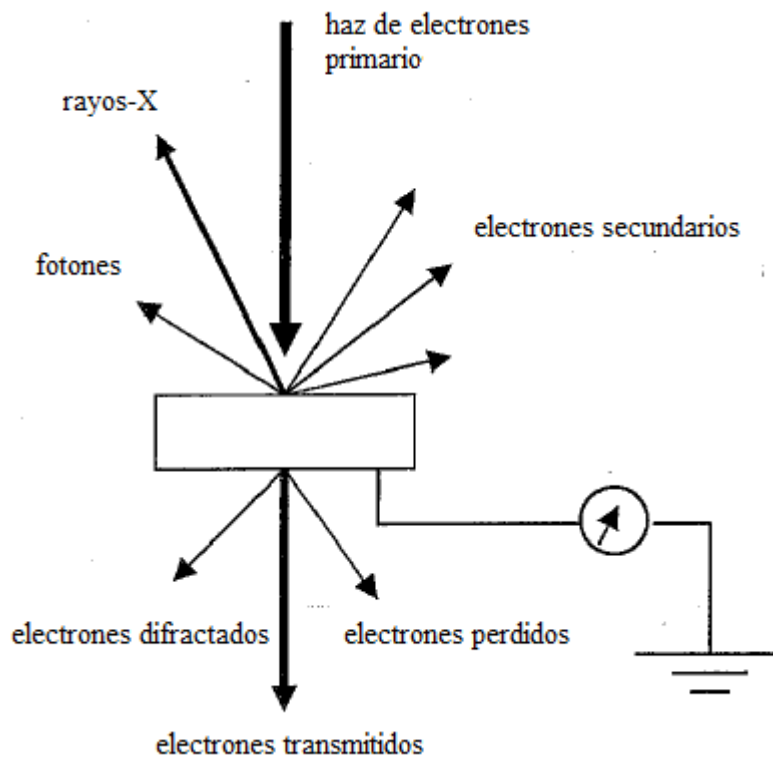


Fig. A-6. La interacción entre el haz de electrones primario y la muestra en un microscopio electrónico conduce a un número de señales detectables.

A-7 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

El proceso de fisisorción de nitrógeno es comúnmente una técnica aplicada para caracterizar materiales porosos (y no porosos). Propiedades tales como área superficial, tamaño de poro, volumen de poro y distribución de tamaño de poro pueden ser obtenidas por un análisis cuidadoso de la información recopilada. El procedimiento utilizado es relativamente fácil. La cantidad de nitrógeno adsorbido/desorbido es calculado como una función de la presión relativa (p/p^0) aplicada, obteniéndose una isoterma de

adsorción/desorción. La forma de la isoterma depende de la forma y tamaño de los poros analizados. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC se presentan seis tipos de isotermas.¹ En la figura A-7 se muestran los seis diferentes tipos de isotermas. La isoterma tipo I es característica para materiales microporosos con una área superficial externa (como zeolitas, carbón activado y ciertos óxidos porosos) relativamente pequeña. La isoterma tipo II es la forma característica de isoterma que se obtiene con un absorbente no poroso o macroporoso. La isoterma tipo II representa la adsorción sin restricción la adsorción mono-multicapa. En donde el punto de inflexión B, representa el fin de la monocapa y el inicio de la multicapa.

La isoterma tipo III es convexa con respecto al eje de presión relativa (p/p^0) en un intervalo considerable, no se observa la presencia del punto B. Las isotermas de este tipo no son comunes, pero hay un número de sistemas como (nitrógeno sobre polietileno) las que presentan isotermas con una curvatura gradual, con un punto B que no se puede distinguir. En tales casos, la interacción adsorbato-adsorbente juega un papel preponderante.

Una de las características de la isoterma tipo IV es el hecho de presentar un ciclo de histéresis, el cual está asociado con la condensación capilar, que se lleva a cabo en el material mesoporoso, con una adsorción limitada a altos valores de (p/p^0). La parte inicial de la isoterma tipo IV es atribuida a la adsorción monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo comportamiento de la **isoterma II**. Las isotermas tipo IV se encuentran en materiales de interés industrial.

La isoterma tipo V no es común, se relaciona con la isoterma tipo III en donde la interacción del adsorbente-adsorbato es débil, se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

La isoterma tipo VI, en donde el peralte del escalón depende del sistema y de la temperatura, representa una adsorción tipo multicapas sobre una superficie uniforme no

poroso. La altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida.

