



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

**ESTUDIO DEL EFECTO DE
ENVEJECIMIENTO DEL
TIOMOLIBDATO DE AMONIO EN LA
REACCIÓN DE HDS DEL DBT**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA:
MASURANIA BELLO TORRES

DIRECTORES DE TESIS
DR. JUAN CRUZ REYES
DR. J. MARIO DEL VALLE GRANADOS

TIJUANA, B. C.

NOVIEMBRE 2014

RESUMEN

Uno de los temas de estudio que ocupa al mundo de los materiales es el envejecimiento de los mismos, entendido como la alteración de las cualidades de un compuesto por el paso del tiempo.

El siguiente trabajo presenta el estudio del efecto de envejecimiento del precursor tiorbato de amonio (TMA) en la actividad catalítica de MoS_2 , usando como reacción modelo la hidrosulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT). El efecto de envejecimiento es seguido por espectroscopia infrarroja (FT-IR) y ultravioleta-visible.

El TMA fresco se prepara por el método de Kruss [24] y se ensaya su preservación de las siguientes maneras: por liofilización, bajo atmósfera de nitrógeno, inmerso en la solución madre o expuesto a la atmósfera.

El estudio por espectroscopia de UV-vis permitió identificar las bandas de las transiciones electrónicas correspondientes al grupo tetraédrico (MoS_4^{2-}) a 317 y 468 nm, También se detectaron unas bandas débiles de absorción asociada con la especie oxidada MoOS_3^{2-} a ≈ 195 nm y 280 nm.

La espectroscopia FT-IR de las muestras de TMA fresco y preservado todas presentan la banda de absorción correspondiente al estiramiento del enlace molibdeno-azufre a 478 cm^{-1} . Sólo en la muestra expuesta a la atmósfera se observa la banda de absorción del enlace molibdeno-oxígeno a 924 cm^{-1} .

Se midió la constante de velocidad de la reacción de HDS del DBT con los catalizadores de MoS_2 . La constante de velocidad del catalizador derivado del TMA guardado bajo atmósfera de nitrógeno y del inmerso en la solución madre disminuyó en el orden de 7%, comparado con el catalizador derivado del TMA fresco, mientras que la constante de velocidad del catalizador derivado del TMA expuesto a la atmósfera disminuyó un 21%. Este resultado indica que el efecto de envejecimiento de la tiosal de TMA causó una ligera caída en la actividad catalítica de los catalizadores.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la oportunidad de vivir y de cumplir uno de los retos personales más importantes.

Al doctor Juan Cruz Reyes que ha influido en este trabajo con su experiencia y sus consejos. Muchas gracias por su apoyo.

Al doctor José Mario Del Valle por su valiosa disposición durante la realización de la tesis.

Al doctor Raúl Romero Rivera, gracias por ser siempre de ayuda en el laboratorio de catálisis.

A Luis López Sosa e Isaac Velázquez Hernández de manera especial por la generosidad y disposición de transmitir sus conocimientos y experiencias profesionales. Gracias amigos por su buen ejemplo.

A mi esposo J. Enrique Delgadillo por su apoyo incondicional en este proyecto.

RECONOCIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California.

A las becas Kyoto por el financiamiento de mi carrera universitaria.

A mis compañeros de laboratorio de catálisis heterogénea por su amabilidad en compartir parte de su experiencia, Yesenia, Andrea y Víctor.

A los compañeros del laboratorio de biofarmacia por el apoyo brindado al proporcionar parte de su equipo y espacio de trabajo.

Un merecido reconocimiento a las familias Alvarado-Bello y Montes Bello, sus constantes muestras de afecto han sido de gran ayuda para continuar este largo trayecto.

A mis padres que en paz descansen:

Celestino Bello Andrés y Leobarda Torres Blanco.

Con el mayor cariño y respeto a ustedes que me dieron la vida.

ÍNDICE

Página

I. GENERALIDADES.....	1
I.1 Compuestos organoazufrados del petróleo.....	2
I.2 Hidrotratamiento (HDT).....	3
I.3 Hidrodesulfuración.....	4
I.4 Sulfuro de molibdeno.....	5
II. ANTECEDENTES.....	6
II.1 Métodos de síntesis de sulfuros de metales de transición.....	7
II.1.1 Método de crecimiento de cristales.....	7
II.1.2 Preparación del sulfuro de molibdeno por comaceración.....	7
II.1.3 Precipitación homogénea de sulfuros (PHS).....	8
II.1.4 Descomposición de una tiosal.....	8
II.2 Métodos de síntesis de tiomolibdatos.....	8
II.2.1 Método de Berzelius.....	9
II.2.2 Descomposición de una tiosal (método de Krüss).....	9
II.2.3 Descomposición de una tiosal (método de Berhault).....	9
II.3 Métodos alternos de síntesis de sulfuros de metales de transición.....	10
II.3.1 Método hidrotérmico.....	10
II.3.2 Método de sonoquímica.....	10
II.4 Método para evaluar la constante de velocidad de reacción específica (<i>K</i>).....	11
II.4.1 Actividad catalítica del sulfuro de molibdeno catalizador proveniente del tiomolibdato de amonio.....	12
II.5 Hipótesis.....	16
II.6 Objetivo general.....	16
II.7 Objetivos específicos.....	16
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	17
III.1 Reactivos.....	17
III.2 Síntesis del tiomolibdato de amonio, (NH ₄) ₂ MoS ₄	18
III.3 Conservación del precursor TMA.....	21
III.3.1 Conservación del precursor TMA por liofilización.....	21
III.3.2 Conservación del precursor TMA bajo atmósfera de N ₂	22
III.3.3 Conservación del TMA inmerso en la solución madre.....	22
III.3.4 Conservación del precursor TMA expuesto a la atmósfera.....	23
III.4 Caracterización del TMA por espectroscopia UV-Vis.....	23

III.5	Caracterización del TMA por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)	24
III.6	La actividad catalítica	26
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
IV.1	Caracterización por espectroscopia de UV-vis e Infrarrojo con transformada Fourier (FT-IR) y.....	28
IV.2	Actividad catalítica y selectividad.....	29
V.	CONCLUSIONES	32
VI.	REFERENCIAS	33
VII.	ANEXOS	36

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
Fig.1. Estructura del sulfuro de molibdeno hexagonal	5
Fig.2. Rutas de HDS del DBT	13
Fig.3. Sistema de síntesis del tiomolibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	19
Fig.4. Matraz contenido TMA, en baño de hielo	19
Fig.5. a) Sistema de filtrado al vacío, b) Bomba de vacío	20
Fig.6. Cristales secos de TMA	20
Fig.7. Cristales de TMA, conservados en un liofilizador FreezeDrySystem/Freezone 4.5 LABCONCO.....	21
Fig. 8. a) Tanque de gas de N_2 , b) Cristales de TMA bajo atmósfera de N_2	22
Fig. 9. Cristales de TMA, inmerso en la solución madre	22
Fig.10. Cristales de TMA, expuesto a la atmósfera	23
Fig.11. Espectrofotómetro UV-Vis Hatch, Modelo DR 5000.....	24
Fig.12 Soluciones de TMA después de 40 días de conservación por diferentes métodos, que se analizaron por espectroscopia UV-Vis.....	24
Fig.13 Equipo para FT-IR: a) Mortero, b) Troquel, c) Porta-muestra, d) Muestra en Pastilla de KBr	25
Fig.14 Espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer, Modelo Spectrum GX	25
Fig.15. Reactor Parr de alta presión de 300 mL, para la HDS de DBT	26
Fig.16. Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A GC System.....	27
Fig.17. Gráfica de la constante de velocidad relativa a la muestra de MoS_2 probada.....	30

LISTA DE TABLAS

<u>Tabla</u>	<u>Página</u>
Tabla I. Consumo mundial de energía primaria (2009).....	1
Tabla II. Composición elemental del petróleo	2
Tabla III. Ejemplos de compuestos azufrados contenidos en el petróleo	3
Tabla IV. Tabla comparativa de la constante de velocidad específica, k , con catalizadores MoS_2 y WS_2 , obtenidos por descomposición in situ	14
Tabla V. Bandas características de IR y UV-Vis del TMA y TTA	15
Tabla VI. Reactivos utilizados en la síntesis del TMA.....	17
Tabla VII. Bandas características del UV-Vis e IR del TMA fresco y del TMA conservado.....	29
Tabla VIII. Resultados de actividad y selectividad en la HDS del DBT en los catalizadores de MoS_2 después de 5 h de reacción.....	29

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
HDT	Hidrotratamiento
HDS	Hidrodesulfuración
HDN	Hidrodesnitrogenación
DSD	Desulfuración directa
HID	Hidrogenación directa
HDO	Hidrodesoxigenación
DBT	Dibenzotiofeno
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
BF	Bifenilo
CHB	Ciclohexílbenceno
DCH	Diciclohexilo
CHCPM	Ciclohexilciclopentilmetano
SMT	Sulfuros de metales de transición
PHS	Precipitación homogénea de sulfuros
DTI	Descomposición de una tiosal impregnada
TMA	Tiomolibdato de amonio
TTA	Tiotungstato de amonio
TMA-A	Tiomolibdato de amonio fresco
TMA-B	Tiomolibdato de amonio liofilizado
TMA-C	Tiomolibdato de amonio bajo atmósfera de nitrógeno
TMA-D	Tiomolibdato de amonio inmerso en la solución madre
TMA-E	Tiomolibdato de amonio expuesto a la atmósfera
MoS ₂	Sulfuro de molibdeno
WS ₂	Sulfuro de tungsteno
MoS ₂ -A	Sulfuro de molibdeno obtenido por la descomposición del TMA-A
MoS ₂ -B	Sulfuro de molibdeno obtenido por la descomposición del TMA-B

MoS ₂ -C	Sulfuro de molibdeno obtenido por la descomposición del TMA-C
MoS ₂ -D	Sulfuro de molibdeno obtenido por la descomposición del TMA-D
MoS ₂ -E	Sulfuro de molibdeno obtenido por la descomposición del TMA-E
Fig.	Figura
°C	Grado centígrado
K	Grado Kelvin
% v	Porcentaje en volumen
m ²	Metro cuadrado
KHz	Kilohertz
MHz	Megahertz
FT-IR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
UV-Vis	Ultra violeta visible
<i>k</i>	Constante de velocidad específica
psi	Libras por pulgada cuadrada
mL	Mililitros
g	Gramos
s	Segundos
min	Minutos
h	Horas
rpm	Revoluciones por minuto
mmol	Milimol
Ec.	Ecuación
PF	Peso fórmula
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
KBr	Bromuro de potasio
Mbar	Milibar
mmHg	Milímetros de mercurio
MPa	Mega pascales
FID	Detector de ionización a la flama
<i>X</i>	Fracción de conversión de DBT
<i>k'</i>	Constante de velocidad

m	Pendiente de la recta
t	Tiempo
$[A_0]$	Concentración molar inicial
Cat	Catalizador

I. GENERALIDADES

El petróleo, el gas, el carbón, la energía nuclear, la hidroelectricidad y las energías renovables son las fuentes primarias de energía de mayor demanda en el mundo. A partir de ellas se obtienen fuentes de energía útil: combustibles como las gasolinas, el keroseno, el gas doméstico y la electricidad. El porcentaje de consumo mundial de los diferentes tipos de energía primaria se muestra en la tabla I.

Tabla I. Consumo mundial de energía primaria (2009). [1]

Fuente de energía primaria	Porcentaje (%)
Petróleo	33.1
Carbón	29.9
Gas natural	23.9
Hidroelectricidad	6.7
Energía nuclear	4.4
Energías renovables	1.9

Como se puede observar en la **Tabla I**, la industria del petróleo ocupa el primer lugar en cuanto a la fuente de energía primaria. El petróleo es una mezcla de hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrógeno, además de otros átomos como nitrógeno, azufre y oxígeno; así como trazas de algunos metales.

