

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA



“SÍNTESIS DE CATALIZADORES NO SOPORTADOS DE FeMoS POR DESCOMPOSICIÓN *ex situ* DE TIOMOLIBDATOS DE ALQUILTRIMETILAMONIO EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO.”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO

DE QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA:

LUIS ANTONIO LOPEZ CONTRERAS

DIRECTORES DE TESIS

DR. JUAN CRUZ REYES

DRA. LILIAN ROMERO SÁNCHEZ

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia agradezco a la máxima casa de estudios de la Universidad Autónoma de Baja California, por haberme abierto sus puertas y haberme enriquecido de conocimientos tales que me permitieron la realización de este trabajo. Así mismo, a los docentes que me dieron su valioso tiempo, dedicación y apoyo a lo largo de mi carrera.

Agradezco también a mis directores de tesis Dr. Juan Cruz Reyes y la Dra. Lilian Romero Sánchez, por haberme tenido tanta paciencia a lo largo de la elaboración de este trabajo y enseñado no sólo todo lo que sé sobre el campo investigativo, académico y de redacción. Si no, también valores como lo son la perseverancia, honestidad y paciencia.

Agradezco a mis amigos y compañeros de clase porque a pesar de que mi avance fue lento siempre estuvieron ahí para apoyarme y darme aliento a seguir con la elaboración de este trabajo. Un agradecimiento especial a Néstor, Aldin, Raúl, Kevin, Seiji, María Luisa, Graciela y rubí por haber creído siempre en mí y haberme dado todo su ánimo.

A Gabriela Lizeth Ortiz porque a pesar de que estuve en el último año de mi trabajo estuve en los tiempos donde se presentaron más dificultades, sin ti, no hubiera tenido la fuerza para terminar mi trabajo, muchas gracias.

Y para finalizar agradezco a mi familia por haber no solo creído en mí, si no impulsar toda mi educación y haberme proporcionado las herramientas y la oportunidad de haber estudiado. Mamá, Papá, muchas gracias por nunca darse por vencido conmigo y seguir apoyándome en mis sueños y proyectos por más imposibles que suenen. Los quiero mucho.

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Masas teóricas y reales de precursores utilizadas para síntesis de catalizador	22
Tabla II. Resultados del análisis FTIR de los precursores sintetizados	27
Tabla III. Características de los catalizadores	28
Tabla IV. Actividad catalítica y selectividad de los catalizadores	29

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción unimolecular	4
Fig. 2. Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica	7
Fig. 3. Reacción modelo de la HDS para el DBT	9
Fig. 4. Gráfica de actividad catalítica para diferentes metales de transición	10
Fig. 5. Imagen del montaje del sistema para la síntesis del precursor ATM	18
Fig. 6. Imagen del precursor de Fe-ATM	19
Fig. 7. Imagen del precursor HTATM	20
Fig. 8. Imagen del precursor Fe-HTATM	21
Fig. 9. Aspecto visual de catalizador Mo-1	22
Fig. 10. Aspecto visual de catalizador Mo-2	23
Fig. 11. Aspecto visual de catalizador Mo-3	23
Fig. 12. Aspecto visual de catalizador Mo-4	24

LISTA DE ABREVIATURAS

ABREVIATURA	SIGNIFICADO
ATM	Tiomolibdato de amonio
HTATM	Tiomolibdato de hexil trimetil amonio
Fe-ATM	Tiomolibdato de amonio con impregnación de hierro
Fe-HTATM	Tiomolibdato de hexil trimetil amonio con impregnación de hierro
k	Constante de velocidad de reacción
L	Litros
h	Hora
CHB	Ciclohexilbenceno
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración Directa
Fig.	Figura
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
g	Gramo
°C	Grados Celsius
HDN	Hidrodesnitrogenación

HDS	Hidrodesulfuración
HYD	Hidrogenación directa
K	Grados Kelvin
min	Minuto
mL	Mililitros
mmol	Milimol
psi	Libras por pulgada cuadrada
s	Segundos
t	Tiempo
μL	Microlitro
cm^{-1}	Número de onda
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
λ	Longitud de onda

INDICE

Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1 La Química de los Materiales.....	3
2.2 Catalizadores.....	4
2.3 Hidrotratamientos.....	8
2.4 Hidrodesulfuración.....	9
2.5 Catalizadores sulfurados.....	10
2.6 Métodos de síntesis.....	11
2.7 El papel del carbono en los catalizadores sulfurados no soportados.....	13
2.8 Catalizadores bimetálicos FeMoS.....	15
3. HIPÓTESIS.....	16
4. OBJETIVOS.....	17
4.1 Objetivos específicos.....	17
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	18
5.1. Síntesis del precursor tiomolibdato de amonio.....	18
5.2 Síntesis del precursor bimetálico Fe/Fe+Mo:0.5 (Fe-ATM).....	19
5.3 Síntesis del precursor tiomolibdato de hexiltrimetilamonio (HTATM).....	20
5.4 Síntesis del precursor bimetálico Fe/Fe+Mo:0.5 (Fe-HTATM).....	21
5.5 Obtención de los catalizadores.....	22
5.6. Caracterización de precursores.....	24

5.6. Determinación de actividad catalítica.....	25
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
7. CONCLUSIONES.....	31
8. REFERENCIAS	33
9. APÉNDICES	36

1. INTRODUCCIÓN

El accionar de nuestra sociedad está relacionado con el uso de la energía, la cual proviene de dos fuentes: renovables y no renovables. Las primeras son aparentemente inagotables como son las energías: solar, eólica, etc. A diferencia, las fuentes de energía como el petróleo, gas natural y el carbón, están dentro de las no renovables.

En este contexto y dada la importancia para el desarrollo industrial de una sociedad, el petróleo, conocido como el oro negro, tiene una importancia preponderante para muchos países, ya que, gracias a él, la planta productiva está vigente. Sin embargo, la materia prima del petróleo no tiene un uso inmediato, ya que hay varias etapas previas que están involucradas, desde la extracción del crudo, el cual muchas veces está a miles de metros por debajo del nivel del mar, siendo una labor muy notable dentro de la ingeniería, su extracción, traslado a las refinerías, para su posterior fraccionamiento y refinamiento. Una vez fraccionada esta materia prima se obtienen una serie de derivados, como son: la gasolina, queroseno, diésel, aceites, etc. Estos productos contienen una serie de compuestos contaminantes, por lo que es necesario llevar estos compuestos a nuevos procesos denominados hidrotratamientos (HDT). Es en este punto en donde se hacen presentes los catalizadores, los cuales son sustancias que modifican la velocidad de la reacción y en algunos casos la ruta de la reacción. En el caso de la reacción de hidrosulfuración (HDS) se busca retirar el azufre a fin de obtener un hidrocarburo con la menor cantidad; estos procesos efectuados en las refinerías, se efectúan en plantas de HDS, bajo la presencia de hidrógeno manteniendo una temperatura del orden de 350 C con una presión de 30 at, en donde son usados catalizadores de sulfuros de metales de transición soportados, tal es el caso del sulfuro de molibdeno teniendo como soporte a la alúmina y en algunos caso sistemas en donde se presenta un elemento promotor como el cobalto. En estos catalizadores constituidos por una fase activa y el soporte, se ha buscado entender la naturaleza de la fase activa, de manera que el estudio de los catalizadores no soportados, ha sido motivo de un interés científico y tecnológico, iniciando estos con la descomposición de moléculas sencillas como lo es el tiomolibdato de amonio (ATM) para generar el clásico sulfuro de molibdeno, MoS_2 .

