

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**

**MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



**“Catalizadores (Co)/MoS<sub>2</sub> derivados de  
tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio”**

**TESIS**

**Que para obtener el título de**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**GISELA ANDREA CAMACHO HERNÁNDEZ**

**TIJUANA, BAJA CALIFORNIA**

**NOVIEMBRE 2013**

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

FOLIO No. 107

Tijuana, B. C., a 14 de noviembre de 2013

C. Gisela Andrea Camacho Hernández  
Pasante de: Maestro en Ciencias  
Presente

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

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

Quienes serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente,  
referido al tema "Catalizadores (Co)/MoS<sub>2</sub> derivados de tiomolibdatos de  
alquiltrimetilamonio"

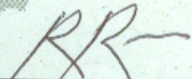
el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

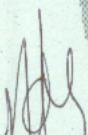
- I.- INTRODUCCION
- II.- ANTECEDENTES
- III.- PARTE EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSION
- V.- CONCLUSIONES

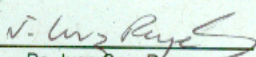
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS  
QUÍMICAS E INGENIERÍA

  
Dr. Raúl Romero Rivera  
Director de Tesis

  
Q. Noemí Hernández Hernández  
Sub-Director Secretario

  
Dr. Juan Cruz Reyes  
Co-Director de Tesis

  
Dr. Luis Enrique Palafox Maestre  
Director

# ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	I
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	II
<b>ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS</b>	IV
<b>CÁPITULO I. INTRODUCCIÓN</b>	
1.1 La situación del petróleo en México	1
1.2 Compuestos azufrados en el petróleo	2
1.3 Los sulfuros de metales de transición	3
1.4 Importancia del carbono en los catalizadores de MoS <sub>2</sub>	5
1.5 El efecto del promotor de Co	6
1.6 Hipótesis	8
1.7 Objetivo general	9
1.8 Objetivos particulares	9
<b>CÁPITULO II. ANTECEDENTES</b>	
2.1 Hidrotratamiento (HDT)	10
2.2 Hidrodesulfuración (HDS)	10
2.3 Catalizadores usados en HDS	12
2.4 Preparación de MoS <sub>2</sub> por descomposición de tiosales	13
2.5 Síntesis de tetratiomolibdatos de alquiltrimetilamonio no promovidos y promovidos con Co	14
<b>CÁPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Reactivos	16
3.2 Síntesis de precursores no promovidos de sulfuro de molibdeno	16
3.2.1 Síntesis del Tetratiomolibdato de amonio (TTMA)	16
3.2.2 Síntesis de tetratiomolibdatos de alquiltrimetilamonio	18
(OTAT,HTAT,DTAT)	
3.2.2.1 Síntesis de tetratiomolibdato de hexiltrimetilamonio (HTAT)	18
3.2.2.2 Síntesis de tetratiomolibdato de octiltrimetilamonio (OTAT)	19
3.2.2.3 Síntesis de tetratiomolibdato de deciltrimetilamonio (DTAT)	20
3.3 Síntesis de precursores promovidos de sulfuro de molibdeno	20

3.3.1 Síntesis del precursor CoTTMA	20
3.3.2 Síntesis del precursor CoHTAT	21
3.3.3 Síntesis del precursor CoOTAT	21
3.3.4 Síntesis del precursor CoDTAT	22
3.4 Síntesis <i>in situ</i> de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> no promovidos y promovidos (bimetálicos) en la HDS de DBT	22
3.5 Caracterización física de los materiales	23
3.5.1 Espectroscopía de UV-VIS	23
3.5.2 Espectroscopía de FT-IR	24
3.5.3 Espectrometría de masas de inserción directa	24
3.5.4 Espectroscopía de RMN H <sup>1</sup>	24
3.5.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	24
3.5.6 Microscopía electrónica transmisión (TEM)	24
3.5.7 Difracción de rayos X	25
3.5.8 Área superficial y distribución del tamaño de poro	25
3.6 Actividad catalítica	25
3.7 Selectividad de los catalizadores	25

## CÁPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización del TTMA y de precursores de alquiltrimetilamonio	27
4.1.1 Caracterización por espectroscopía de UV-VIS	27
4.1.2. Caracterización por espectroscopía de IR-TF	28
4.1.3 Caracterización por espectrometría de masas de inserción directa	30
4.1.4 Caracterización por espectroscopía de RMN <sup>1</sup> H	33
4.2 Caracterización de serie de catalizadores MS y CoMo	40
4.2.1 SEM de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT.	40
4.2.2 Difractogramas de rayos X de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT	43
4.2.3 TEM de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT.	46

4.2.4 Areas superficiales, distribuciones del tamaño de poro e isothermas de adsorción de los catalizadores MS y CoMo.	48
4.3 Actividad catalítica y selectividad de las series de catalizadores MS-R y CoMS-R.	55
<b>CÁPITULO V. CONCLUSIONES</b>	63
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	65
<b>ANEXOS</b>	
Espectro de masas del TTMA	68
Espectro de masas de HTAT	69
Espectro de masas de OTAT	70
Espectro de masas de DTAT	71

<b>Tabla I.</b> Composición química aproxima del petróleo.	2
<b>Tabla II.</b> Composición y propiedades de catalizadores para hidrotratamiento.	13
<b>Tabla III.</b> Datos de UV-VIS de los precursores preparados.	27
<b>Tabla IV.</b> Bandas de absorción de IR de precursores de catalizadores de MoS <sub>2</sub> .	28
<b>Tabla V .</b> Datos de RMN- <sup>1</sup> H para HTAT	34
<b>Tabla VI .</b> Datos de RMN- <sup>1</sup> H para OTAT	36
<b>Tabla VII .</b> Datos de RMN- <sup>1</sup> H para DTAT	38
<b>Tabla VIII.</b> Familia de planos correspondientes a las dos fases encontradas de MoS <sub>2</sub> hexagonal y Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> cúbico en los catalizadores CoMS-H al CoMS-C10.	45
<b>Tabla IX.</b> Área superficial y volúmen total de poro de catalizadores no promovidos y promovidos de MoS <sub>2</sub> .	53
<b>Tabla X.</b> Composición de productos en la HDS de DBT con los catalizadores de la serie MS.	55
<b>Tabla XI.</b> Composición de productos en la HDS de DBT con los catalizadores de la serie CoMo.	59
<b>Tabla XII.</b> Conversión de DBT, constantes de velocidad específica y selectividad de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> no promovidos obtenidos in situ en la HDS de DBT.	59
<b>Tabla XIII.</b> Conversión de DBT, constantes de velocidad específica y selectividad de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> promovidos obtenidos in situ en la HDS de DBT.	60

<b>Figura 1.</b> Algunos compuestos azufrados presentes en el crudo de petróleo.	3
<b>Figura 2.</b> Actividad catalítica de HDS de los metales de transición, según su posición.	4
<b>Figura 3.</b> Superficie estable del estado catalítico del MoS <sub>2</sub> .	5
<b>Figura 4.</b> Demostración de fase hipotética del “sinergismo simétrico”.	6
<b>Figura 5.</b> Imagen de STM de un nanoaglomerado de Co-Mo-S.	8
<b>Figura 6.</b> Rutas de la hidrodesulfuración de DBT: a) Hidrogenación, <b>HYD</b> y b) Desulfuración directa, <b>DDS</b> . (Tomada de Kabe y col. <sup>30</sup> ).	11
<b>Figura 7.</b> Impedimento estérico en las moléculas de DBT y 4,6-DMDBT.	12
<b>Figura 8.</b> Preparación del TTMA: a) aparato para sulfidar la solución alcalina de heptamolibdato de amonio, b) detalle del tiomolibdato de amonio.	14
<b>Figura 9.</b> Sistema propuesto para generar TTMA por el método de Kruss.	17
<b>Figura 10.</b> Síntesis de catalizadores de MoS <sub>2</sub> : a) Precursor HTAT, b) catalizador obtenido del HTAT, c) Reactor.	23
<b>Figura 11.</b> Espectro de FT-IR del HTAT.	29
<b>Figura 12.</b> Espectro de FT-IR del OTAT.	29
<b>Figura 13.</b> Espectro de FT-IR del DTAT.	30
<b>Figura 14.</b> Patrón de fragmentación propuesto para TTMA	31
<b>Figura 15.</b> Patrón de fragmentación propuesto para los tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio, R-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> , R= hexilo, octilo y decilo.	32
<b>Figura 16.</b> Espectro RMN- <sup>1</sup> H del HTAT	35
<b>Figura 17.</b> Espectro RMN- <sup>1</sup> H del OTAT	37
<b>Figura 18.</b> Espectro RMN- <sup>1</sup> H del DTAT	39
<b>Figura 19.</b> Micrografías de SEM de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> no promovidos obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT: a) MS-C6; b) MS-8 y c) MS-C10.	41
<b>Figura 20.</b> Micrografías de SEM de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> promovidos obtenidos <i>in situ</i> en la HDS de DBT: a) CoMS-H, b) CoMS-C6, c) CoMS-8 y d) CoMS-C10.	42
<b>Figura 21.</b> Difractogramas de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> , a)MS-H, b)MS-C6, c)MS-C8 y d)MS-C10.	43
<b>Figura 22.</b> Difractogramas de los catalizadores de CoMoS <sub>2</sub> , a)CoMS-H, b)CoMS-C6, c) CoMS-C8 y d)CoMS-C10.	44
<b>Figura 23.</b> Micrografías de TEM de los catalizadores de MoS <sub>2</sub> , a)MS-H, b)MS-C6, c)MS-C8 y d) MS-C10.	46