GENERALIDADES

El azufre es uno de los heteroátomos no deseables presentes en el petróleo. Si el contenido de azufre es alto, se generará gases de SO_x, los cuales contaminarán el medio ambiente. Estos gases, provenientes principalmente de las gasolinas, contribuyen al efecto invernadero del planeta y al fenómeno conocido como lluvia ácida. En la **Tabla II** se muestra la composición de los distintos constituyentes del petróleo.


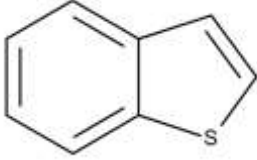
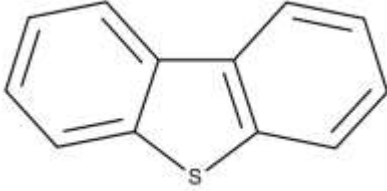
Tabla II. Composición elemental del petróleo [2]

Elemento	% en peso
Carbón	83-87
Hidrógeno	11-16
Azufre	≤4
Nitrógeno	0,2

I.1 Compuestos organoazufrados del petróleo

Los compuestos organoazufrados en el crudo generalmente son de dos tipos: de cadenas lineales y heterocíclicas, que van desde los más simples a las más complejas. Algunos de cadena lineal son los tioles, entre ellos los mercaptanos (RSH), sulfuros (RSR) y disulfuros (RSSR). Los heterocíclicos son principalmente compuestos de varios tiofenos, formados con uno o varios anillos, con sustituyentes tipo alquil o aril. En la **Tabla III**, se muestran algunos compuestos azufrados típicos, encontrados en el petróleo. [3]

Tabla III. Ejemplos de compuestos azufrados heterocíclicos contenidos en el petróleo.

Compuesto	Estructura
Tiofeno	
Benzotiofeno	
Dibenzotiofeno	

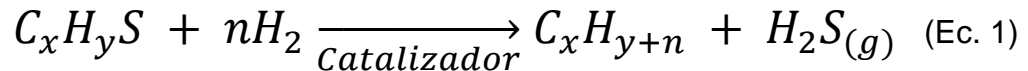
I.2 Hidrotratamiento (HDT)

Los sulfuros de metales de transición han sido usados en procesos de hidrotratamiento desde 1930. Esto con el fin de reducir la presencia de fracciones de petróleo que contienen heteroátomos (S, N y O), que afectan el proceso de refinación. A fin de disminuir el contenido de estos contaminantes, los productos que se salen de la torre de destilación se someten a una serie de procesos en presencia de hidrógeno, denominados hidrotratamientos, los que incluyen: hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), y la hidrogenación (HID) [4, 5 y 6].

I.3 Hidrodesulfuración (HDS)

La HDS es un proceso que mayormente elimina el azufre de varios tiocompuestos orgánicos presentes en los distintos cortes de petróleo, utilizando hidrógeno en condiciones de alta presión y temperatura, junto con un catalizador. Entre los compuestos que presentan mayor resistencia a la remoción de azufre destacan los derivados del tiofeno como el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), encontrando que la reactividad de HDS depende críticamente del tamaño molecular y de la estructura del compuesto que contiene azufre [7, 8].

La reacción general de hidrodesulfuración es la siguiente:



En este proceso el catalizador transfiere electrones entre el organosulfuro y el metal; esto ocurre en los átomos superficiales de la fase activa del catalizador. En general, mientras mayor sea el área superficial accesible con fase activa, la actividad catalítica será mayor.

Entre otras variantes del catalizador se puede encontrar el sulfuro de molibdeno con el Ni o Co, esto con el fin de disminuir el contenido de nitrógeno, o bien, mejorar la HDS [4, 9].

I.4 Sulfuro de Molibdeno

El sulfuro de molibdeno, MoS_2 , es un compuesto ampliamente estudiado en química de materiales. La estructura cristalina del MoS_2 hexagonal Fig. 1 está compuesta por prismas trigonales que están interconectados para formar una red de capas apiladas de S-Mo-S relativamente cortas entre sí. El enlace entre átomos vecinos es fuerte (iónico-covalente), mientras que el enlace entre capas de diferente grupo es muy débil (tipo Van der Waals) [10]. La distancia entre capas de MoS_2 apiladas en el eje c es de 0.61 nm.

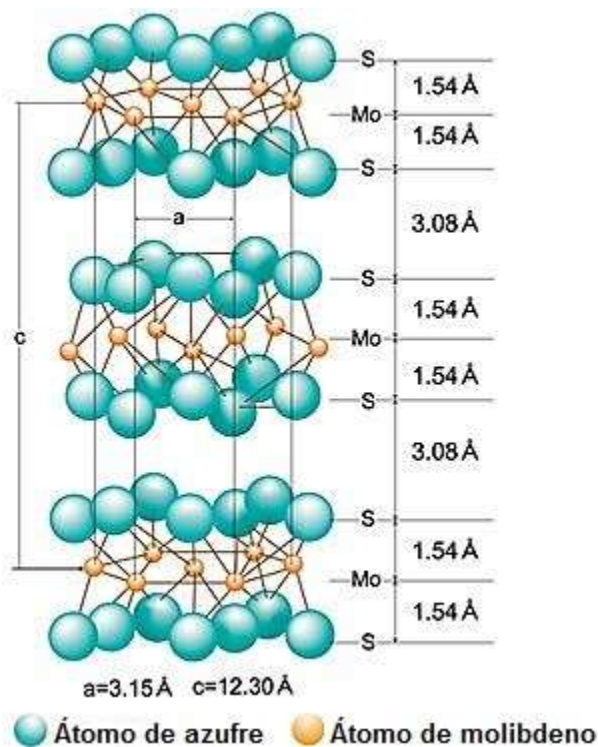


Fig.1. Estructura del sulfuro de molibdeno hexagonal [11]

El MoS_2 se usa como un catalizador soportado en los HDT, principalmente en HDS. Dada la estructura de capas de MoS_2 , este material es usado como lubricante de metales sujetos a condiciones críticas de temperatura y presión. Esta área dedicada al estudio de materiales con propiedades de lubricantes es conocida con el nombre de tribología [12].

II. ANTECEDENTES

Los sulfuros de los metales de transición, SMT, son catalizadores que se usan con frecuencia en procesos de HDT, particularmente en las reacciones de HDS. En la HDS, los catalizadores como sulfuros de molibdeno y tungsteno son ampliamente usados.

Una monografía clásica sobre TMS catalizadores es la escrita por Otto. Weisser y Stanislav Landa, *“Sulfide catalysts, Their Properties and Applications”* [13]. En esta se plasma un panorama del estudio de estos compuestos catalíticos, incluyendo: algunos métodos de preparación, regeneración de los catalizadores, sus propiedades fisicoquímicas, así como su actividad catalítica (hidrodesulfuración, HDS; deshidronitrogenación, HDN; deshidrooxigenación, HDO, etc); así como también estudios relacionados con la selectividad de estos compuestos.

Dado el notable interés científico y tecnológico de estos compuestos catalíticos, se han generado monografías (*reviews*, por su nombre en inglés) más recientes, que describen un panorama pormenorizado del conocimientos alrededor de estos compuestos: Entre los más influyentes tenemos a los siguientes: *“Unsupported Transition Metal Sulfide Catalysts: 100 years of science and application”* [14], *“Periodic Trends Transition Metal Sulfide Catalysis: Intuition and Theory ”*[15], *“Surface Inorganic Chemistry and Metal-Based Catalysis”* [16].

II.1 Métodos de síntesis de sulfuros de metales de transición

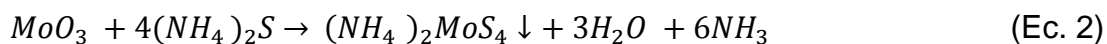
Particularmente en el caso del sulfuro de molibdeno, este compuesto, dada su importancia en el campo de la catálisis, ha sido sintetizado por distintos caminos a fin de modificar sus características texturales, como: área superficial, tamaño del cristal, tamaño y forma de los poros internos, etc., que a su vez influyen modificando su comportamiento catalítico. Enseguida se apuntan los más notables.

II.1.1 Método de crecimiento de cristales

En este método se colocan en un tubo de cuarzo los elementos de partida, molibdeno y azufre. El extremo del tubo se sella, luego se deposita un yodo, el cual tiene la función de ser un gas acarreador, enseguida se sella el otro extremo, habiendo aplicado vacío en el dispositivo. El sistema es llevado a tratamiento térmico [17].

II.1.2 Preparación del sulfuro de molibdeno por co-maceración

En este método, publicado originalmente en 1971, se mezcla el óxido de molibdeno con el sulfuro de amonio. La solución es llevada a sequedad a la temperatura de 333-353K (60-80° C), generándose el tiomolibdato de amonio [18]. Posteriormente, al entrar en contacto con una corriente de hidrógeno y ácido sulfhídrico se produce el sulfuro de molibdeno [19].



II.1.3 Precipitación homogénea de sulfuros (PHS)

Este método se usa en la síntesis de sulfuros puros y mixtos, generalmente en catalizadores no soportados. En estos se usa una solución acuosa de la sal de molibdeno con una solución de solución de sulfuro de amonio, la cual se somete a agitación con un tratamiento térmico durante 36 h a la temperatura de 343 K (70° C). Luego se filtra y se somete a un tratamiento térmico en presencia de una mezcla de ácido sulfhídrico e hidrógeno. El producto de este tratamiento es el sulfuro de molibdeno (Candia et al., 1981) [20, 21].

II.1.4 Descomposición de una tiosal

En este método de síntesis se descompone un precursor – tiomolibdato de amonio -- por la acción del calor a la temperatura de 673 K (400 °C), en presencia de una mezcla al 15%v de ácido sulfhídrico en hidrógeno. Se observó que las áreas de estos compuestos varían de 5 a 85 m²/g, dependiendo de la velocidad de calentamiento.

Fuentes et al. (1988) sintetizaron sulfuros puros y mixtos mediante un método denominado “descomposición de una tiosal impregnada” (DTI) [22]. *Una de las características de los compuestos catalíticos generados por estos métodos es que sus muestras tienen áreas superficiales modestas.*

II.2 Métodos de síntesis de tiomolibdatos

Dado que los catalizadores de sulfuro de molibdeno se pueden obtener por la descomposición del tiomolibdato de amonio precursor, en este apartado se mencionaran algunos métodos de síntesis para el tiomolibdato de amonio, precursor del sulfuro de molibdeno.

II.2.1 Método de Berzelius

Los tetrametalatos de calgonenuros pueden prepararse a partir de una solución amoniaca de heptamolibdato $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ o de oxotungstato $[\text{WO}_4]^{-2}$ a la cual se pasa un flujo de H_2S [23, 24].

II.2.2 Descomposición de una tiosal (método de Krüss)

Este es un método muy usado, el cual consiste en disolver 5 g de heptamolibdato de amonio en 15 mL de agua con 50 mL de hidróxido de amonio; a esta solución se le pasa un flujo de ácido sulfhídrico durante 30 min, luego se observa la precipitación de cristalitas de tiomolibdato de amonio [25].

II.2.3 Descomposición de una tiosal (método de Berhault)

Berhault *et al* desarrollaron un interesante método de síntesis del tiomolibdato de amonio, el cual hace uso de 4 g de heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, los cuales son disueltos en 20 mL de agua. A esta solución se le añaden 38.4 mL de sulfuro de amonio concentrado, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (20 %v), la mezcla se calienta a la temperatura de 333 K durante una hora; posteriormente, se deja enfriar en un baño de hielo a fin de inducir la cristalización. Acto seguido los cristales son separados por filtración, lavados con alcohol isopropílico y secados a temperatura ambiente [26].