Luego ir aumentando el grado de complejidad al estudiar el efecto del promotor y de una cadena alquílica en el ATM [1, 2].

En este trabajo de investigación se estudia un sistema que consideramos novedoso como lo es la formación de catalizadores no soportados de FeMoS por descomposición de tiomolibdatos de alquiltrimetil amonio, usando como modelo de reacción la HDS del dibenzotiofeno (DBT). En donde, la formación de estos materiales catalíticos se efectúa por un método denominado *ex-situ*, que implicó sintetizarlos fuera del reactor, para su posterior prueba dentro de un reactor tipo Batch en donde se simuló las condiciones de una planta de HDS. Este trabajo permitió la revisión de parámetros típicos en la medición de la actividad catalítica, usando una ecuación cinética de orden cero. Asimismo, se realiza una caracterización de los precursores mediante la espectroscopia de infrarrojo.

2. ANTECEDENTES

2.1 La Química de los Materiales

El principal fundamento de la química de los materiales consiste en utilizar métodos y tecnologías más recientes hasta la fecha para la creación de materiales más resistentes, económicos, eco-amigables, menos complejos, etc.

La química de los materiales es la rama encargada de las propiedades físicas y químicas de los materiales y su relación estructural, las cuales son características únicas y propias de cada material para diferente fin y pueden ser analizadas con diversas técnicas de caracterización en las cuales se pueden medir sus propiedades magnéticas, mecánicas y químicas. Existen gran cantidad de materiales que se han ido empleando día con día en el uso industrial como: la manufactura de automóviles, pinturas, aerosoles, construcción, etc.

Esta diversidad de materiales puede ser clasificada según las propiedades físicas y químicas que poseen, por ejemplo: como materiales cerámicos, materiales metálicos, materiales poliméricos y materiales semiconductores. La forma en la que estos materiales se comportan está dictaminada por la estructura que tienen, pudiendo ser cristalina o amorfa.

Hoy en día la introducción de nuevos materiales a la vida cotidiana ha ido cobrando mayor relevancia, gracias a las necesidades que el ser humano ha ido adquiriendo a lo largo del tiempo, mejores pinturas para sus casas u oficinas, mejores electrodomésticos para su bienestar o entretenimiento, nuevos instrumentos para el área de la medicina y el surgimiento de nuevas áreas de medicina como la biotecnología, programas espaciales con mejores equipos para sus incursiones al espacio, etc. Viendo esto, se puede decir que el uso de los materiales se ha ampliado exponencialmente [3, 4].

Uno de los avances más notables en el área de la química de los materiales ha sido en el campo de la catálisis a base de metales de transición, que se han empleado fuertemente en el área industrial durante mucho tiempo.

2.2 Catalizadores

Los catalizadores son compuestos químicos que se emplean para modificar la velocidad de la reacción, que en condiciones estándar tienden a tomar demasiado tiempo en llevarse a cabo. Existen diferentes tipos de catalizadores que son:

- Heterogéneos
- Homogéneos

Los catalizadores heterogéneos tienen como fundamento ser de diferente fase a la de los reactivos en una reacción química, gracias a esto la catálisis se lleva a cabo en la superficie del catalizador como dicta el modelo de Langmuir-Hinshelwood (Fig. 1)

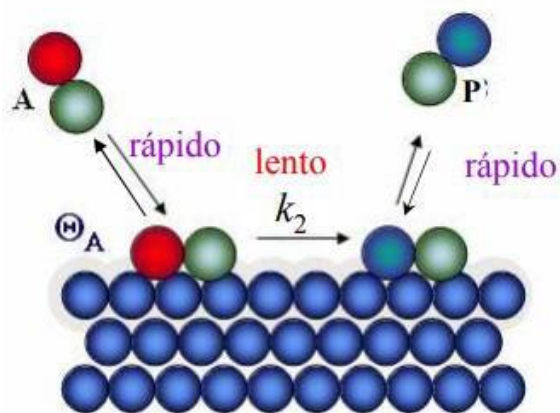
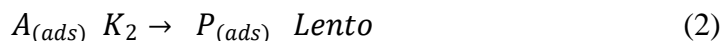
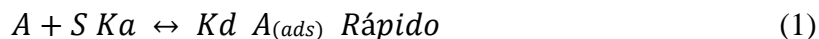


Fig. 1. Modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción unimolecular

En este modelo se señala, las siguientes etapas:



Entre los procesos catalíticos más importantes por su volumen de aplicación en estos momentos se pueden citar:

- La síntesis de amoníaco.
- La síntesis de ácido sulfúrico.
- La hidrogenación de aceites y grasas vegetales para consumo alimenticio.
- La desintegración catalítica que aumenta el rendimiento del petróleo en productos ligeros.
- La reformación de gasolinas para uso en automóviles y camiones.
- Los convertidores catalíticos en los escapes de automóvil para disminuir la contaminación atmosférica.
- Los procesos de HDT para disminuir impurezas del petróleo.

Estos procesos primeramente requieren de un estudio termodinámico, a fin de saber si la reacción es factible: luego la velocidad de la reacción, nos permitirá crear una expresión para poder conocer la variación de las concentraciones de las especies, con respecto al tiempo. Estas variaciones en la velocidad, pueden verse afectadas por la presencia de catalizadores. En la cinética química también se estudia el mecanismo de reacción, hacia donde es selectiva la reacción; en donde la ruta teórica (la del mecanismo), será confrontada con los datos experimentales, obtenidos de un estudio de espectrometría de masas [1, 5].

Para una reacción química del tipo:



La velocidad de la reacción puede representarse como:

$$v = \frac{dA}{dt} = - \frac{dB}{dt} = + \frac{dC}{dt} = + \frac{dB}{dt} \quad (5)$$

En el caso de una velocidad de orden cero, la velocidad es proporcional a la concentración elevada al exponente cero. En el caso de una de primer orden, entonces la velocidad será proporcional a la concentración, elevada a la potencia unitaria.

En el caso de una reacción de orden cero, se tendrá:

$$- \frac{d[A]}{dt} = kA^0 \quad (6)$$

$$- \int_{[A]_0}^{[A]} dA = k \int_0^t dt \quad (7)$$

$$A = - kt + [A]_0 \quad (8)$$

Que por otro lado en el caso de que la reacción sea de orden 1, se tendrá:

$$- \frac{d[A]}{dt} = kA^1 \quad (9)$$

$$- \int_{[A]_0}^A \frac{dA}{A} = k \int_0^t dt \quad (10)$$

$$\ln \frac{A}{[A]_0} = - kt \quad (11)$$

Para que una reacción química se lleve a cabo, es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas de reactivo como se observa en la Fig. 2.

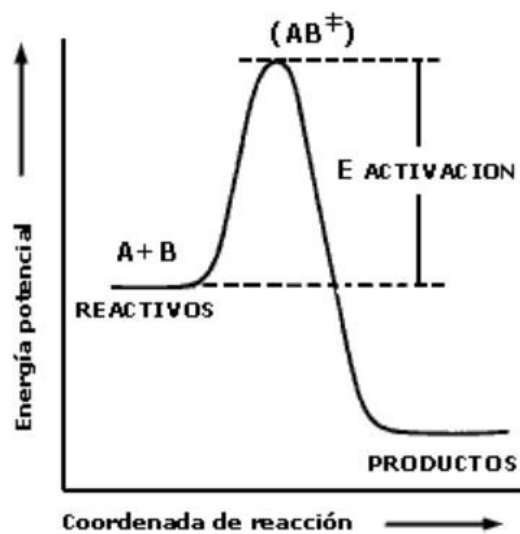


Fig. 2. Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica

2.3 Hidrotratamientos

Los HDT es hoy en día, uno de los procesos químicos más importantes para el refinado de los petróleos. El proceso consiste en la adición de hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con el fin de remover componentes tales como el S, N, y metales pesados de compuestos aromáticos mediante la saturación de estos, los cuales están presentes en mayor proporción en los crudos pesados y cuyos elementos u óxidos son definidos como tóxicos en términos ambientales.