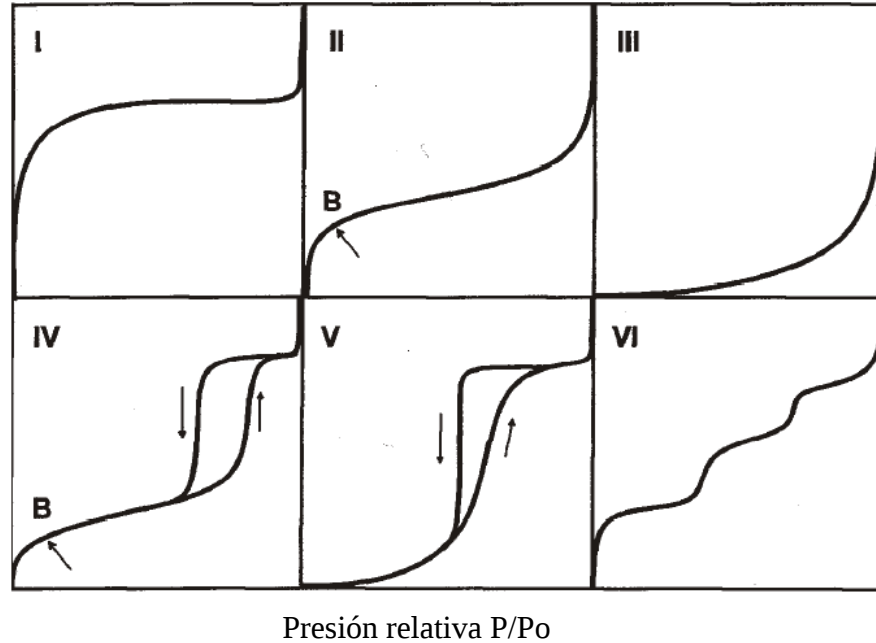


Fig. A-7 . Tipos de isothermas de acuerdo a la clasificación de la IUPAC

Tipos de histéresis de adsorción.

Las curvas de histéresis se hacen presentes en la zona de multicapas de las isothermas de fisisorción, se relacionan con la condensación capilar en estructuras mesoporosas. Estos ciclos de histéresis pueden exhibir distintas formas (figura A-8). Dos casos extremos lo constituyen H1 y H4. En el primero el brazo de adsorción-desorción está en posición vertical durante el llenado de sus poros, mientras en el horizontal y paralelo en un intervalo apreciable de (p/p^0) . Las curvas H2 y H3 se pueden considerar como intermedias entre estas dos curvas extremas (H1 y H4).

La forma de las curvas de histéresis H1 se relaciona con materiales porosos conocidos, que están constituidos por aglomerados (una masa o colección de partículas unidas de forma rígida desordenada) o de una colección de esferas compactas suficientemente ordenadas, generando una amplia distribución de tamaño de poro.

Muchos adsorbentes porosos (óxidos de geles inorgánicos y vidrios porosos) tienden a generar ciclos de histéresis tipo H2, en estos sistemas, la forma y distribución del tamaño de poros no está bien definida. Sin duda este ciclo, es difícil de interpretar, es atribuido a una diferencia en el mecanismo del proceso de condensación y evaporación que ocurre en los poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (denominado frecuentemente botella de tintero), sin embargo esta imagen simplificada debe completarse por el papel que juega la red (Network).

El ciclo de histéresis H3, tiene la particularidad de no exhibir ningún límite en su adsorción a valores altos de presión relativa (p/p^0); este comportamiento observa en agregados (ensamblaje de partículas las cuales están escasamente ordenadas de manera rígida) constituidos por partículas parecidas a placas las cuales producen poros con formas de ranura. De manera parecida, la curva de histéresis tipo H4 es asociada con poros de abertura estrecha, pero en este caso, el parecido con la isoterma tipo I es indicativo de microporosidad. Muchos sistemas especialmente los que presentan microporos exhiben una histéresis de baja presión, en donde el remanente de material adsorbido, siendo eliminado, solo, si, la temperatura es aumentada. Este fenómeno puede ser asociado con el agrandamiento localizado (hinchazón) de una estructura porosa no rígida o con la incorporación irreversible de moléculas en poros de la misma amplitud que las moléculas

adsorbidas, o, en algunos casos con una interacción química irreversible del adsorbato con el absorbente.