II.3 Métodos más recientes de síntesis de sulfuros de metales de transición

II.3.1 Método hidrotérmico

Este método usa como condiciones hidrotérmicas un sistema acuoso, alta temperatura y presión. El uso de estas condiciones representa un camino original, que busca la elaboración de nuevos compuestos con morfologías características. Un camino para la síntesis del MoS₂ es el propuesto por Deavers et al [27]. En su trabajo la descomposición del TMA se llevó a cabo en un reactor batch de 250 mL, en el cual se puso 2.8 g de TMA en 100 mL de agua. La reacción se ensayó en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de H₂S. En algunos experimentos se añadió sulfuro de amonio o azufre elemental. El tiempo de reacción varía de 15 min a 4 h, con una temperatura de 473 a 573 K. Los sulfuros de molibdeno resultantes tienen la característica de presentar alta área superficial (80-100 m²/g).

Peng et al. también sintetizaron sulfuro de molibdeno pobremente cristalino, con escasas capas atómicas. En su método parten del heptamolibdato de amonio hidratado, el cual combinan con azufre e hidrazina. Esta síntesis se lleva a cabo en una autoclave a una temperatura de 170 a 200 °C [28].

II.3.2 Método de sonoquímica

El método está basado en el rompimiento de los enlaces químicos con la aplicación de ondas ultrasónicas de energía con frecuencia entre 20 KHz-10 MHz. El fenómeno físico responsable de los procesos sonoquímicos es la cavitación acústica. Un ejemplo típico de preparación del sulfuro de molibdeno por este método es como sigue: se mezcla hexacarburo de molibdeno (2.5 g, 9.5 mmol) y azufre (0.75 g, 23 mmol) en 35 mL de una solución de 1,2,3,5-tetrametilbenceno, irradiándola con ondas ultrasónicas durante 1.5 h a la temperatura de 80 °C en atmósfera de Ar. El polvo negro que resulta es tratado térmicamente a fin de sublimar el azufre [29].

II.4. Método para evaluar la constante de velocidad de reacción específica (k)

Con el propósito de evaluar la actividad de los catalizadores, se realizan estudios cinéticos, que sirven para calcular la constante de velocidad de reacción, k . La HDS de DBT para los MoS_2 catalizadores se ha reportado en la literatura como siguiendo una cinética de orden cero [30, 35, 36] que lleva a la ec. 4, donde la fracción de conversión es directamente proporcional al tiempo de reacción. Esta ecuación corresponde a la de una recta que parte del origen ($y = mx + b$; $b = 0$), donde la pendiente está representada en la ec. 5.

$$X = \left(\frac{k'}{[A]_0} \right) t \quad (\text{Ec. 3})$$

$$m = \left(\frac{k'}{[A]_0} \right) \quad (\text{Ec. 4})$$

donde:

X= Fracción de conversión de DBT

k' = Constante de velocidad

$[A]_0$ = Concentración molar inicial

t = Tiempo

m = Pendiente de la recta

La constante de velocidad de la reacción, k , se calcula multiplicando la pendiente "m" obtenida de la Ec. 5, por el cociente entre el número de moles de DBT (n_{DBT}) y la masa del catalizador (m_{cat}) y por el factor de conversión de minutos a segundos, como se expresa en la Ec. 6

$$k = (m) \left(\frac{n_{\text{DBT}}}{m_{\text{cat}}} \right) \left(\frac{1}{60} \right) = [\text{mol/gs}] \quad (\text{Ec. 5})$$

II.4.1 Actividad catalítica del sulfuro de molibdeno catalizador proveniente del tiomolibdato de amonio

A fin de conocer la capacidad catalítica de los catalizadores es común apoyarse en la cinética química, esto para determinar la constante de velocidad de reacción específica, k .

Esta constante se calcula a partir de una ecuación cinética o ley de velocidad, que en el caso de los sulfuros de molibdeno catalizadores suele ser de orden cero o de primer orden. Una reacción modelo es la HDS del DBT.

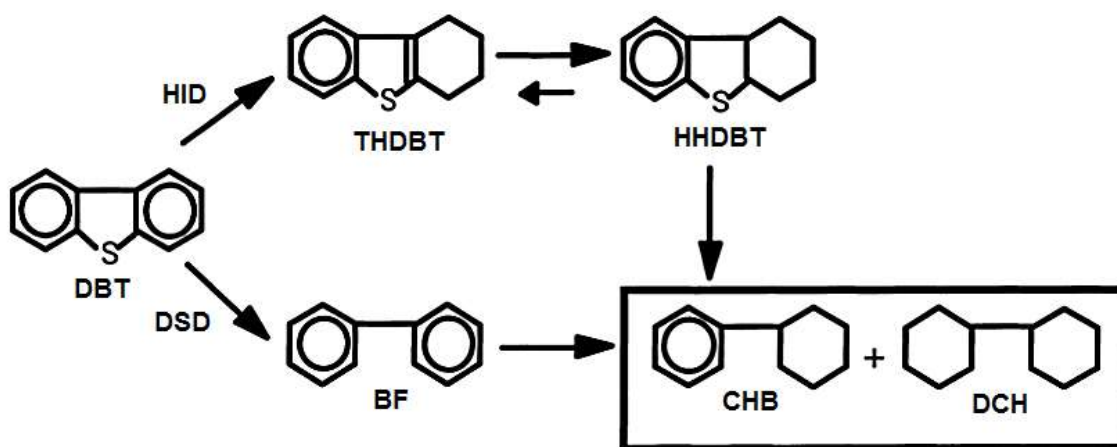


Fig. 2. Rutas de HDS del DBT [31].

La cual puede seguir dos rutas diferentes (Fig. 2). En la primera, la reacción sigue el camino de desulfuración directa (DSD), donde el átomo de azufre es extraído directamente de la molécula de DBT que conduce a la formación de bifenilo (BF). En la segunda ruta se produce primero la hidrogenación (HID) de un anillo aromático del DBT, dando el intermediario tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), seguido de hidrogenación parcial del anillo tiofénico que da el hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). Después de la hidrogenación se da una etapa de desulfuración en donde el azufre es extraído y se forma una cantidad significativa de ciclohexílbenceno (CHB).

ANTECEDENTES

El CHB, se puede formar por la eliminación del azufre del THDBT o por la hidrogenación del BF, que se transforma en dicitclohexilo (DCH) y en ciclohexil-ciclopentilmetano (CHCPM). Algunos investigadores han estudiado esta reacción de HDS del DBT, tal es el caso de M. Houalla et al., [32, 33].

Siguiendo este modelo para la HDS del DBT, distintos grupos de investigación reportan la constante de velocidad específica usando catalizadores sintetizados con métodos diversos, así como con variantes del precursor.

El MoS_2 catalizador de HDS, se puede preparar al utilizar un método de activación in situ. Éste método utiliza las sales precursoras del catalizador, junto con compuestos orgánicos en una solución de hidrocarburo que contiene azufre, se presuriza con hidrógeno y se calienta a 623 K, después de 5 h de reacción se obtienen sulfuros metálicos activos.

En la **Tabla IV** se presentan algunos valores correspondientes a las constantes específicas de velocidad de reacción usando como catalizadores al MoS_2 y WS_2 en esta reacción modelo.

ANTECEDENTES

Tabla IV. Tabla comparativa de la constante de velocidad específica, k , con catalizadores de MoS_2 y WS_2 obtenidos por descomposición in situ.

Catalizador	$k \times 10^{-7}$ (mol/g-s)	Condiciones de reacción	Referencia
MS (MoS_2)	24	DBT= 4.4 g, Decalina=100 mL, T= 350 °C, P=450 psi, Agitación= 600 rpm	[34]
MS (MoS_2)	19	DBT= 4.4 g, Decalina= 100 ml, T= 350 °C, P=450 psi, Agitación= 600 rpm	[35]
MS (MoS_2)	6.0	DBT= 9.39g, Decalina= 142.5 ml, T= 350 °C, P=450 psi, Agitación= 600 rpm	[36]
WS₂	8.0	DBT= 22.4 g, Decalina= 475 mL, T= 350 °C, P= 73 psi, Agitación= 1200 rpm	[37]
WS₂	6.5	T= 350 °C, P= 450 psi, Agitación= 600 rpm	[38]

Los valores de las constantes corresponden a catalizadores que se obtuvieron de la descomposición térmica in situ de tiosales.

En la Tabla V se reportan las frecuencias de las bandas de absorción en el infrarrojo y las λ_{max} en el UV-Vis, características de los precursores tiorbato de amonio (TMA) y tiorungstato de amonio (TTA).

ANTECEDENTES

Tabla V. Bandas de absorción IR y UV-Vis características del TMA y TTA.

Compuesto	FT-IR (cm-1)	UV-Vis λ (nm)	Referencia
TMA	476	467, 316, 341	[39]
TTA	458	392, 276, 216	
TMA	480	N/D	[40]
TTA	460	N/D	
TMA	472	467, 317, 242, 207	[41]
TTA	455	392, 277, 216	

II.5 Hipótesis

Las tiosales experimentan procesos de envejecimiento, al margen de los métodos de su conservación (liofilizado, bajo atmósfera de nitrógeno, inmersión en el licor madre o expuestas a la atmósfera), que llevan a que los sulfuros catalizadores que se derivan de ellas tengan una menor actividad de HDS, comparados con el catalizador preparado a partir de tiosal fresca.

II.6 Objetivo general

Determinar la influencia del envejecimiento del tiomolibdato de amonio sobre la actividad de HDS de los catalizadores derivados de él, cuando se conserva de diferentes maneras.

II.7 Objetivos específicos

- Sintetizar el tiomolibdato de amonio fresco (TMA-A)
- Conservar muestras de tiomolibdato de amonio recién preparado por: liofilización (TMA-B), bajo atmósfera de nitrógeno (ATM-C), inmersión en el licor madre (TMA-D) y expuesto a la atmósfera (TMA-E)
- Analizar por espectroscopía UV-Vis y FT-IR cada una de las muestras conservadas, después de un periodo de envejecimiento de 40 días.
- Medir la constante de velocidad de la HDS del DBT, para los sulfuros de molibdeno catalizadores preparados in situ a partir de las diferentes muestras de TMA (fresca y conservadas).

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 Reactivos

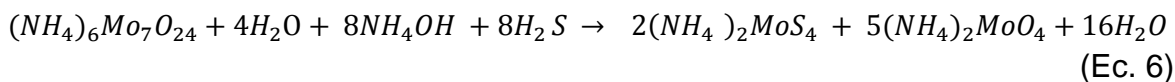
Los reactivos utilizados en la síntesis del TMA se presentan en la Tabla VI.

Tabla VI. Reactivos utilizados en la síntesis del TMA.

Nombre	PF(g/mol)	Marca	% Pureza
Heptamolibdato de amonio hidratado	1235.86	Aldrich	99.98
Hidróxido de amonio	35.04	LTM	28-30
Dibenzotiofeno	184.25	Aldrich	98
Decahidronaftaleno, mezcla cis y trans (decalina)	138.25	Aldrich	98
Sulfuro de hidrógeno	34.08	INFRA	≥99
Hidróxido de sodio	40.01	N/D	N/D

III.2 Síntesis del tiomolibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

La reacción de síntesis del TMA se apunta en la Ec. 3



La síntesis del TMA se preparó siguiendo el método descrito por Kruss [25], en donde se colocan en un matraz 23.77g (19.23 mmol) de heptamolibdato de amonio tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 100 mL de agua desionizada. A la solución anterior se le agregan 75 mL de hidróxido de amonio conc. (NH_4OH) , donde se burbujea sulfuro de hidrógeno (H_2S) gas, manteniendo la agitación constante. El tiempo mínimo de la reacción es de 60 min (Fig. 3).