Los procesos de HDT se pueden dividir en:

- hidrodesaromatización (HDA)
- hidrodeshidrogenación (HDN)
- hidrodeshidrogenación (HDM)
- hidrodeshidrogenación (HDO)
- HDS

Dependiendo de los compuestos a saturar o elementos a remover [1, 4].

En la actualidad las regulaciones ambientales a nivel mundial, como la EPA-2004 y la Euro IV, definieron que los productos derivados del petróleo, en especial los combustibles fósiles utilizados en los vehículos automotores, deben tener niveles muy bajos de azufre, 15 partes por millón en peso (ppmp) máximo para diesel según la American Fuel & Petrochemical Manufacturers (AFPM) en su publicación en línea “Diesel Sulfur” y 10 ppmp máximo para diesel y gasolina según la Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, haciendo que las industrias petroleras se vean con la tarea de mejorar los procesos de HDT con: la modernización y expansión de las unidades existentes, mejorar la calidad de crudo alimentado, incrementar las condiciones de reacción, temperatura - presión y el desarrollo de catalizadores más resistentes a los efectos desactivantes [6].

2.4 Hidrodesulfuración

La HDS es una reacción utilizada en HDT en presencia de hidrógeno y un catalizador para la remoción del sulfuro en compuestos orgánicos presentes en el crudo, el cual se lleva a cabo en diferentes tipos de pasos según sea la naturaleza del crudo y la del catalizador.

De todo lo anterior, se puede apreciar la importancia de entender y controlar el comportamiento de la reacción de HDS, cuya intensidad varía en relación con las condiciones de reacción, así como del catalizador utilizado. Para el proceso de HDS los catalizadores más empleados son los metálicos sulfurados con soporte de alúmina. En la Fig. 3 se puede apreciar las rutas que toma el dibenzotiofeno (DBT) al momento de someterla a un hidrotratamiento en la cual se va o por la ruta directa o por la ruta lenta [7].

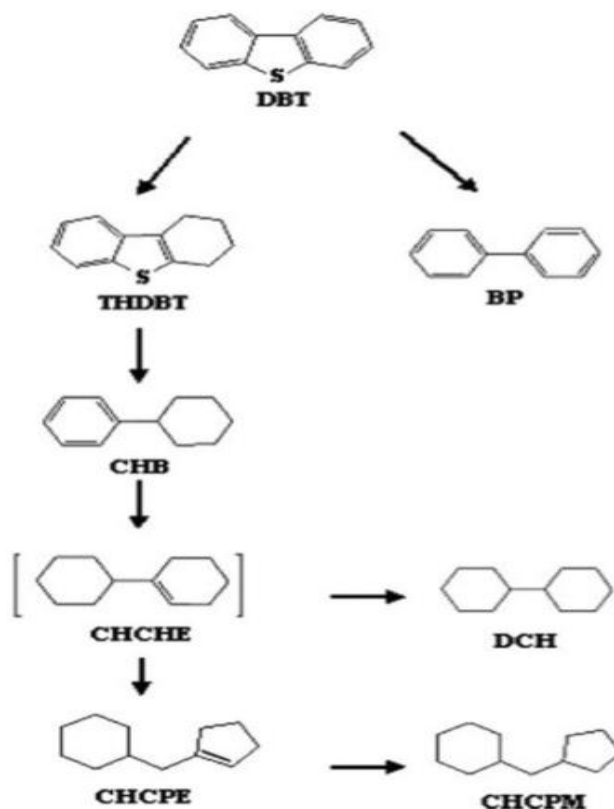


Fig. 3. Reacción modelo de la HDS para el DBT [35].

2.5 Catalizadores sulfurados

Los catalizadores más usados en los procesos de HDT, particularmente la HDS usa catalizadores en base a los sulfuros de los metales de transición (TMS). Como se observa en la Fig. 4 la mayoría de los TMS guardan una relación con la actividad catalítica y su posición en la tabla periódica, si bien no los más activos, los más usados son los sulfuros de molibdeno y tungsteno; a diferencia de los de mayor actividad catalítica, como son los sulfuros de: Rutenio, Osmio, Rodio y Renio, pero materiales más costosos [8, 9].

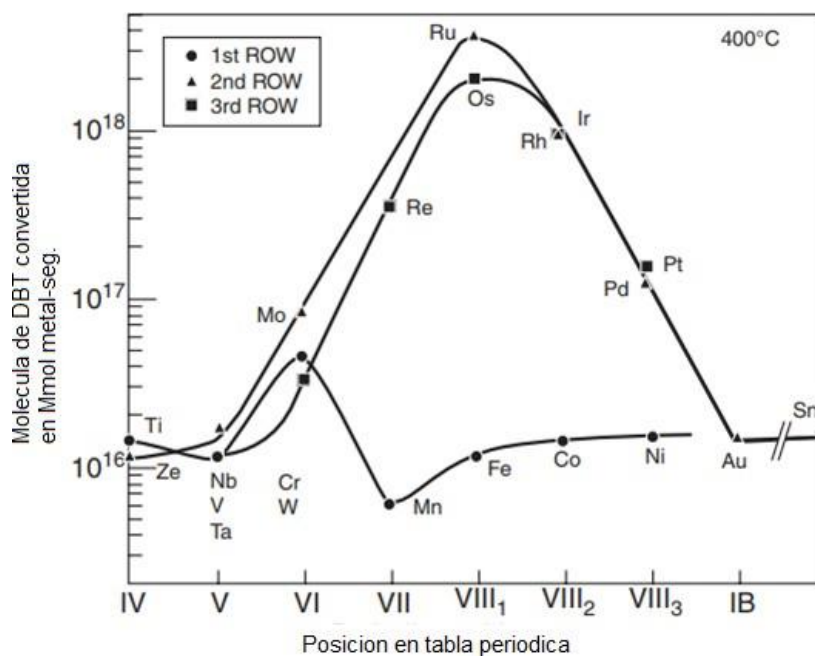


Fig. 4. Gráfica de actividad catalítica para diferentes metales de transición [5]

Generalmente en la industria se utilizan los TMS soportados en alúmina, sílice, carbón, etc. Sin embargo, los estudios de reactividad señalan que algunos TMS no soportados presentan una mayor actividad y/o selectividad en comparación con los tradicionales soportados. Las altas actividades para catalizadores no soportados se relacionan con una mayor población de sitios activos y la ausencia de las interacciones metal/soporte.

2.6 Métodos de síntesis

Para la síntesis de catalizadores sulfurados existen diversos caminos que se pueden tomar para obtenerlos, dependiendo qué camino tomemos serán las propiedades físicas y químicas que obtenga el producto.

Los diversos métodos se pueden dividir en dos tipos que son: los métodos clásicos, usados con mayor regularidad en la industria ya que se tiene más certeza de cómo serán las propiedades de los productos al finalizar la síntesis. Y los métodos modernos, que aún siguen en desarrollo y los resultados podrían variar ya que no se conoce mucho sobre estos métodos.