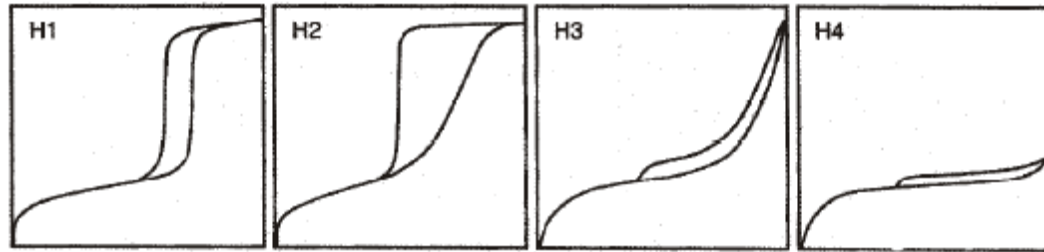


Fig. A-8. Tipos de ciclos de histéresis

La adsorción de un gas con respecto a la presión relativa ha conducido a distintos modelos para evaluar parámetros como el área superficial. El método desarrollado por Brunauer, Emmett-Teller es un procedimiento usado comúnmente para determinar el área superficial de materiales porosos o finamente divididos. Siendo la siguiente expresión BET (A-1):

$$S_{\text{BET}} = V_m N_A \sigma \quad (\text{A-1})$$

donde: V_m = volumen adsorbido en la monocapa; σ = área de la molécula de adsorbato sobre la superficie; N_A = número de Avogadro

Distribución de diámetro de poro y tamaño promedio de poro

La distribución de diámetro de poro es calculada por el método BJH, desarrollado por Barret, Joyner y Halenda. En esta técnica se asume que los poros cubiertos se consideran punto de partida. El vaciado de los poros cubiertos con el descenso en la presión relativa es evaluada para obtener una distribución de diámetro de poro. La distribución de diámetro de

poro se calcula de acuerdo a la ecuación de Kelvin (ecuación A-2). De este valor y la diferencia de volumen antes y después del incremento, el volumen de los poros vacíos es el incremento calculado. Los poros no están completamente vacíos. La multicapa característica para una cierta presión parcial permanece sobre la superficie del poro. Los cálculos son corregidos para este efecto. Dependiendo si este método es aplicado a la etapa de adsorción o desorción de la isoterma el máximo de la isoterma en la distribución de diámetro de poro se refiere a diámetro de poro BJH adsorción o diámetro de poro BJH desorción. Debido a que se asume que la ecuación Kelvin (ecuación A-2) no se cumple completamente en mesoporos pequeños, el diámetro de poro real debe variar un poco del valor calculado. Pero en un sentido relativo las distribuciones BJH son correctas.