Una vez terminado el tiempo de reacción, la mezcla se coloca en un baño de hielo (Fig. 4) para inducir la cristalización del TMA. Después, parte del producto se filtra y se lava con agua y alcohol isopropílico (Figs 5. a y b)

Los cristales secos de TMA (precursor) obtenidos presentan un color rojo oscuro (Fig. 6.), conservándose de una de las siguientes maneras:

- ✓ Por liofilización.
- ✓ Bajo atmosfera de N_2 .
- ✓ Inmerso en la solución madre.
- ✓ Expuesto a la atmósfera.

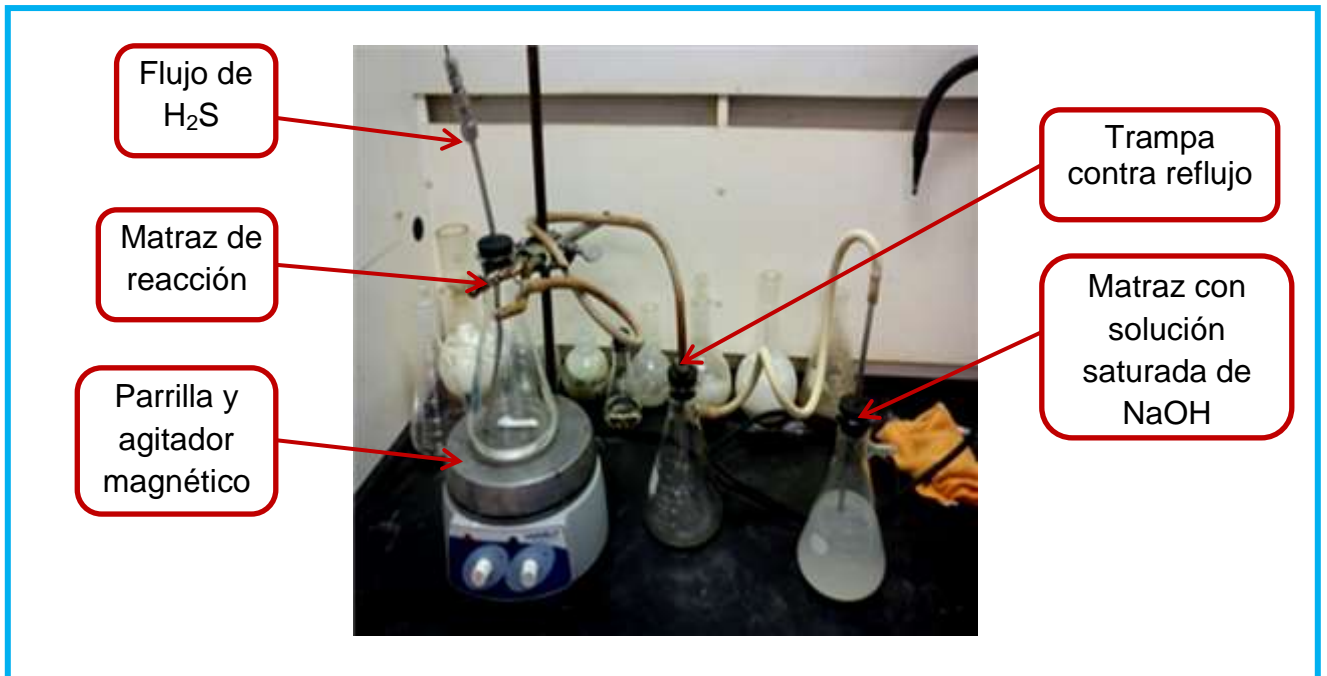


Fig. 3. Sistema de síntesis del tiosulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$



Fig. 4. Matraz conteniendo TMA, en baño de hielo

DESARROLLO EXPERIMENTAL

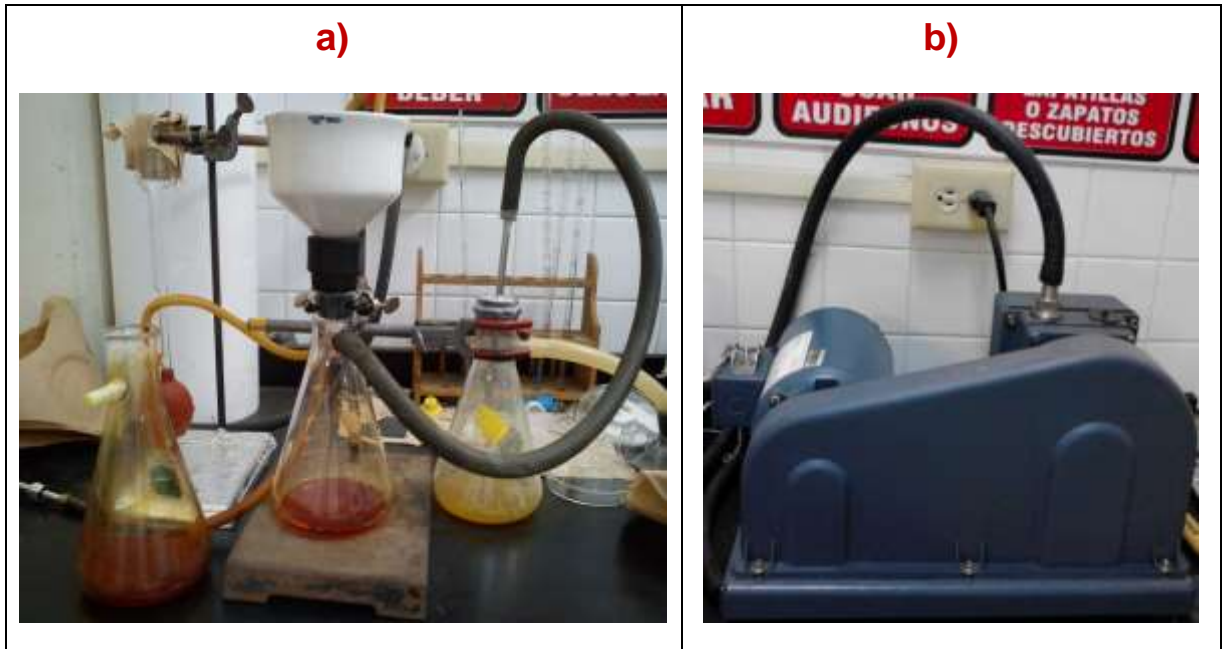


Fig.5. a) Sistema de filtrado al vacío, b) bomba de vacío



Fig.6. Cristales secos de TMA

III.3 Conservación del TMA

III.3.1 Conservación del TMA por liofilización

Con el fin de disminuir el contenido de agua, el precursor de TMA se llevó a un proceso de liofilización. En este, los viales son previamente etiquetados, acto seguido, se enfrían a la temperatura de 15 °C por un tiempo mínimo de 3 h. Las condiciones del liofilizador (FreezeDrySystem/Freezone 4.5 LABCONCO) son: una presión de vacío de 70×10^{-3} bar (52.5×10^{-3} mmHg) y temperatura de -53 °C. Una vez alcanzadas las condiciones de operación del liofilizador, los viales son colocados en un recipiente de forma cilíndrica, que se inserta en una de las válvulas del equipo como se muestra en la Fig. 7. Cuando el equipo se estabiliza, la muestra se mantiene en el liofilizador por 48 horas. Transcurridas las 48 horas, los viales se sacan, sellan con parafilm y se les atornilla su tapón con firmeza.



Fig. 7. Cristales de TMA, conservados en un liofilizador FreezeDrySystem/Freezone 4.5 LABCONCO

III.3.2 Conservación del TMA bajo atmósfera de N₂

Otra de las maneras de conservar el precursor es a través de una atmósfera inerte. Para esto, los cristales secos de TMA recién preparado se colocan en viales etiquetados y enseguida se ambienta la muestra con nitrógeno gas, para desplazar el aire del vial. Cada vial se sella con papel parafilm y se le atornilla su tapón con firmeza

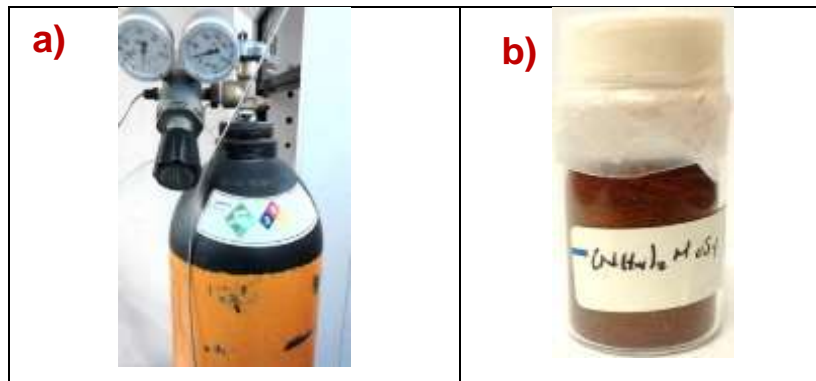


Fig. 8. a) Tanque de gas de N₂, b) Cristales de TMA bajo atmósfera de N₂

III.3.3 Conservación del TMA inmerso en la solución madre

En este caso, a fin de estudiar el efecto de oxidación en solución acuosa, Al final de la síntesis de TMA, el precipitado rojo se mantiene inmerso en el licor madre, cuidando de tapar y sellar el matraz para evitar contaminación.



Fig. 9. Cristales de TMA inmerso en la solución madre.

III.3.4 Conservación del TMA expuesto a la atmósfera

El TMA recién preparado y secado por filtración al vacío se extiende en una caja Petri, que se tapa para evitar contaminación pero no se sella.



Fig. 10. Cristales de TMA expuestos a la atmósfera.

III.4 Caracterización del TMA por espectroscopia UV-Vis

Con el propósito de estudiar el efecto del envejecimiento sobre las bandas absorción UV-Vis, las muestras se analizan al cabo de 40 días por medio de un espectrofotómetro Hatch, Modelo DR 5000, que se muestra en la Fig.13. Los valores de λ_{\max} se registran en nm, en un intervalo espectral de 190-500 nm. Para el análisis, las muestras se disuelven en agua hasta una concentración de 2×10^{-4} M, dando las soluciones anaranjadas que se ven en la Fig. 14.



Fig. 11. Espectrofotómetro UV-Vis Hatch, Modelo DR 5000

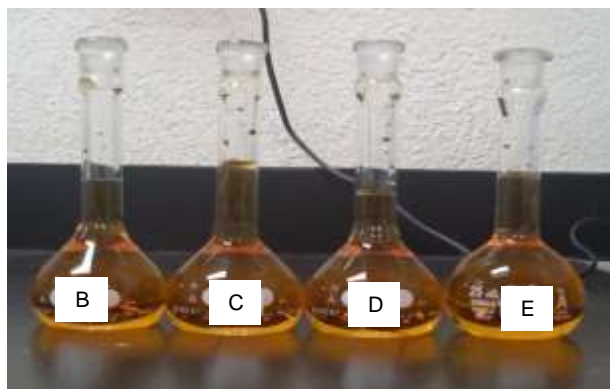


Fig. 12. Soluciones de TMA después de 40 días de conservación por diferentes métodos, que se analizaron por espectroscopia UV-Vis

III.5 Caracterización del TMA por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

A fin de determinar las frecuencias de estiramiento de los enlaces entre los átomos de molibdeno y azufre, así como las de los posibles enlaces molibdeno-oxígeno, las diferentes muestras de TMA se analizan por espectroscopia FT-IR. El procedimiento de obtención de un espectro de infrarrojo es como sigue: El TMA y KBr (Aldrich, grado espectro) anhidro se mezclan en proporciones de 1:100 mg respectivamente; la mezcla se realiza en un mortero de ágata. Después el polvo

DESARROLLO EXPERIMENTAL

se coloca en un troquel especial y se prensa con 10,000 a 15,000 libras por pulgada cuadrada de presión hasta obtener un disco transparente, como se muestra en las Figs. 11. a, b, c, d. El disco obtenido se coloca en un porta-muestras del espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer Modelo Spectrum GX, ilustrado en la Fig. 12. El análisis se lleva a cabo en el intervalo espectral de 4000-370 cm^{-1} [42].