Entre los métodos clásicos se distinguen los métodos más empleados en laboratorio y la industria que son:

- Método cerámico
- Método hidrotermal
- Precipitación homogénea de sulfuros
- Descomposición térmica de tiosales
- Comeración
- Co-precipitación

Método cerámico: Es uno de los métodos más antiguos utilizados para la síntesis de materiales sólidos, consiste en calentar dos sólidos no volátiles a temperaturas altas la cual es utilizada para que exista la fusión o difusión de los reactivos utilizados. Su uso no se limita solo en los laboratorios, sino también a nivel industrial para la síntesis de materiales como óxidos metálicos, sulfuros, aluminosilicatos, entre otros.

Precipitación Homogénea de Sulfuros (HSP): En este método, dos o más sales son disueltas antes de agregar un agente sulfurante. Uno de los reactivos más utilizados para este proceso es el sulfuro de amonio y la mezcla es evaporada hasta la sequedad, luego es sometida a un proceso de reducción-sulfuración [9,10].

Método Hidrotermal: En este método los reactivos son calentados en una autoclave con agua, HCl u otro tipo de disolventes, una de las síntesis hidrotermales que se han trabajado es la de sulfuro de molibdeno colocando MoO_3 y Na_2S en una autoclave y mezclándolos en una solución de HCl a ciertos intervalos de tiempo para obtener un sólido negrizo (MoS_2) [11].

Descomposición térmica de tiosales: En este método de síntesis se parte de una tiosal, denominada precursor del catalizador. Esta se descompone en un reactor de alta presión en presencia de hidrógeno, un disolvente; así, como de la sustancia azufrada, En el trayecto la tiosal se descompone para generar el catalizador [12].

Estos métodos son de los más utilizados a nivel laboratorio o industria para la síntesis de precursores y de catalizadores de sulfuros con metales de transición. Por otro lado, estos métodos se pueden llevar en condiciones diferentes a las que llamamos *método in situ* y *método ex situ*, los cuales se diferencian el uno al otro por la técnica de obtención de los catalizadores.

Método *in situ*: En este método el precursor previamente sintetizado se añade al autoclave o reactor en el que la reacción de hidrotratamiento se va a llevar a cabo para obtener el producto sin el elemento del tratamiento (S_2 , N_2 , C_2) y también obtener el catalizador, en este caso, sulfuros de metales de transición.

Método *ex situ*: En este método el precursor previamente sintetizado se somete a una descomposición térmica en hornos especializados a diferentes condiciones atmosféricas (en gas de H_2S , N_2 , etc....) para la obtención de catalizadores sulfurados.

2.7 El papel del carbono en los catalizadores sulfurados no soportados

El carbón ha ido adquiriendo un rol importante en las propiedades de los catalizadores, ya que modifica propiedades fisicoquímicas, como puede ser el área superficial, así como la actividad catalítica.

Las primeras investigaciones fueron reportadas por Chianelli, et al., quienes encontraron en los catalizadores de MoS_2 y WS_2 la presencia de carbón estructural, en donde átomos de azufre son sustituidos por átomos de carbono, generando los compuestos tipo $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_x$ y $\text{WS}_{2-x}\text{C}_x$ respectivamente. Este mismo comportamiento se encontró en el sistema compuesto por el $\text{RuS}_{2-x}\text{C}_x$ [14-16].

Estos catalizadores logran esta composición una vez que alcanzaron su estabilidad, esto es, que ya no modifican su composición, siendo en este caso después de unas 12 h, una vez que fueron sujetos al proceso de hidrotratamiento, en un reactor tipo batch, en donde para monitorear la actividad catalítica se usó un sistema compuesto por DBT en presencia del disolvente decalina, con hidrógeno a alta presión (30 atm).

Estas investigaciones pioneras fueron la pauta para que se explorará el uso de los tiometalatos de tetraalquilamonio, como precursores de catalizadores. En este esquema los tiometalatos de amonio, particularmente de molibdeno y tungsteno, ya habían sido usados como precursores, siendo la síntesis de ellos ampliamente conocida.

Asimismo, los tiometalatos de tetraalquilamonio ya eran sujetos de síntesis, en donde se usaba distintos caminos [17-20]. Un avance notable fue desarrollado por Alonso et al, quienes sintetizaron estos tiometalatos de tetraalquilamonio usando un método acuoso, produciendo estos compuestos precursores con buenos rendimientos [12, 13]. De manera que dada la importancia del carbono se buscó añadir de una manera sistemática, carbono proveniente de la cadena alquílica a los tiometalatos de amonio, a fin de estudiar el carbón denominado estructural, es decir el carbón que sustituye átomos de azufre superficiales, además del carbón proveniente del solvente, la decalina [14, 15].

Dado que estas investigaciones buscaron modificar las propiedades, entonces se han explorado el uso de variantes, como son el método de síntesis (*ex situ*), así como el uso de promotores, a fin de incrementar la actividad catalítica [21, 22]. A la fecha se sigue explorando el papel del carbono, buscando relacionar esta presencia con la actividad catalítica.

2.8 Catalizadores bimetalicos FeMoS

Usualmente, los catalizadores de HDS contienen como fase activa el MoS_2 y WS_2 promovidos con Co o Ni obteniéndose materiales no estequiométricos con fases catalíticas más activas, tipos NiMoS, CoMoS, NiWS y CoWS. La alta actividad catalítica de estos sulfuros bimetalicos depende en gran medida del grado de interacción existente entre los metales constituyentes.

Por otro lado, los catalizadores FeS_2 han sido poco estudiados debido a que han mostrado una menor actividad catalítica en el HDS de DBT [23-25], mientras que el sistema FeMoS apenas ha sido estudiado. Los primeros artículos sobre catalizadores FeMoS no soportados utilizaron compuestos precursores como el tiomolibdato de etilendiamina de hierro, y se probaron en reacciones modelo HDS y HDN [26-29]. Más recientemente, A. Olivas, et al. estudiaron la influencia de Co, Ni y Fe como promotores en catalizadores de MoS_2 para las reacciones de hidrotratamiento de furfurilamina y DBT. En el trabajo de A. Olivas. et al. evaluaron la actividad catalítica mediante la conversión del sustrato utilizando un microrreactor de flujo continuo en fase gaseosa y encontraron que la actividad catalítica seguía el siguiente orden: $\text{Ni/MoS}_2 > \text{Co/MoS}_2 > \text{Fe/MoS}_2$ [30].

Más recientemente, nuestro grupo de investigación sintetizó un catalizador FeMoS a partir de la descomposición térmica *in situ* de precursores tiomolibdatos de hexiltrimetilamonio impregnados con una sal de hierro, con una relación atómica de $\text{Fe/Fe+Mo} = 0.5$. Se encontró que el catalizador obtenido presentaba una fase más activa tipo FeMoS o $\text{FeMoS}_{2-x}\text{C}_x$ para la HDS del DBT en comparación con el catalizador de referencia MoS_2 [35].

En este trabajo se propone la síntesis de catalizadores no soportados tipo FeMoS a partir de la descomposición térmica de precursores tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio vía *ex situ*. Se estudiará los efectos de la incorporación de carbono y de hierro sobre la actividad catalítica en la reacción de HDS del DBT.