$$\frac{p}{p_o} = \exp\left(-\frac{2\gamma v^l}{r_k * RT}\right) \quad (A-2)$$

donde: p/p^0 = presión de vapor relativa sobre una superficie curva

V^l = volumen molar del líquido

γ = tensión superficial

r_k = radio de curvatura

APÉNDICE B

GRÁFICAS DE AVANCE DE REACCIÓN DE LA HDS DE DBT PARA LOS CATALIZADORES CoMoWS-Cn

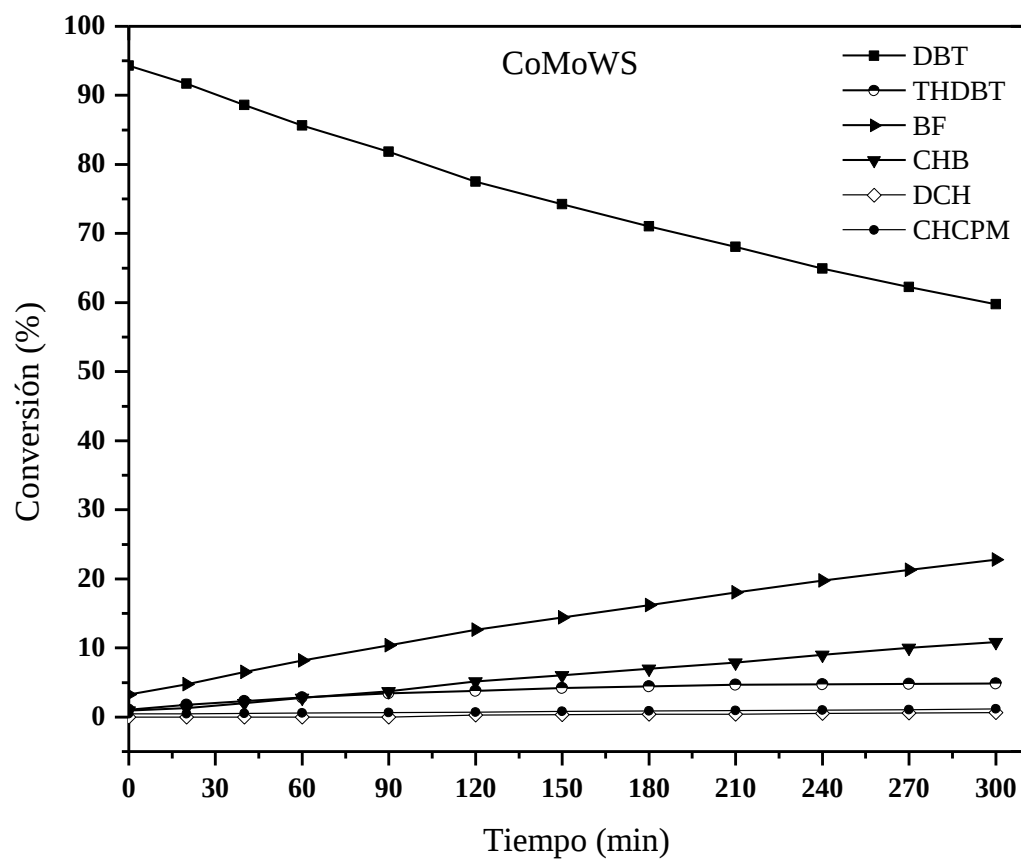


Fig. B.1. Avance de reacción de la HDS de DBT para el catalizador CoMoWS

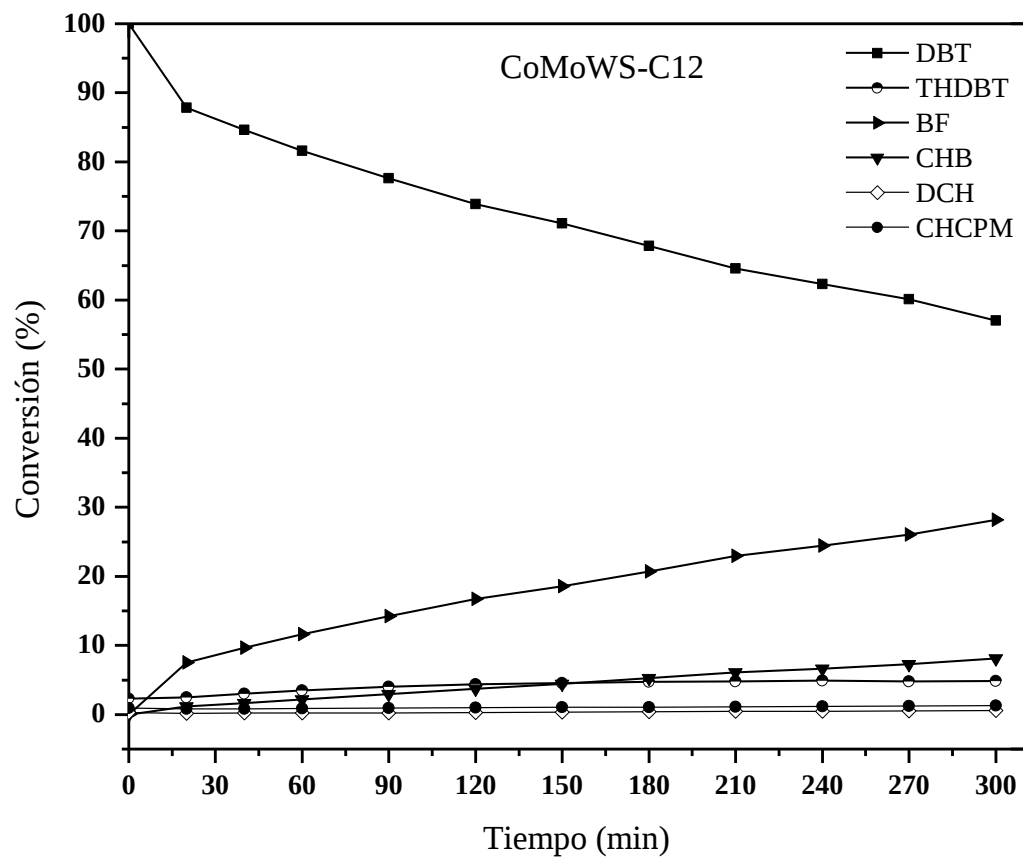


Fig.B.2. Avance de reacción de la HDS de DBT para el catalizador CoMoWS-C12

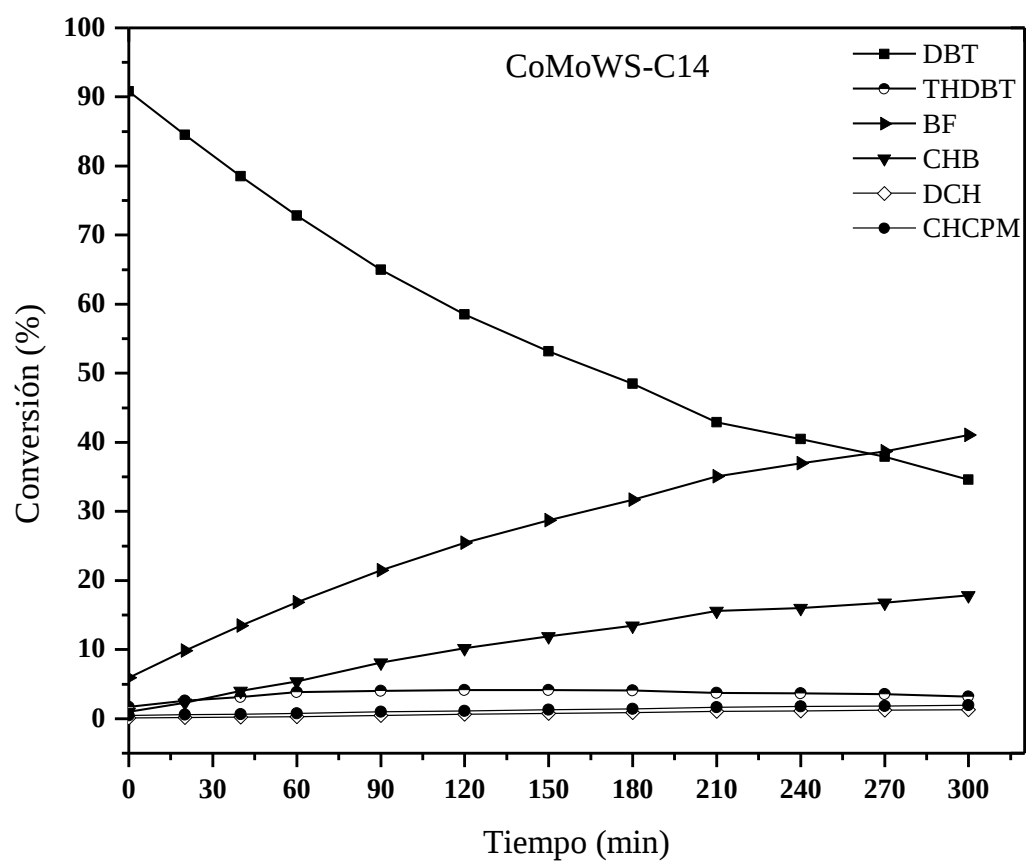


Fig. B.3. Avance de reacción de la HDS de DBT para el catalizador CoMoWS-C14