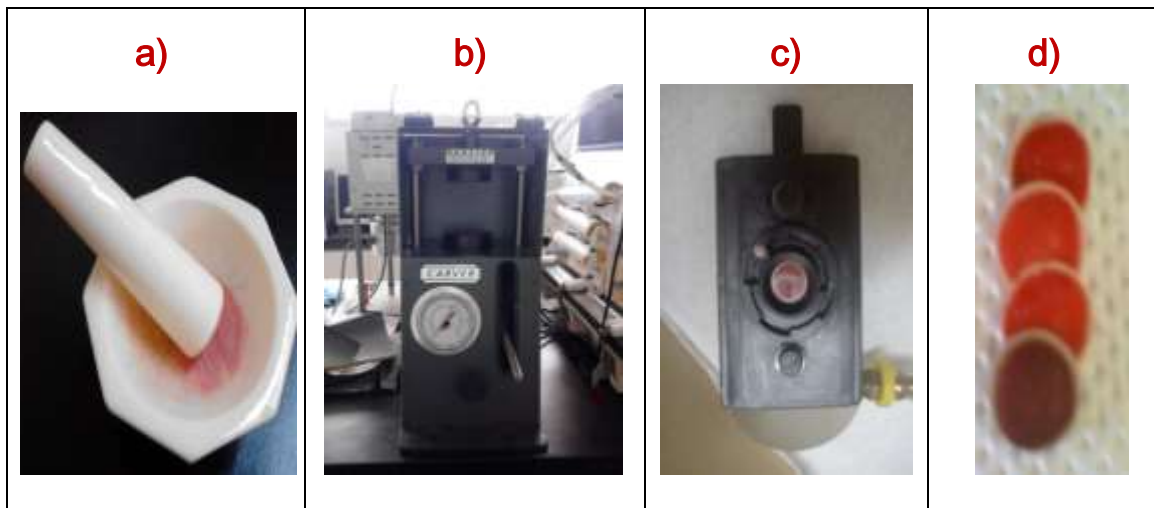


Fig. 13. Equipo para FT-IR: a) Mortero, b) Prensa, c) Porta-muestra, d) Muestra en pastilla de KBr



Fig. 14. Espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer, Modelo Spectrum GX

III.6 La actividad catalítica

El posible efecto de envejecimiento de las muestras de TMA sobre la actividad de HDS de los sulfuros de molibdeno catalizadores derivados del TMA se midió en un reactor Parr de 300mL de alta presión, el cual se presenta en la Fig.15. Así, al reactor se le agregan 4,4 g de DBT, 300 mg de catalizador y 100 mL de decalina; después se purga y se presuriza con H₂ a 3,1 MPa (450 psi). La reacción se lleva a cabo a 350 °C y con agitación de 600 rpm.

El avance de la reacción se sigue mediante el cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A GC System, con un detector de ionización a la flama (FID) y con una columna capilar HP5; este equipo se muestra en la Fig.16. La toma de muestras se hace por el lapso de 5 horas; a intervalos de 20 minutos durante la primera hora y cada 30 minutos durante las próximas 4 horas.

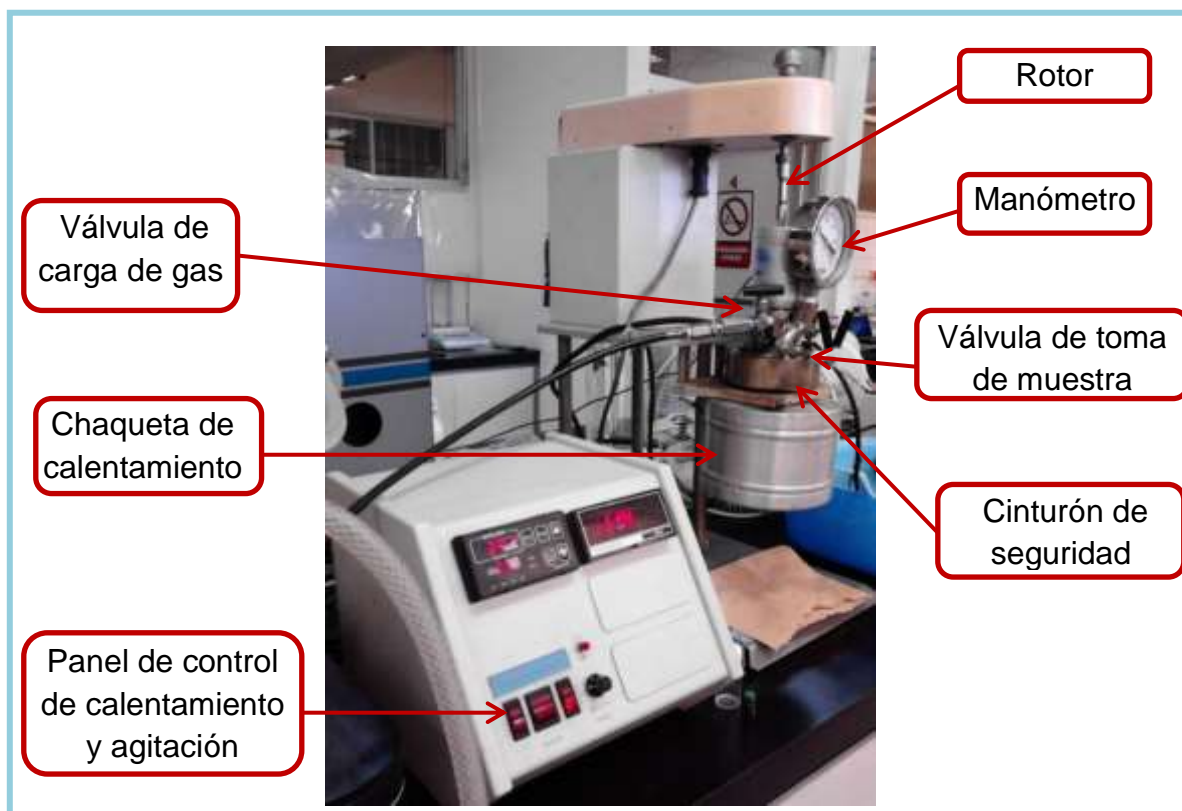


Fig. 15. Reactor Parr de alta presión de 300 mL, para la HDS de DBT; **¡Error! Marcador no definido..**

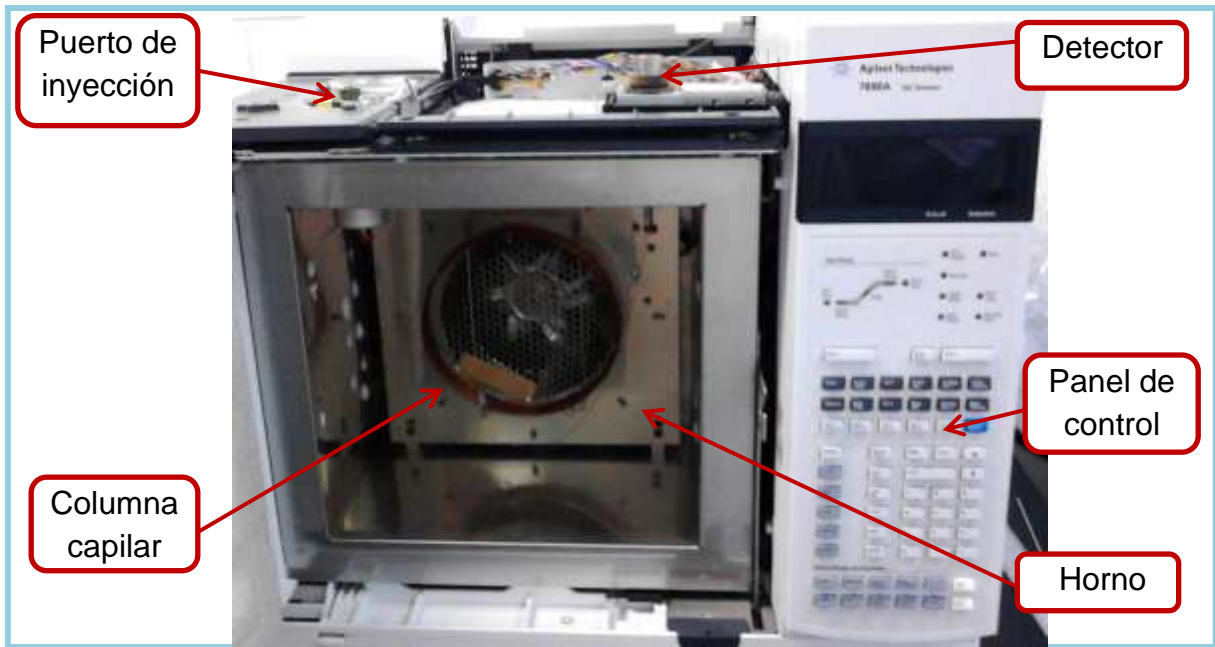


Fig.16.Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A GC System.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Caracterización por espectroscopia de UV-Vis e Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

En la Tabla VII se presentan los resultados de la espectroscopia de UV-Visible e infrarroja del precursor de TMA fresco (TMA-A), así como de las muestras de TMA conservado (TMA-B, TMA-C, TMA-D y TMA-E) al cabo de 40 días. Por espectroscopia de UV-Vis y de acuerdo con el trabajo de A. Müller et al. [41], las bandas de absorción a ≈ 317 nm y 468 se asignan a las transiciones electrónicas del anión tetraédrico MoS_4^{-2} , mientras que unas bandas débiles de absorción a ≈ 195 nm y 280 nm, se asocian a la especie oxidada MoOS_3^{-2} .

Siguiendo con la caracterización de las muestras, en la espectroscopia FT-IR, tanto la muestra de TMA fresco como las conservadas, presentan la banda de absorción correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace molibdeno-azufre a 478 cm^{-1} . Esta banda del estiramiento $\text{Mo}=\text{S}$ es propia de la tiosal, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, la cual se reporta a 480 cm^{-1} por J. W. McDonald et al [40] y a 476 cm^{-1} por Alonso et al [39]. La muestra de TMA-E expuesta al medio ambiente presenta una banda de absorción adicional a 924 cm^{-1} , atribuida a la transición de estiramiento del enlace $\text{Mo}-\text{O}$, de acuerdo con E. K. Quagraine et al [43].

La banda de absorción IR para el enlace $\text{Mo}-\text{O}$ en la muestra TMA-E, hecho que sugiere la oxidación del TMA cuando se expone al ambiente por 40 días.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla VII. Bandas características de UV-Vis e IR del TMA fresco y de las diferentes muestras de TMA conservado

Precursor	Tiempo de envejecimiento (Días)	IR (cm-1)		UV-Vis (nm)	
		Mo=S	Mo-O		
TMA-A	0	478	N/D	317,468	
TMA-B	40	478	N/D	318, 468	
TMA-C	40	478	N/D	199,	316, 468
TMA-D	40	478	N/D	196, 280, 317, 468	
TMA-E	40	478	924	194, 280, 317, 468	

IV.2 Actividad catalítica y selectividad

En la Tabla VIII, se muestran los resultados de la evaluación catalítica de los MoS₂ catalizadores generados in situ durante la HDS de DBT: MoS₂-A, MoS₂-B, MoS₂-C, MoS₂-D y MoS₂-E. Este estudio se realiza con el propósito de evaluar el posible efecto de envejecimiento (40 días) sobre el TMA precursor. El análisis cinético de la reacción de HDS catalizada sigue un modelo de orden cero durante las 5 h de reacción.