3. HIPÓTESIS

Recientemente se ha encontrado que los catalizadores FeMoS obtenidos por la descomposición térmica *in situ* de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio presentan fases más activas para la reacción de HDS en comparación con el catalizador de referencia MoS₂. En este sentido, se propone que los catalizadores FeMoS obtenidos por la descomposición térmica *ex situ* serán activos en la reacción de HDS del DBT.

4. OBJETIVOS

- Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad catalítica de catalizadores no soportados FeMoS obtenidos por descomposición *ex situ* de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio.

4.1 Objetivos específicos

- Sintetizar el precursor tiomolibdato de amonio (ATM) para obtener el catalizador sulfuro de molibdeno (MoS_2), etiquetado como Mo-1.
- Sintetizar el precursor bimetálico Fe/Fe+Mo con una relación atómica de 0.5 (Fe-ATM), a fin de generar el catalizador bimetálico FeMoS, etiquetado como Mo-2.
- Sintetizar el precursor tiomolibdato de hexiltrimetilamonio (HTATM), para obtener el catalizador $\text{MoS}_{2-x}\text{-C}_x$, etiquetado como Mo-3.
- Sintetizar el precursor bimetálico Fe/Fe+Mo con una relación atómica de 0.5 (Fe-HTATM), para obtener el catalizador $\text{FeMoS}_{2-x}\text{-C}_x$, etiquetado como Mo-4.
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados.
- Caracterizar las propiedades físico-químicas de los catalizadores.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1. Síntesis del precursor tiomolibdato de amonio

Se disuelven 10 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ($\text{H}_24\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99% pureza, Sigma-Aldrich) en 30 mL de agua destilada hasta homogeneizar, luego se añaden 100 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH , 28-30%, Sigma-Aldrich) y se mezclan hasta homogeneizar la solución. Esta solución se calienta hasta alcanzar la temperatura de 60 °C, bajo agitación constante y con burbujeo de sulfuro de hidrógeno, H_2S (g) durante 3 h, como se observa en la Fig. 5.



Fig. 5. Imagen del montaje del sistema para la síntesis del precursor ATM

Después de las 3 h de reacción, el producto se deja cristalizar mediante un baño de hielo. Posteriormente se obtiene se separa el producto filtrando con vacío, se lava con alcohol isopropílico y después de secarse se almacena en atmósfera de nitrógeno (N_2). La descomposición térmica del precursor ATM genera el catalizador MoS_2 , etiquetado como Mo-1.

5.2 Síntesis del precursor bimetálico Fe/Fe+Mo:0.5 (Fe-ATM)

El método consiste en impregnar el precursor ATM con nitrato de hierro (FeNO_3). En un vaso de precipitado se colocan 0.8132 g de ATM previamente sintetizado y 1.2847 g de nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98% pureza, Sigma-Aldrich) y se le añaden 40 mL de alcohol isopropílico. La mezcla se mantiene durante 3 horas a 60 °C, evitando la proyección de la mezcla mediante el uso de un vidrio de reloj, el cual funciona como una tapa. Al final de la evaporación se recupera el sólido como se observa en la Fig. 6 y se guarda en atmósfera de N_2 . La descomposición térmica del precursor Fe-ATM genera el catalizador FeMoS , etiquetado como Mo-2.

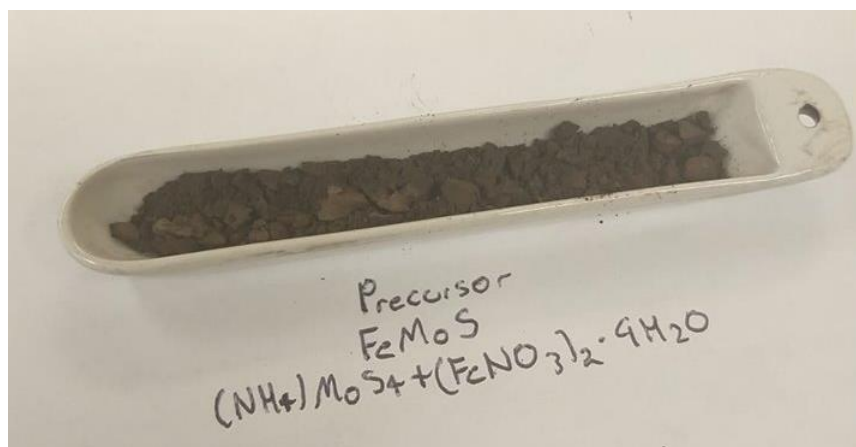


Fig. 6. Imagen del precursor de Fe-ATM

5.3 Síntesis del precursor tiomolibdato de hexiltrimetilamonio (HTATM)

Se disuelven 1.5 g de ATM en 40 mL de agua destilada hasta homogeneizar, luego se le añaden 2.6375 g de bromuro de hexiltrimetilamonio ($((\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br})$, 98% pureza, Sigma-Aldrich), y la solución resultante se mantiene en agitación constante durante 3 horas a temperatura ambiente. Una vez terminada la reacción se deja reposar el producto en baño de hielo a fin de inducir la cristalización. El producto cristalizado se filtra por succión al vacío, lavándose con pequeñas cantidades de alcohol isopropílico. Después de secarse (Fig. 7), se almacena en atmósfera de N_2 . La descomposición térmica del precursor HTATM genera el catalizador $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_x$, etiquetado como Mo-3.

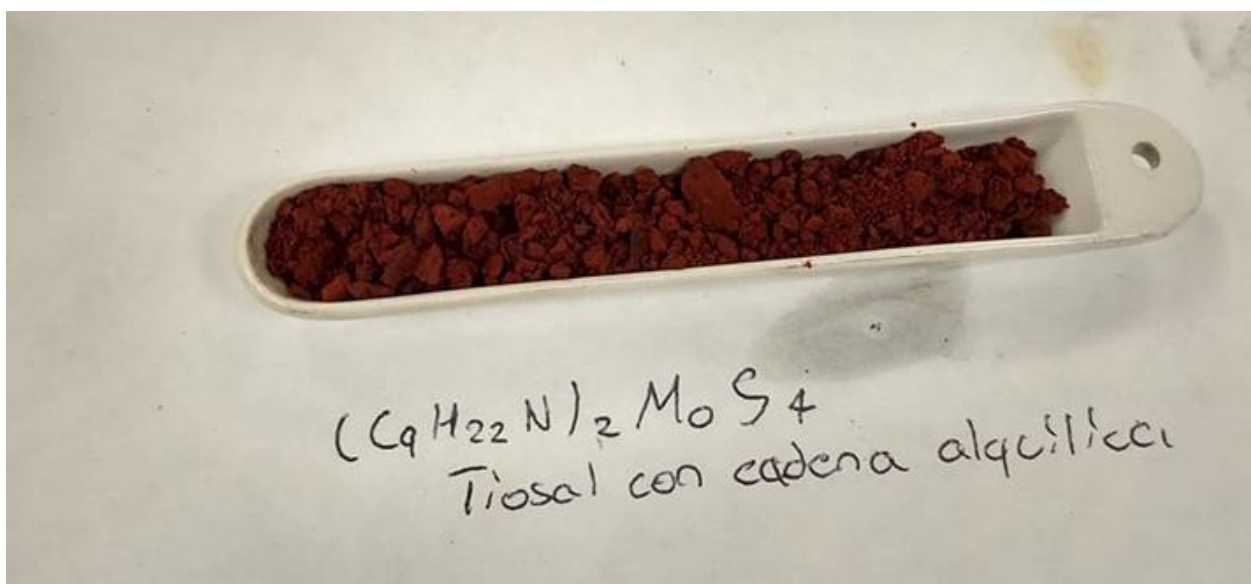


Fig. 7. Imagen del precursor HTATM

5.4 Síntesis del precursor bimetálico Fe/Fe+Mo:0.5 (Fe-HTATM)

Para preparar el precursor Fe-HTATM se utiliza el producto previamente sintetizado HTATM. Se disuelven 0.75 g de HTAM y 0.6035 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 40 mL de acetona. Esta solución se mantiene bajo agitación constante a 60°C por 3 horas. Durante la reacción se debe mantener el volumen inicial, añadiendo la cantidad de acetona que se requiera. Después del tiempo de reacción, se evapora paulatinamente. Finalmente, el producto se filtra y una vez seco se almacena en ambiente de N_2 . El precursor se puede observar en la Fig. 8. La descomposición térmica del precursor Fe-HTATM genera el catalizador $\text{FeMoS}_{2-x}\text{C}_x$, etiquetado como Mo-4.