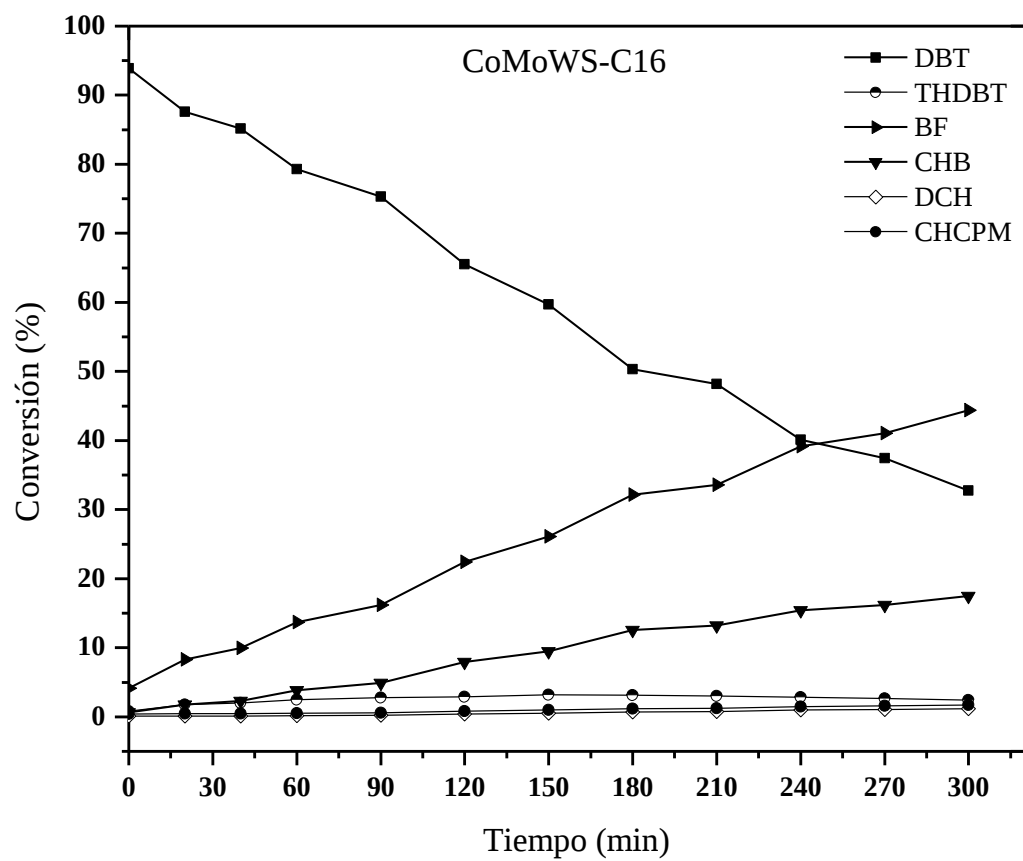


Fig. B.4. Avance de reacción de la HDS de DBT para el catalizador CoMoWS-C16

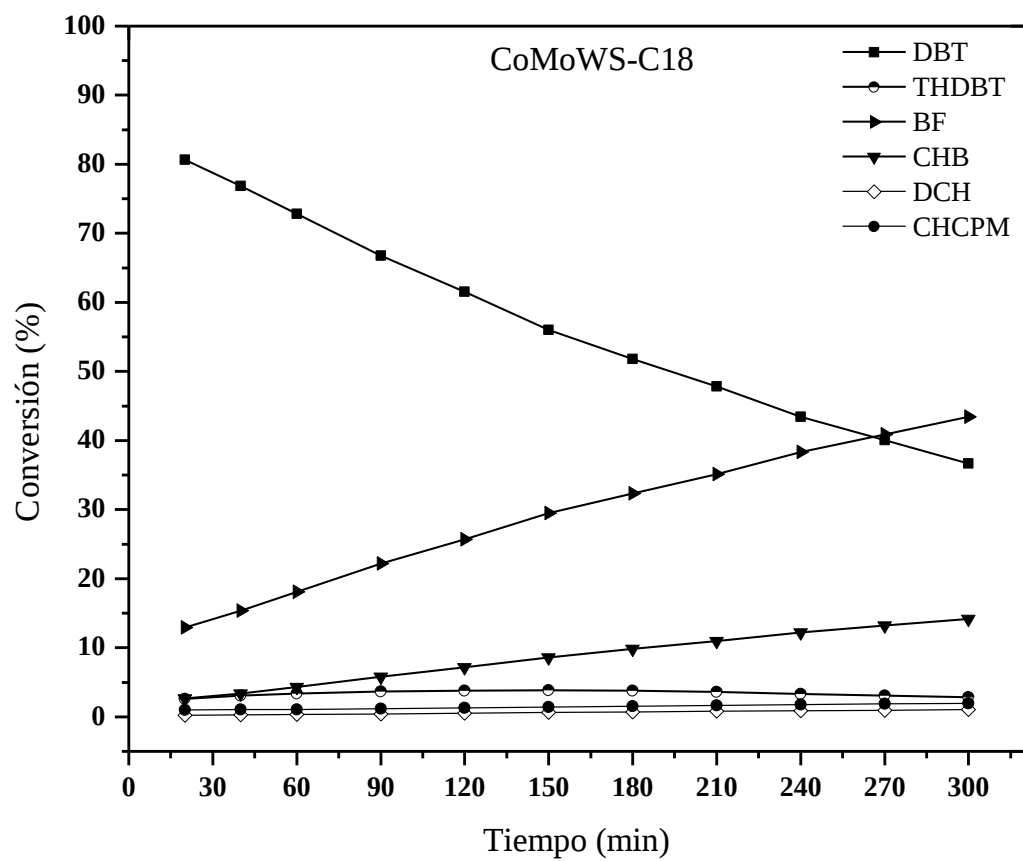


Fig. B.5. Avance de reacción de la HDS de DBT para el catalizador CoMoWS-C18

APÉNDICE C

FICHAS TÉCNICAS DEL INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICSD)