Tabla VIII. Resultados de actividad y selectividad en la HDS del DBT con los catalizadores de MoS₂ después de 5 h de reacción.

Catalizador	% Selectividad					% DBT	% conversión DBT*	HID / DSD	k (X10 ⁻⁷ mol/g s)
	CHCPM	DCH	CHB	BF	THDBT				
MoS ₂ -A	5.1	3.9	9.5	8.4	19.2	54.0	46.0	3.4	18.6
MoS ₂ -B	5.3	4.1	10.0	8.1	18.9	53.6	46.4	3.6	18.6
MoS ₂ -C	4.6	3.5	9.3	8.6	18.2	55.7	44.3	3.2	17.2
MoS ₂ -D	4.9	3.6	8.7	8.1	20.1	54.7	45.3	3.6	17.2
MoS ₂ -E	3.4	2.6	7.0	7.4	19.1	60.5	39.5	3.5	14.6

*Conversión = 100 - % DBT

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se apunta en la Tabla VIII, el catalizador de referencia MoS₂-A preparado con la tiosal fresca del TMA-A presenta una constante de velocidad específica de 18.57×10^{-7} mol/g s. El catalizador MoS₂-B tiene el mismo valor de k , lo que indica que la liofilización del precursor TMA-B utilizado evita el envejecimiento del precursor, al menos con relación a la actividad del catalizador que se deriva de él.

En el caso de los catalizadores MoS₂-C y MoS₂-D, el valor de la constante de velocidad específica para ambos es de 17.24×10^{-7} mol/g s. Este resultado muestra una ligera caída con respecto a la k del MoS₂ preparado con el TMA fresco, del orden del 7%. En estas mediciones, el catalizador MoS₂-E presenta la constante de velocidad específica más baja, siendo ésta de 14.59×10^{-7} mol/g s -- una disminución de 21 % respecto a la k del MoS₂ preparado con el TMA fresco

En la Fig. 17 se presenta la gráfica de la k de HDS para los distintos catalizadores de MoS₂ probados.

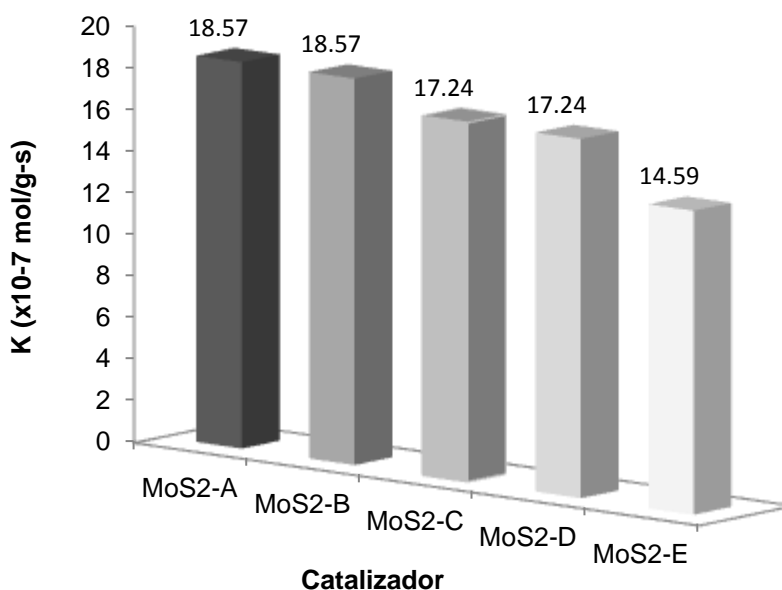


Fig.17. Gráfica de la constante de velocidad relativa a la muestra de MoS₂ probada

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La constante de velocidad calculada para la HDS con el catalizador MoS₂-A derivado del TMA fresco, está en excelente acuerdo con la reportada por R. Romero-Rivera et al. [34] de 19.0×10^{-7}

En la Tabla VIII se proporcionan también los resultados de la selectividad de los catalizadores de MoS₂. Los porcentajes de los productos en la reacción de HDS del DBT al final de las 5 horas, muestran un mayor porcentaje de THDBT y de CHB, que de BF. La selectividad se define por la razón HID/DSD, donde HID es la suma de las concentraciones de los productos parcialmente hidrogenados y DSD es la concentración del producto de la desulfuración directa. La selectividad experimental del catalizador se calcula de acuerdo a la Ec.7.

$$Selectividad = \frac{HID}{DSD} = \frac{[THDBT+CHB]}{BF} \quad (Ec. 7)$$

Cuando la selectividad es ≤ 1 la reacción prefiere la ruta de desulfuración directa; si la selectividad es >1 entonces la HDS se inclina por la ruta de hidrogenación. En estas reacciones la selectividad es de ≈ 3.5 , lo que indica que siguen la ruta de hidrogenación. Estos resultados están buen acuerdo con los de R. Romero-Rivera et al. [35] para el mismo sistema. Así, se comprueba que el efecto del envejecimiento no se refleja en la selectividad de los catalizadores preparados a partir de TMA en diferentes medios de conservación.

V. CONCLUSIONES

Se sintetizó el precursor de tiomolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ y se sometió a diferentes medios de conservación: TMA-B, TMA-C, TMA-D y TMA-E. El efecto de envejecimiento del TMA se siguió por UV-Vis y FIT-IR, así como la medición de actividad catalítica. El estudio indica que el mayor efecto causado en el TMA se presentó en el precursor expuesto a la atmósfera (TMA-E), en base a lo siguiente:

- ⇒ El UV-vis comprueba la presencia del grupo tetraédrico (MoS_4^{2-}) característico del TMA en cada una de las muestras preservadas. También se detectaron señales débiles a 196 nm y 280 nm en el TMA-D, detectándose un par de bandas a 196 nm y 280 nm correspondientes al TMA-E asociadas a la especie oxidada.
- ⇒ De acuerdo con la espectroscopia de IR, la muestra de TMA fresco y las conservadas, presentan la banda de absorción correspondiente al estiramiento del enlace molibdeno-azufre a 478 cm^{-1} . Sólo en la muestra TMA-E se observa la banda de absorción del enlace molibdeno-oxígeno a 924 cm^{-1} , hecho que indica la oxidación del TMA bajo estas condiciones.
- ⇒ La constante de velocidad específica (k) muestra una ligera disminución en los catalizadores MoS_2 -C, MoS_2 -D y MoS_2 -E, lo que se le atribuye al medio de conservación del TMA: TMA-C, TMA-D y TMA-E. El catalizador MoS_2 -E presenta la K más baja al utilizar el precursor expuesto a la atmósfera, TMA-E y el TMA-B, no presenta disminución en su K , lo que sugiere que es un buen método de conservación para el TMA, esto porque al estudiar el envejecimiento, se observa que no cambia la actividad catalítica.
- ⇒ La selectividad no fue influenciada por el medio de preservación al que fue sometido el precursor puesto que los catalizadores siguen una ruta de hidrogenación al producir una mayor cantidad de CHB y THDBT que de BF.

VI. REFERENCIAS

- [1] Datos tomados de: http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statisticalreview/statistical_review_of_world_energy_2013.pdf
- [2] Salvador Ortuño Arzate, "El mundo del Petróleo". Origen, usos y escenarios. México: FCE, SEP, CONACyT, 2009.
- [3] C. D. Czogalla, F. Boberg. Sulfur compounds in fossil fuels I., Sulfur Reports 3 (1983) 121.
- [4] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Hydrotreating Catalysis—Catalysis, Science and Technology, Springer-Verlag, Berlin (1996) 310.
- [5] P. Grange, Catal. Rev. Sci. Eng., 21 (1) (1980), pp. 135–181.
- [6] T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian, Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [7] B.C Gates, H Topsoe, Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyl-dibenzothiophene., Polyhedron 16 (1997) 3213.
- [8] C. Song, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, Catal. Today 86 (2003) 211-263.
- [9] R. Prins, Catalytic hydrodenitrogenation, Adv. Catal., 46 (2001) 399.
- [10] Pavel Afanasiev, Comptes Rendus Chimie, Volume 11, Issues 1-2, enero-febrero de 2008.
- [11] Foto tomada de: <http://www.drilube.co.jp/english/product/molybdenum.html>
- [12] Hai-dou Wang, Bin-shi Xu, Jia-jun Liu, Da-ming Zhuang, Materials Chemistry and Physics, Volume 91, Issues 2–3, 15 June 2005, Pages 494-499.
- [13] O. Weisser, and S. Landa, "Sulphide Catalysts Their Properties and Applications". Pergamon Press, Oxford, New York, 1973.

REFERENCIAS

- [14] R.R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres, *Catal. Today* 147 (2009) 275-286,
- [15] R.R. Chianelli, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 61 (2006) 503-513.
- [16] *Comprehensive Inorganic Chemistry II (from elements to applications)*, Volume 7: Surface Inorganic Chemistry and Metal-Based Catalysis, editor in chief Jan Reedijk and Kenneth Poeppelemeier, Elsevier (2013).
- [17] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, W.H. Editorial Freeman and Company, New York, 1990.
- [18] G. Hagenbach., Ph. Courty, y B. Delmon, *J. Catal.* 23 (1971) 295.
- [19] G. Hagenbach, Ph Courty, y B. Delmon, *J. Catal.* 31 (1973) 264-273.
- [20] R. Candia, B.S Clausen, y H. Topsoe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 (1981) 1271.
- [21] R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsoe *J. Catal.*, 77 (1982), 564-566.
- [22] S. Fuentes, G. Diaz, F. Pedroza, H. Rojas y N. Rosas. *J. Catal.* 113 (1988) 535.
- [23] J. J. Berzelius, *Poggendorffs Ann. Phys. Chem.*, 7 (1826) 262.
- [24] J.J. Berzelius, *Poggendorffs. Phys. Lpz.*, 8 (1826) 277.
- [25] G. Krüss, *Ann, Chem.*, 225, 29 (1884) 1.
- [26] G. Berhault, A. Metha, A.C. Pavel, J. Yang, L. Rendon, M.J. Yacaman, L. Cota Araiza, A. Duarte Moller, R.R. Chianelli *J Catal* 198:9 (2001).
- [27] E. Devers, P. Afanasiev, B. Jouguet, M. Vrinat, *Catal. Lett.*, 82 (2002), p. 13.
- [28] Y. Peng, Z. Meng, C. Zhong, J. Lu, W. Yu, Z. Yang, Y. Qian, *J. Chem. Solid State*, 159 (2001), p. 170.
- [29] M. M. Mdleleni, T. Hyeon, and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6189-6190.
- [30] G. Alonso, M. Del Valle, J. Cruz, V. Petranovskii, A. Licea-Claverie, S. Fuentes: *Catalysis Today*, 43, 1998, 117-122.
- [31] Y. Iwata, K. Sato, T. Yoneda, Y. Miki, Y. Sugimoto, A. Nishijima, H. Shimada., *Catal. Today* 45 (1998) 353.