Fig. 8. Imagen del precursor Fe-HTATM

5.5 Obtención de los catalizadores

A fin de obtener los catalizadores, los distintos precursores son sujetos a un proceso de descomposición térmica. El proceso consiste en colocar en una canoa de porcelana la cantidad adecuada para generar un gramo de catalizador (Tabla I). Este será llevado a un tratamiento térmico, en un horno tubular, al cual se le aplica una rampa de temperatura de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 450 °C, la que se mantiene durante 2 h, en presencia de N₂, con un flujo volumétrico de 10/12.69 mL/seg, 2.85 L/h. Los catalizadores resultantes tienen una apariencia oscura y similar entre ellos como se observa en las Fig. 9, 10 y 11.

Tabla I. Masas teóricas y reales de precursores utilizadas para síntesis de catalizador			
Catalizador	Precursor	Masa de precursor (g)	Masa del catalizador obtenido (g)
Mo-1	ATM	1.626	1.0189
Mo-2	Fe-ATM	2.0979	0.7424
Mo-3	HTATM	2.6814	0.5075
Mo-4	Fe-HTATM	1.230	0.750



Fig. 9. Aspecto visual de catalizador Mo-1



Fig. 10. Aspecto visual de catalizador Mo-2

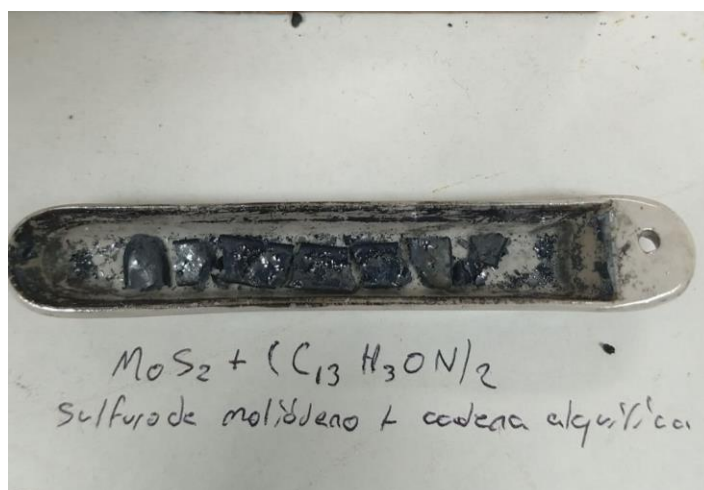


Fig.11. Aspecto visual de catalizador Mo-3

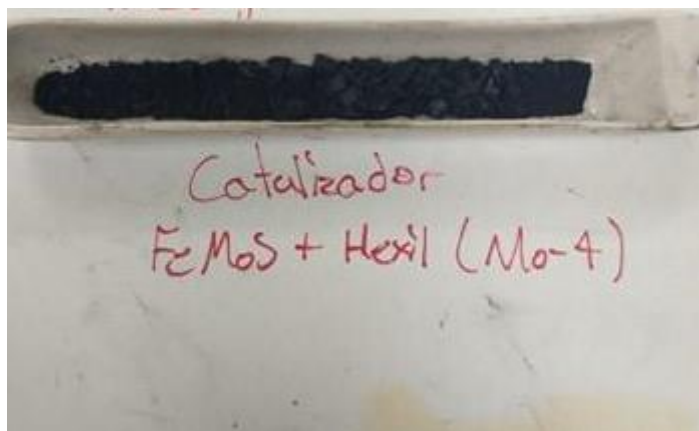


Fig. 12. Aspecto visual de catalizador Mo-4

5.6. Caracterización de precursores

Los catalizadores Mo-1, Mo-2, Mo-3 y Mo-4 se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Se utilizó un espectrómetro de infrarrojo Perkin-Elmer en modo transmisión. Esto para determinar las frecuencias de los enlaces característicos del material.

El método de obtención del espectro infrarrojo implica un pretratamiento a la muestra donde se mezcla aproximadamente 1 mg de la muestra a analizar con 95 mg de Bromuro de Potasio (KBr) grado espectro anhidro. Acto seguido se tritura en un mortero de ágata, y con ayuda de un dispositivo para la elaboración de pastillas de infrarrojo, aplicando una presión de 3000 psi hasta formar una pastilla traslúcida y uniforme.

Una vez obtenida la pastilla se seca en el horno por un mínimo de 6 horas a 35 °C, posteriormente la pastilla es colocada en el portamuestras del espectrómetro; el espectro se obtiene considerando un intervalo de 4000 a 370 cm^{-1} considerando 100 ciclos.

5.6. Determinación de actividad catalítica

Con el fin de determinar la actividad catalítica es necesario el uso de un reactor de lote, denominado reactor batch, Parr 452HC, en este caso de acero inoxidable, con una capacidad de 300 mL. En este caso se coloca la cantidad adecuada de precursor para generar 300 mg de catalizador. Esta cantidad se colocará en el reactor, al cual se le añade 100 mL de decalina ($C_{10}H_{18}$, 98% pureza, Sigma-Aldrich), el cual funciona como disolvente, asimismo se añade 4.4 g del material, el cual funcionará como molécula de prueba, siendo en este caso, DBT. Este sistema se cargará con H_2 (g) a la presión de 400 psi, esto a temperatura ambiente.

Una vez efectuadas las pruebas de fuga; el sistema se empieza a calentar gradualmente, siguiendo escalas de 50 °C, con una agitación de 200 rpm, hasta alcanzar la temperatura de 350 °C; modificando la velocidad de agitación a 600 rpm. Una vez que se alcanza estas condiciones se empieza a monitorear la actividad catalítica, es decir, las condiciones de 350 °C serán las correspondientes a tiempo cero. El seguimiento de la actividad catalítica será por cinco horas, en donde se usa un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama (GC-FID) Agilent 7890A utilizando una columna HP-5 (5% phenyl Methyl siloxan, 30 m \times 320 μ m \times 0.25 μ m). Durante la primera hora se tomarán tres muestras cada 20 min, luego dos muestras cada hora, hasta llegar a las cinco, siendo la cantidad de muestra de 1 μ L, la cual es tomada con una jeringa propia para análisis por cromatografía de gases.

Esta muestra es motivo de estudio por cromatografía de gases, en donde se irá monitoreando la transformación del DBT en productos de reacción, con respecto al tiempo. Estos datos permiten evaluar el porcentaje de conversión del DBT, la selectividad y la constante específica de velocidad de reacción, dada por la letra k.