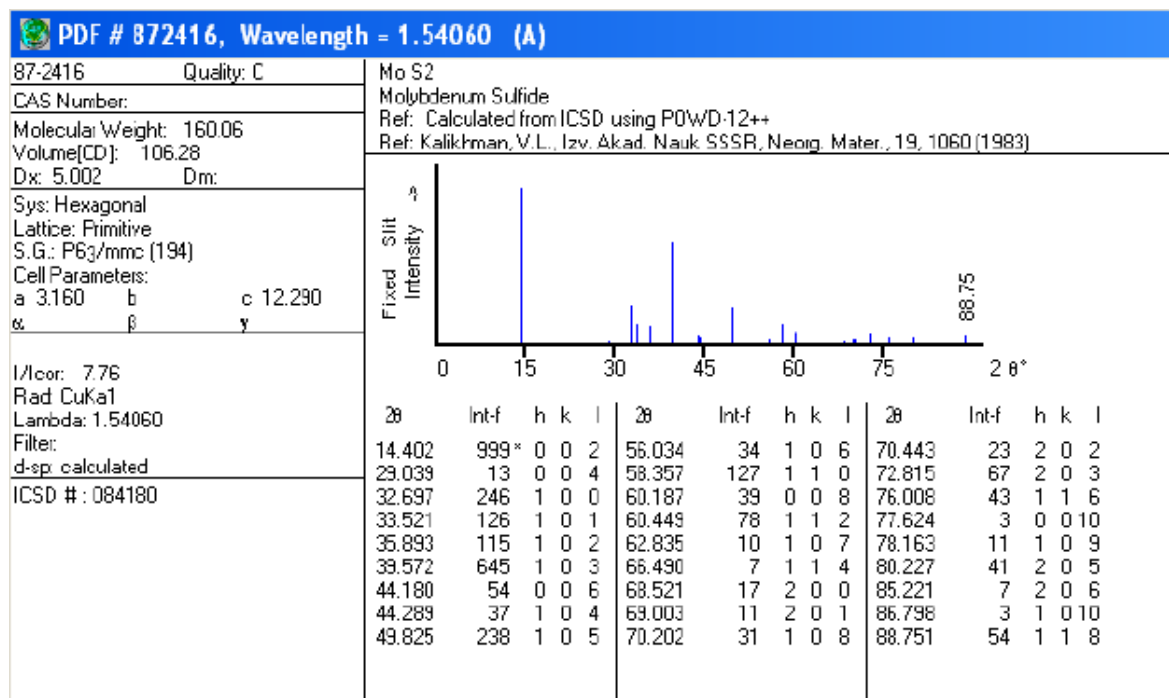


Fig. C.1. Ficha técnica de difracción de polvos para MoS₂

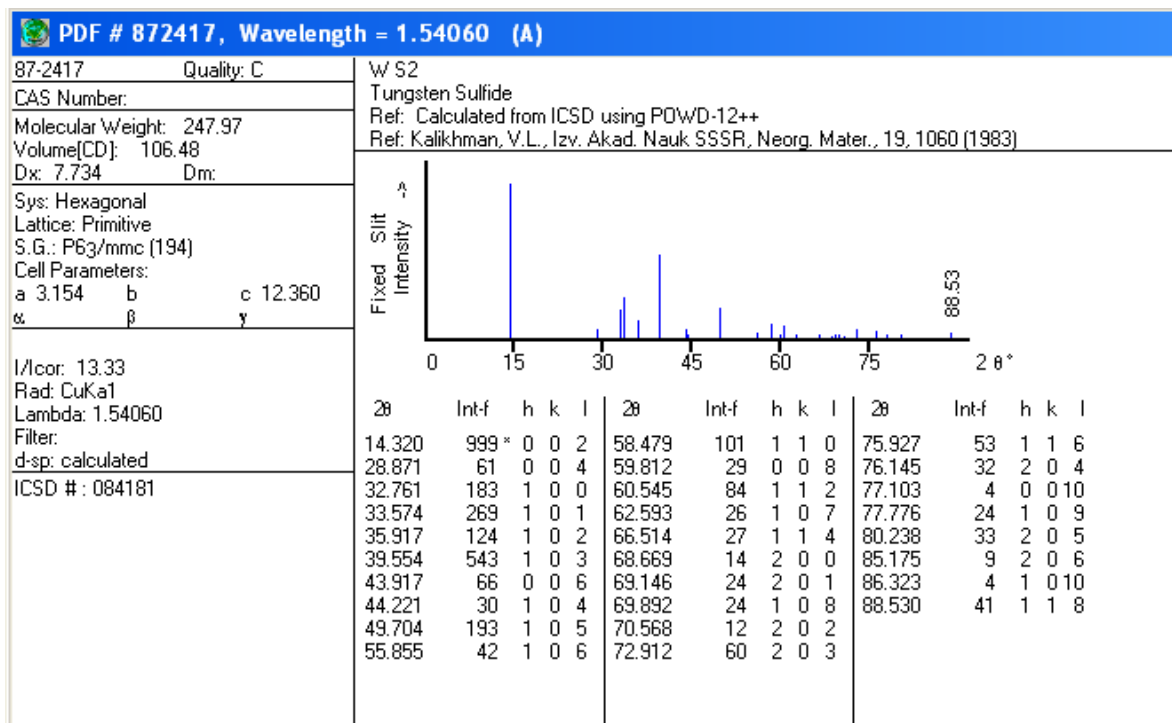


Fig. C.2. Ficha técnica de difracción de polvos para WS₂

Status Deleted QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Co9 S8
 Empirical Formula: Co9 S8 Weight %: Co67.40 S32.60 Atomic %: Co52.94 S47.06
 Compound Name: Cobalt Sulfide Common Name: a-Co9 S8

Radiation: FeK α : 1.9373Å d-Spacing: D.S. Intensity: Visual Camera Diameter: 57.20

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)

Author's Cell [AuthCell a: 9.944Å AuthCell Vol: 983.29Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 245.82]
 Dcalc: 5.315g/cm³ SS/FOM: F(28) = 5.4(0.157, 33)

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 786.88

Crystal Data [XtlCell a: 9.944Å XtlCell b: 9.944Å XtlCell c: 9.944Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 983.29Å³ XtlCell Z: 4.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [RedCell a: 7.031Å RedCell b: 7.031Å RedCell c: 7.031Å RedCell : 60.00°
 RedCell : 60.00° RedCell : 60.00° RedCell Vol: 245.82Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cF68.00 Prototype Structure: Co9 S8 Prototype Structure (Alpha Order): Co9 S8

Subfile(s): Deleted Pattern, Inorganic, Metals & Alloys Last Modification Date: 01/15/2010