REFERENCIAS

- [32] M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick, B. C. Gates. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: The Reaction Network. *AIChE J.* 24 (1978) 1015.
- [33] M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J. de Beer, B.C. Gates, H. Kwart., *J. Catal.* 61 (1980) 523.
- [34] L. Romero, M. Del Valle, R. Romero-Rivera, G. Alonso, M. Ávalos-Borja, S. Fuentes, F. Paraguay-Delgado, J. Cruz-Reyes, C. Today, In Press, Corrected Proof, Available online 4 April 2014.
- [35] R. Romero-Rivera, A.G. Camacho, M. Del Valle, G. Alonso, S. Fuentes, J. Cruz-Reyes, *Top Catal* (2011) 54:561-567.
- [36] L. Alvarez, J. Espino, C. Ornelas, J.L. Rico, M.T. Cortez, G. Berhault, G. Alonso, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 210, Issues 1–2, 1 March 2004, Pages 105-117.
- [37] G. Alonso, V. Petranovskii, M. Del Valle, J. Cruz-Reyes, A. Licea Claverie, S. Fuentes, *Applied Catalysis A: General*, 197 (2000) 87-97.
- [38] G. Alonso, J. Espino, G. Berhault, L. Alvarez, J.L. Rico. *Applied Catalysis A: General* 266 (2004) 29-40.
- [39] G. Alonso, G. Aguirre, I. A. Rivero, S. Fuentes., *Inorganica Chimica Acta* 274 (1998) 108-110.
- [40] John W. McDonald, G. Delbert Friesen, Laurence D. Rosenhein, William E. Newton, *Inorganica Chimica Acta*, 72 (1983) 205-210.
- [41] A. Müller Ekkehard, Rainer Jostes and Hartmut Bögge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 934-955 (1981).
- [42] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, "Principios de análisis instrumental", McGraw-Hill, 6ta Edición, 2008.
- [43] E. K. Quagraine, I. Georgakaki, D. Coucouvanis, *Journal of Inorganic Biochemistry* 103 (2009) 143-155.

VII. ANEXOS

1. Métodos espectrométricos

Los métodos espectrométricos son un gran grupo de métodos analíticos que se basan en la espectroscopia atómica y molecular. Este abarca un intervalo enorme de longitud de onda y de frecuencias como se muestra en la **Fig.A**, regiones del espectro electromagnético.

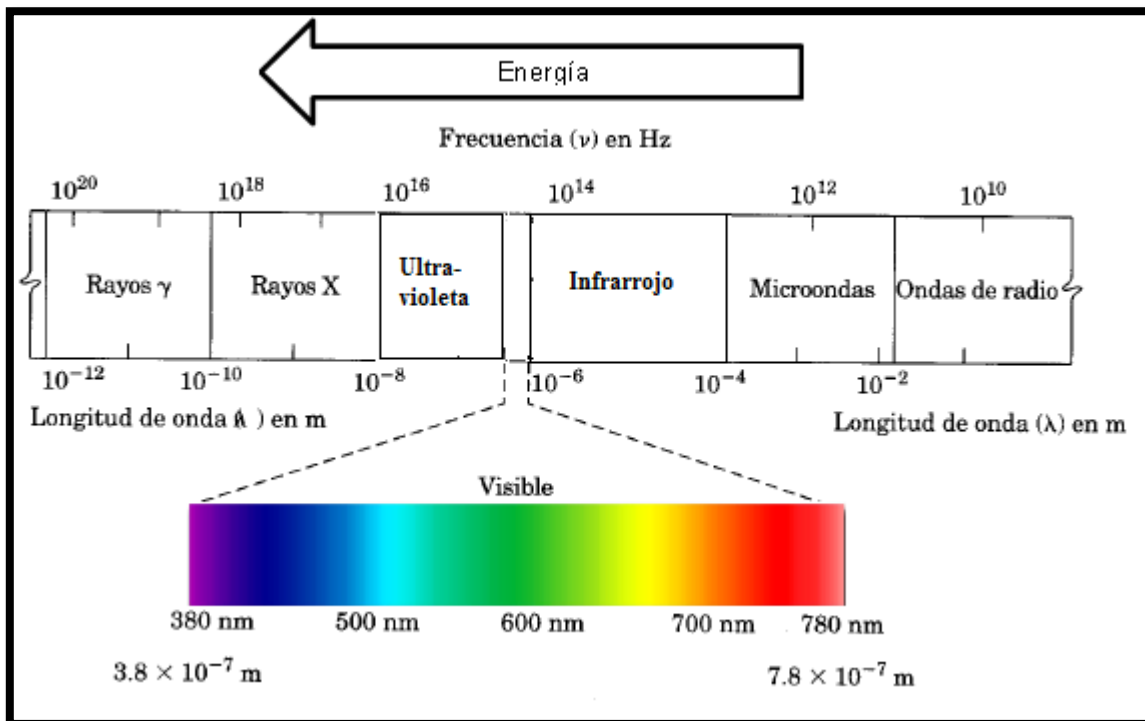


Fig. A. Intervalos de longitudes de onda y de frecuencia en el espectro electromagnético

2. La espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo es un tipo de espectroscopia de absorción. Esta técnica se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a niveles de energía de la molécula. En la Tabla A se muestran las regiones en las que se divide el espectro de infrarrojo.

Tabla A. Regiones del espectro infrarrojo.

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Numero de onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Frecuencias (ν), Hz
Cercana	0,78 a 2,5	12 800 a 4000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Medio	2,5 a 50	4000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{12}
Lejano	50 a 1000	200 a 10	6.0×10^{12} a 3.0×10^{11}
La más utilizada	2,5 a 15	4000 a 670	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}

Las longitudes de onda en la región infrarroja se expresan en micras ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$), y las frecuencias, en número de onda (ν), no en Hertz. El número de onda se da en cm^{-1} y es el recíproco de la longitud de onda, en centímetros como se observa en la Ec. a.

$$\text{Número de onda } \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad \text{Ec. a}$$

Algo importante en la radiación infrarroja es que no tiene la suficiente energía para producir la clase de transiciones electrónicas que se encuentran en las radiaciones ultravioleta y visible; por tal razón, la absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira. Solo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos.

En la espectroscopia infrarroja es importante la caracterización de muestras ya que permite monitorear la interacción entre las moléculas absorbidas. El espectrómetro de transformada de Fourier ha sido de gran avance para efectuar mediciones en el infrarrojo mediano y lejano.

3. Espectroscopia de UV-visible

La espectrometría UV-Vis o espectrofotometría (espectroscopia de fotones), utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el (IR) cercano). Esta espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado basal al estado excitado. El proceso de las especies absorbentes se puede considerar en dos etapas: primero por parte de una especie atómica o molecular M, consiste en la excitación electrónica como se muestra en la Ec. b.



El producto de la absorción del fotón $h\nu$ por la especie M es una especie excitada electrónicamente simbolizada por M^* . El tiempo de vida de la especie excitada es breve. Algunos de entre varios procesos de relajación ocasionan que M^* salga del estado de excitación. La forma de relajación más común supone la conversión de la energía de excitación en calor, como lo muestra la Ec.c.



La relajación puede ocurrir también por medio de un proceso fotoquímico, como la descomposición de M^* para dar lugar a nuevas especies.

Las mediciones espectrométricas con radiación ultravioleta son útiles para detectar grupos cromóforos. Puesto que grandes partes de moléculas orgánicas más complejas son transparentes a la radiación por arriba de 180 nm, la aparición de uno o más picos en la región de 200 a 400 nm es un indicio de átomos como el azufre o los halógenos.

Algunos aniones inorgánicos presentan bandas de absorción ultravioleta que son resultado de electrones no enlazantes que se excitan, por ejemplo entre ellos están los iones nitrato (313 nm), carbonato (217 nm), azida (230 nm) entre otros.

4. Gráficas correspondientes a los catalizadores de MoS₂

En la Fig. B se muestra gráficamente el efecto del avance de reacción relacionando la fracción de conversión (X) contra el tiempo de los catalizadores de MoS₂.

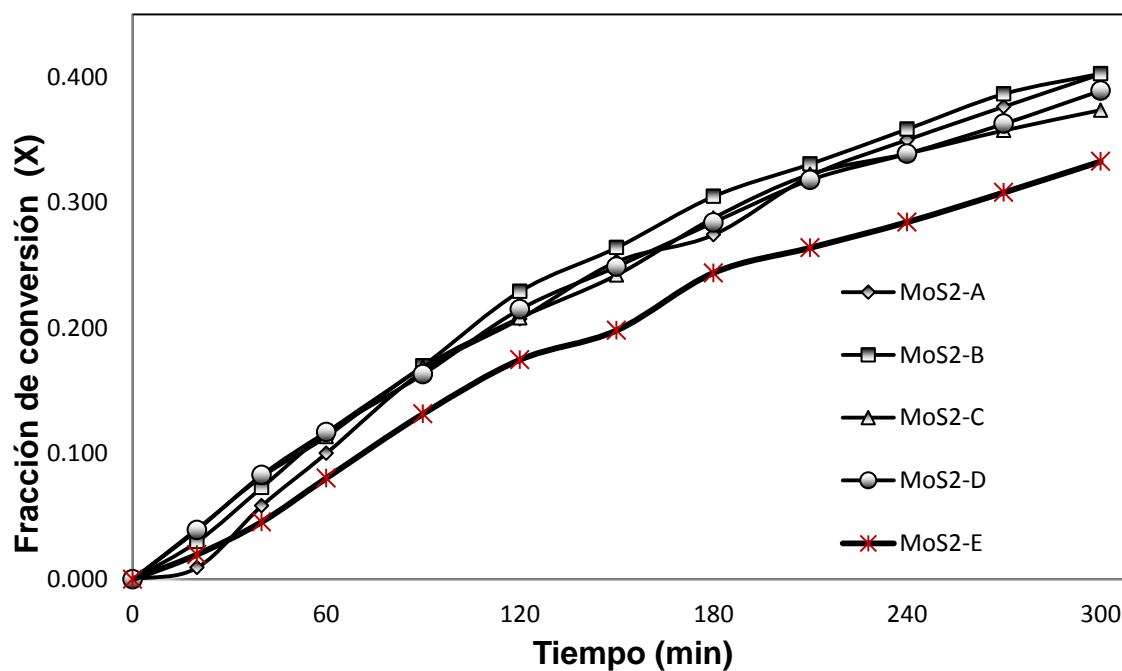


Fig. B. Efecto del avance de reacción bajo condiciones de reacción de HDS de DBT para la serie de catalizadores MoS₂.