En el caso de la constante específica de velocidad de reacción esta puede ser evaluada siguiendo un modelo de orden cero, la cual se evaluó mediante la siguiente expresión:

$$X = k't \quad (12)$$

En donde X es la fracción convertida de DBT, para evaluarla es necesario obtener previamente el valor de x (fracción medida en el cromatógrafo), luego mediante la diferencia de $(1 - x)$, determinamos el valor de X.

El valor de la constante específica de velocidad de reacción se evalúa, determinando primeramente el valor de la pendiente, k' , luego se usa la siguiente ecuación para determinar k.

$$k = k' n_{DBT} \left(\frac{1}{60}\right) \left(\frac{1}{0.300}\right) = [\text{mol} / \text{g}\cdot\text{s}] \quad (13)$$

La reacción de HDS del DBT puede presentarse mediante dos rutas: la desulfuración directa (DDS) y la hidrogenación (HYD). La ruta de HYD tiene como principales productos el bifenilo (BF), el ciclohexilbenceno (CHB) y tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), además de ciclohexilciclopentilmetano (CHCPM) y dicitclohexil (DCH), mientras que en la DDS el BF es el producto de referencia.

A partir de estos datos es posible determinar la selectividad, considerando los productos directos de la reacción del DBT, mediante la expresión:

$$\text{HYD/DDS} = \frac{[\text{CHB}] + [\text{THDBT}]}{[\text{BF}]} \quad (14)$$

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizaron los precursores ATM, Fe-ATM, HTATM y Fe-HTATM y se caracterizaron por FTIR. Las principales bandas de absorción por FTIR se describen en la Tabla II (los espectros se encuentran en el Apéndice 1.) El ATM presenta una señal de absorción a un número de onda aproximado a 482 cm^{-1} , atribuido a la vibración del estiramiento del enlace Mo-S [17].

Tabla II. Resultados del análisis FTIR de los precursores sintetizados			
ATM		Fe-ATM	
Número de onda IR (cm^{-1})	Asignación	Número de onda IR (cm^{-1})	Asignación
482	Mo-S	504	Mo-S
1401	N-H	1402	N-H
3137	N-H	3132	N-H
-	Fe-O	610	Fe-O
-	Fe-S	608	Fe-S
-	C-H	-	C-H
-	C-H	-	C-H
HTATM		Fe-HTATM	
Número de onda IR (cm^{-1})	Asignación	Número de onda IR (cm^{-1})	Asignación
475	Mo-S	532	Mo-S
1483	N-H	1385	N-H
3404	N-H	3429	N-H

-	Fe-O	-	Fe-O
-	Fe-S	606	Fe-S
2856	C-H	2922	C-H
2955	C-H	2956	C-H

Para los precursores de los catalizadores Mo-2, Mo-3, y Mo-4 se observa que la señal de absorción que corresponde a los enlaces Mo-S se desplaza hacia valores cercanos a 500 cm^{-1} , hecho que coincide con lo reportado por Alonso et al [13]. Además, en los espectros se encontraron picos de absorción a 1401 y 3137 cm^{-1} correspondientes a las señales de estiramiento N-H del grupo NH^{4+} .

En el caso de los precursores que contienen hierro se encuentran bandas Fe-S y Fe-O localizadas entre los $600\text{-}610\text{ cm}^{-1}$ las cuales se asemejan a las bandas encontradas por Zhang et al. [31], corroborando así la incorporación de hierro en los precursores Mo-2 y Mo-4.

Después de la descomposición térmica de precursores se obtuvieron los catalizadores etiquetados como Mo-1, Mo-2, Mo-3 y Mo-4, cuyas principales características se describen en la Tabla IV.

Etiqueta del Catalizador	Precursor	Fase activa del catalizador
Mo-1	ATM	MoS ₂
Mo-2	Fe-ATM	FeMoS
Mo-3	HTATM	MoS _{2-x} C _x
Mo-4	Fe-HTATM	FeMoS _{2-x} C _x

En la Tabla IV se presentan los datos de actividad catalítica de los catalizadores sintetizados, en donde se aprecian los valores de selectividad, porcentaje de conversión y de las constantes específicas de velocidad de reacción. Los resultados de selectividad nos indican que los catalizadores Mo-1 y Mo-2 tienen alta selectividad por la ruta de HYD mientras que los catalizadores Mo-3 y Mo-4 tienen preferencia por la ruta de DDS.

Con respecto a la actividad catalítica encontramos que el Mo-1 catalizador presenta el valor más alto para la constante específica de velocidad de reacción, este valor es muy parecido al obtenido por otros grupos de investigación en donde se ha obtenido el catalizador MoS₂ a partir del ATM [32], considerando un modelo de orden cero.

Tabla IV. Actividad catalítica y selectividad de los catalizadores								
Catalizadores	Selectividad (%)					Conversión DBT (%)	HYD/DDS	$k (\times 10^7)$ mol s ⁻¹ g ⁻¹)
	CHCPM	DCH	CHB	BF	THDBT			
Mo-1	6	21	4	13	6	60	2.82	22.5
Mo-2	2	13	2	14	2	38	1.52	17.1
Mo-3	0.9	5	0.8	12	5	23.4	0.84	7.9
Mo-4	0.9	5	0.7	12	5	31.92	0.90	11.66

Asimismo, se observa que la influencia del hierro en el MoS₂ es disminuir la constante específica de velocidad, $\frac{k_{Mo-2}}{k_{Mo-1}}$, ya que la relación entre estas constantes es de 0.76, hecho que señala el efecto inhibitorio de hierro en el sistema FeMoS; corroborando el comportamiento señalado por L. Alvarez et al [33]. Este comportamiento difiere del tradicional efecto de sinergia encontrado en otros sistemas bimetálicos, como el CoMoS, en la reacción de HDS [34].

Para el caso del Mo-3 también se observa una disminución más acentuada de la constante específica de velocidad con respecto al catalizador Mo-1, se encontró una relación $\frac{k_{Mo-3}}{k_{Mo-1}} = 0.35$. Con respecto a los catalizadores obtenidos a partir de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio, generalmente el carbón tiene un papel benéfico en la dispersión del sulfuro de molibdeno, esto es, generando cristalitos de MoS₂, con pocas capas atómicas, en donde se efectúa la sustitución de átomos de azufre por átomos de carbono [20, 21] y como resultado mejor actividad catalítica. Sin embargo, en el caso de poseer cadenas alquílicas, de notable longitud, entonces el carbón que no es estructural juega un papel no beneficioso bloqueando los sitios activos. Los resultados sugieren que la baja actividad catalítica del catalizador Mo-3 puede deberse al exceso de carbón proveniente de la cadena alquílica, para corroborar esta idea es necesario explorar otras cadenas alquílicas más cortas.

En el caso del Mo-4, la relación de constantes es $\frac{k_{Mo-4}}{k_{Mo-1}} = 0.52$, lo cual reitera el papel inhibidor de la presencia de hierro y de carbono en exceso. También se observa que la relación de cocientes de constantes $\frac{k_{Mo-4}}{k_{Mo-3}} = 1.46$, lo que indica que el Mo-4 es mejor con respecto al Mo-3. En este caso en particular, se observa que la presencia de hierro mejora la actividad catalítica de catalizadores obtenidos por descomposición térmica *ex situ* de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio. En este sentido, es interesante ampliar el estudio de estos catalizadores para esclarecer las fases activas FeMoS o FeMoS_{2-x}C_x responsables de la mejora de la actividad catalítica observada.