Cross-Ref PDF #'s: 00-056-0002 (Primary), 04-004-4525 (Primary)

Experimental Data Reference: Hulsman, Weibke. Z. Anorg. Chem. 227, 121 (1936). Physical Data Reference(s): Ibid.

Database Comments: Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-056-0002, higher FN & QM, Bernstein 09/05. General Comments: 32.0 weight percent S. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-002-1459 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
25.2806	3.520000	21	2	2	0		55.6583	1.650000	8	6	0	0		78.6881	1.215000	42	7	3	3	
29.7558	3.000000	67	3	1	1		60.8969	1.520000	42	5	3	3		79.3909	1.206000	8	8	2	0	
31.1370	2.870000	50	2	2	2		61.7972	1.500000	42	6	2	2		84.1046	1.150000	67	7	5	1	
36.1904	2.480000	21	4	0	0		65.1846	1.430000	21	4	4	4		85.0146	1.140000	42	6	6	2	
39.4909	2.280000	58	3	3	1		67.3055	1.390000	21	7	1	1		87.8866	1.110000	8	8	4	0	
40.6046	2.220000	8	4	2	0		68.1398	1.375000	17	6	4	0		89.9307	1.090000	42	9	1	1	
44.8318	2.020000	21	4	2	2		70.7827	1.330000	8	6	4	2		93.2174	1.060000	17	6	6	4	
47.5678	1.910000	67	5	1	1		73.3273	1.290000	67	7	3	1		95.3321	1.042000	67	9	3	1	
51.9092	1.760000	83	4	4	0		76.4424	1.245000	8	8	0	0		98.7472	1.014900	100	8	4	4	
54.5807	1.680000	21	5	3	1		76.8067	1.240000	50											

Fig. C.2. Ficha técnica de difracción de polvos para Co₉S₈