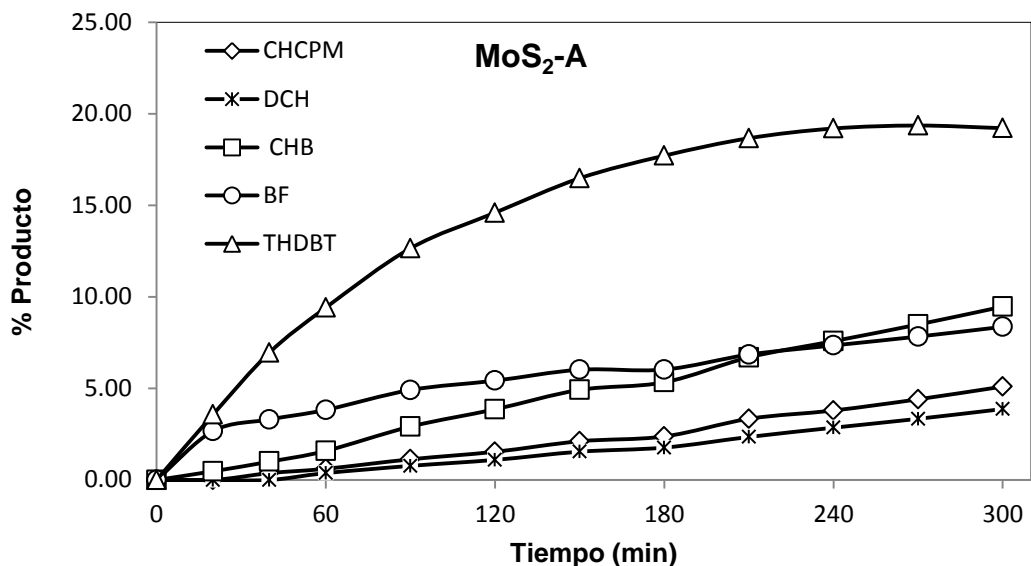


Fig. C. Gráfica del avance porcentual de la HDS de DBT del catalizador $\text{MoS}_2\text{-A}$ producido por descomposición *in situ* del TMA-A

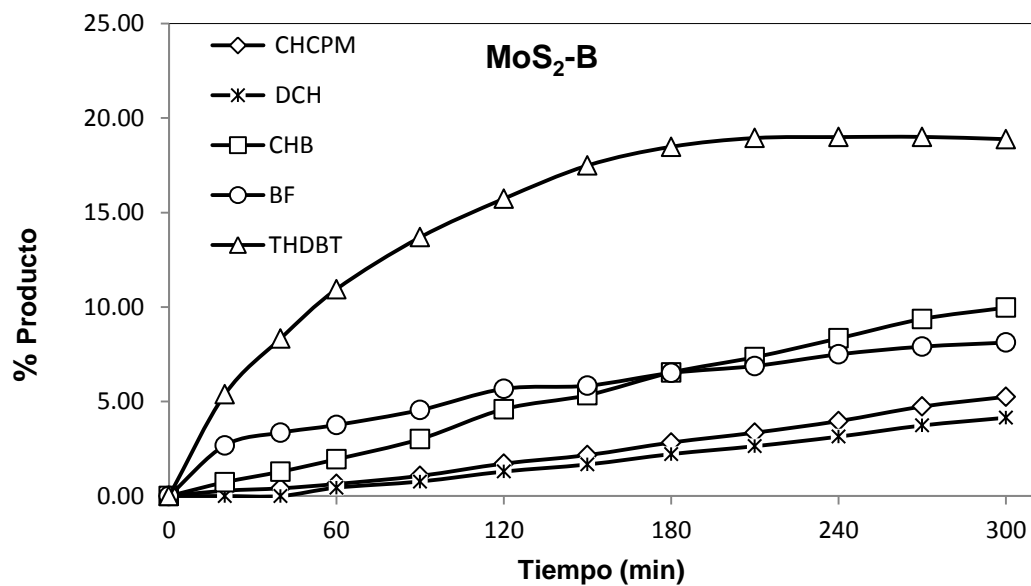


Fig. D. Gráfica del avance porcentual de la HDS de DBT del catalizador $\text{MoS}_2\text{-B}$ producido por descomposición *in situ* del TMA-B

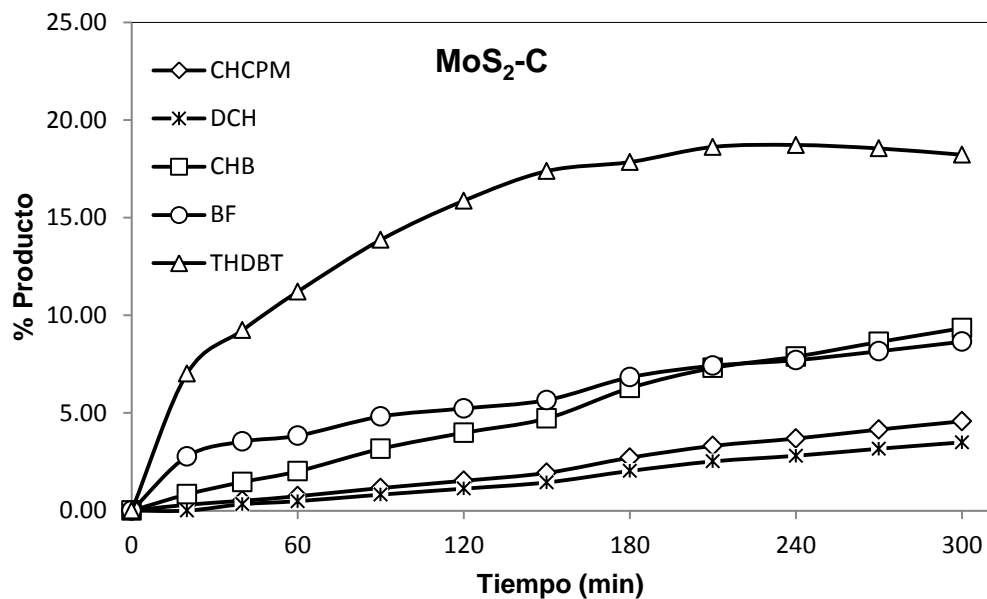


Fig. E. Gráfica del avance porcentual de la HDS de DBT del catalizador MoS₂-C producido por descomposición *in situ* del TMA-C

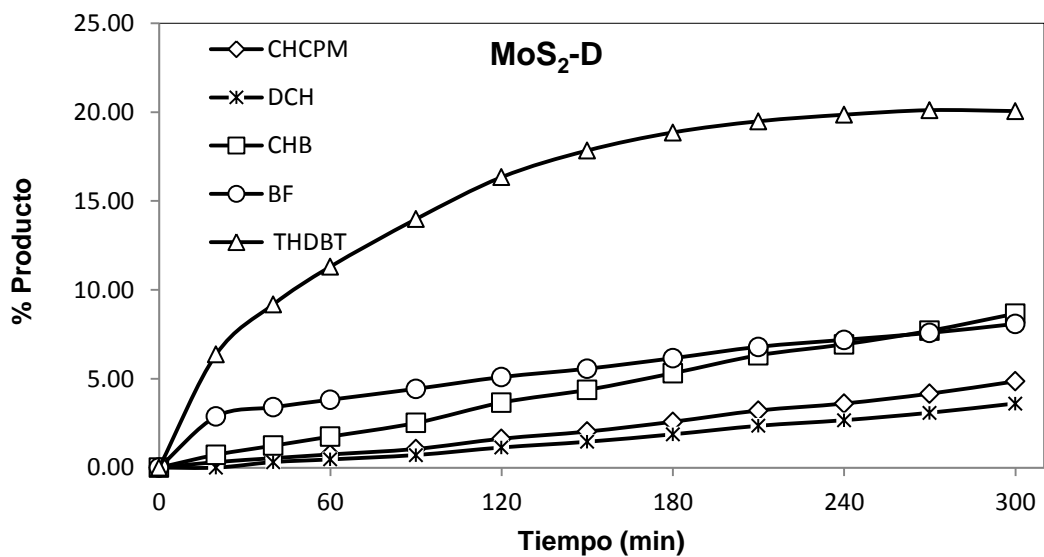


Fig. F. Gráfica del avance porcentual de la HDS de DBT del catalizador MoS₂-D producido por descomposición *in situ* del TMA-D

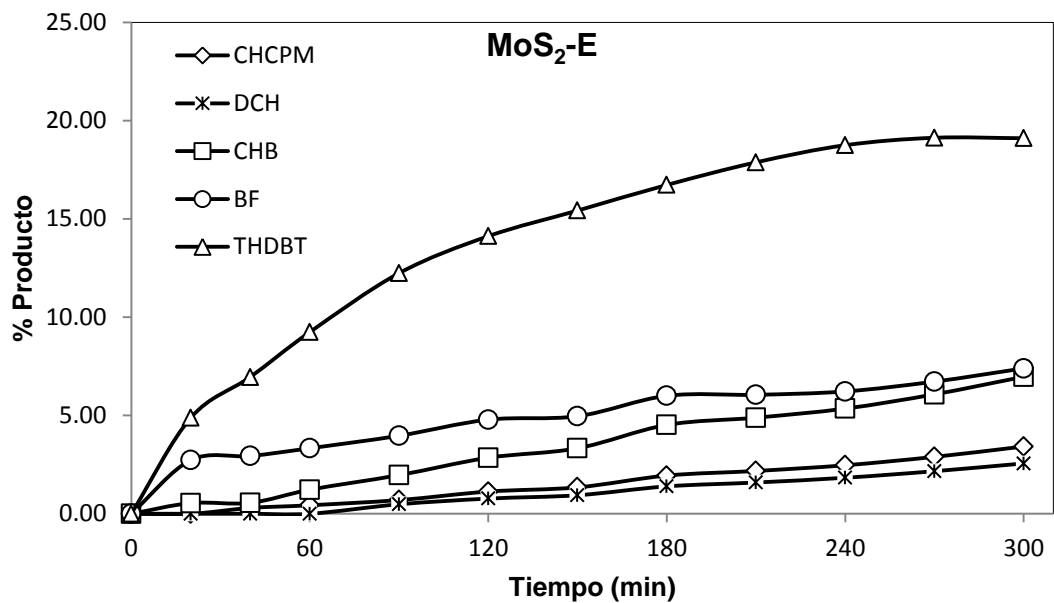
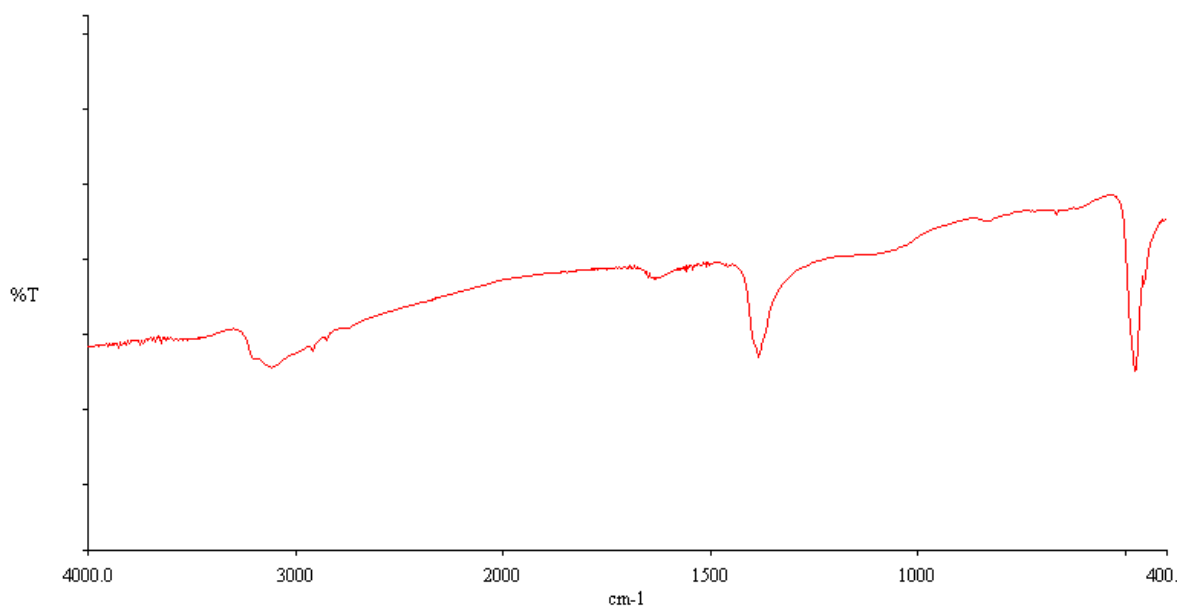


Fig. G. Gráfica del avance porcentual de la HDS de DBT del catalizador MoS₂-E producido por descomposición *in situ* del TMA-E

ESPECTROS DE FIT-IR

TMA-A



ANEXOS

TMA-E