De acuerdo a los resultados obtenidos, los catalizadores tipo Mo-4 presentan dos propiedades muy interesantes en la HDS: la presencia de carbono que mejora la selectividad a DDS y la incorporación de hierro mejora dicha actividad catalítica.

7. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos por la medición de actividad y selectividad catalítica y la caracterización por el método de FTIR se llega a las siguientes conclusiones:

- La caracterización de los precursores por el método de FTIR permitieron identificar las bandas características de los materiales sintetizados.
- Los cocientes de $\frac{HYD}{DDS}$ señalan que los catalizadores que no contienen carbono en su estructura tienden a la ruta de HYD. Mientras que los catalizadores que sí contienen carbono se inclinan hacia la ruta de DDS.
- El valor encontrado para la actividad catalítica del MoS₂ ($22.5 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$) en este trabajo. El valor es comparable con valores reportados por otros grupos de investigación.
- Los valores de constante de velocidad de reacción encontradas en los catalizadores disminuyen de la siguiente manera: Mo-1 > Mo-2 > Mo-4 > Mo-3.
- El hierro tiene un efecto inhibitor cuando se incorpora en el catalizador a través de la descomposición térmica *ex situ* del Fe-ATM, se encontró un cociente $\frac{k_{Mo-2}}{k_{Mo-1}} = 0.76$. Esto sugiere que la fase FeMoS obtenida tiene menor actividad catalítica para la HDS en comparación con el MoS₂.

- La relación $\frac{k_{Mo-3}}{k_{Mo-1}} = 0.35$ muestra una disminución en la actividad catalítica para el catalizador Mo-3, debido al posible bloqueo de los sitios activos del catalizador por las moléculas de carbón de la cadena alquímica.
- El Mo-4 también presenta una disminución en la constante de velocidad específica con respecto al MoS₂ que se puede atribuir a la presencia de hierro y a un exceso de carbono.
- El Mo-4 resultó ser mejor que el Mo-3 con una relación de $\frac{k_{Mo-4}}{k_{Mo-3}} = 1.47$. Esto sugiere la formación de alguna fase activa en HDS tipo FeMoS o FeMoS_{2-x}C_x interesante para catalizadores selectivos para ruta DDS de HDS.

8. REFERENCIAS

1. S. Fuentes, G. Díaz (1997) *Catalizadores ¿La Piedra Filosofal Del Siglo XX?* Segunda Edición (La Ciencia Para Todos). Fondo De Cultura Económica.
2. R.R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres (2009) *Catal Today* 147:275–286.
3. G. Salas-Banuet, O Restrepo Baena, B. Cockrell, J Ramírez-Vieyra, M. Noguez-Amaya (2012) *La Química y la Ciencia e Ingeniería de los Materiales* 79(175): 70-96.
4. R.G. de la Torre Sánchez (2016) *Mundo nano* 9(16).
5. R.R. Chianelli, *Oil Gas Sci Techn* (2006) 61(4): 503-513.
6. G. Salas-Banuet, O Restrepo Baena, B. Cockrell, J Ramírez-Vieyra, M. Noguez-Amaya (2012) *La Química y la Ciencia e Ingeniería de los Materiales* 79(175): 70-96.
7. R.Z. Lee, F.T.T. Ng (2006) *Catal Today* 116:505-511.
8. O. Weisser, S. Landa (1973) *Sulfide Catalysts, Their Properties and Applications*. Pergamon, Oxford.
9. T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli (1981) *J Catal* 67:430-445.
10. K.C. Pratt, J.V. Sanders, N. Tamp (1980) *J Catal* 66:82.
11. R. Candia, B.J. Clausen, H. Topsoe (1981) *Bull Soc Chim Belg.* 90:1225.
12. G. Alonso, G. Aguirre, I.A. Rivero, S. Fuentes (1998) *Inorg Chim Acta* 274:108-110.
13. G. Alonso, V. Petranovskii, M. Del Valle, J. Cruz-Reyes, A. Licea-Claverie, S. Fuentes (2000) *Appl Catal A: Gen* 197(1):87-97.
14. R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro (1985) U.S. Patent 4,528,089 To Exxon.
15. R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro (1981) U.S. Patent 428,822 To Exxon.
16. R.R. Chianelli, G. Berhault (1999) *Catal Today* 53:357-366.

17. J.W. McDonald, G.D. Friesen, L.D. Rosenhein, W.E. Newton (1983) *Inorg Chim Acta* 72, 205–210.
18. T.E. Wolff, J.M. Berg, K.O. Hodgson, R.B. Frankel, R.H. Holm (1979) *J Am Chem Soc* 101: 4140-4150.
19. G. Berhault, A. Mehta, A. Pavel, J. Yang, L. Rendon, M.J. Yacaman, L. Cota, A. Duarte, R.R. Chianelli (2001) *J Catal* 198: 9-19.
20. S.P. Kelty, G. Berhault, R.R. Chianelli (2007) *Appl Catal A: Gen* 322:9-15.
21. J. Espino, L. Álvarez, C. Ornelas, J.L. Rico, S. Fuentes, G. Berhault, G. Alonso (2003) *Catal Lett* 90:71-80.
22. H. Nava, C. Ornelas, A. Aguilar, G. Berhault, S. Fuentes, G. Alonso (2003) *Catal Lett* 86: 257-265.
23. T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli (1981) *J Catal* 67:430-445.
24. W.L.T.M. Ramselaar, R.H. Hadders, E. Gerkema, V.H.J. De Beer, A.M. Van der Kraan (1989) *Appl Catal* 51:263-28.
25. W.L.T.M. Ramselaa, M.W.J. Crajé, R.H. Hadders, E. Gerkema, V.H.J. De Beer, E.M. Van der Kraan (1990) *Appl Catal* 65:69-84.
26. T.C. Ho, A.R. Young, R.R. Chianelli (1988) U.S. Patent 4,792,541 to Exxon.
27. A.J. Jacobson, T.C. Ho, R.R. Chianelli, T. Pecoraro (1989) U.S. Patent 4,820,677.
28. T.C. Ho, R.R. Chianelli, A.J. Jacobson (1994) *Appl Catal A: Gen* 114:127-139.
29. S. Göbölös, Q. Wu, F. Delannay, P. Grange, B. Delmon, J. Ladriere (1986) *Polyhedron* 5(1-2):219-224.
30. A. Olivas, T.A. Zepeda, I. Villalpando, S. Fuentes (2008) *Catal Commun* 9:1317-1328.
31. W. Zhang, S. Shi, W. Zhu, C. Yang, S. Li, X. Liu, N. Hu, L. Huang, R. Wang, Y. Suo, Z. Li, J. Wang (2017) *ACS Appl Mater Interfaces* 9(38):32720–32726.
32. G. Krüss (1884) *Ann Chem* 225:1-57.
33. L. Alvarez, J. Espino, C. Ornelas, J.L. Rico, M.T. Cortez, G. Berhault, G. Alonso (2004) *J Mol Catal A: Chem* 210:105–117.

34. W. Trakarnpruk, B. Seentrakoon (2007) *Ind Eng Chem Res* 46(7):1874-1882.
35. Romero-Sánchez, L.B., Alonso-Núñez, G., Prieto-García, (2021) *Reac Kinet Mech Cat* **133**, 1027–1044

9. APÉNDICES

Espectros de IR de los precursores a) ATM, b) Fe-ATM, c) HTATM y d) Fe-HTATM