<b>Figura 24.</b> Micrografías de TEM de los catalizadores de CoMoS <sub>2</sub> , a)CoMS-H, c)CoMS-C8.	46
<b>Figura 25.</b> Isotermas de fisisorción de los catalizadores MS-H a MS-C10.	48
<b>Figura 26.</b> Isotermas de fisisorción de los catalizadores CoMS-H a CoMS-C10.	49
<b>Figura 27.</b> Gráfica de distribuciones de tamaño de poro para los catalizadores MS-H al MS-C10.	51
<b>Figura 28.</b> Gráfica de distribuciones de tamaño de poro para los catalizadores MS-H al MS-C10.	52
<b>Figura 29.</b> Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-H, producido por descomposición <i>in situ</i> de TTMA.	56
<b>Figura 30.</b> Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-C6, producido por descomposición <i>in-situ</i> de HTAT.	56
<b>Figura 31.</b> Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-C8, producido por descomposición <i>in-situ</i> de OTAT.	57
<b>Figura 32.</b> Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-C10, producido por descomposición <i>in-situ</i> de DTAT.	58
<b>Figura 33.</b> Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador CoMS-H, producido por descomposición <i>in situ</i> de CoTTMA.	60
<b>Figura 34.</b> Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador CoMS-C6, producido por descomposición <i>in-situ</i> de CoHTAT.	61
<b>Figura 35.</b> Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador CoMS-C8, producido por descomposición <i>in-situ</i> de CoDTAT.	61
<b>Figura 36.</b> Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador CoMS-C10, producido por descomposición <i>in-situ</i> de CoDTAT.	62

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BP	Bifenilo
cc/g	Centímetros cúbicos por gramo
CHCPM	Ciclohexiciclopentil metilo
cm <sup>-1</sup>	Centímetros a la menos uno
Co	Cobalto
Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	Sulfuro de cobalto
CoDTAT	Tetratiomolibdato de deciltrimetilamonio/Cobalto
CoHTAT	Tetratiomolibdato de hexiltrimetilamonio/Cobalto
col.	Colaboradores
CoMoS	Disulfuro de molibdeno con cobalto
CoMS-C10	Catalizador derivado del CoDTAT
CoMS-C6	Catalizador derivado del CoHTAT
CoMS-C8	Catalizador derivado del CoOTAT
CoMS-H	Catalizador derivado del CoTTMA
CoOTAT	Tetratiomolibdato de octiltrimetilamonio/Cobalto
DBT	Dibenzotiofeno
DCH	Diciclohexano
DDS	Desulfuración directa
DTAT	Tetratiomolibdato de deciltrimetilamonio
FTIR	Infrarrojo por transformadas de Fourier
g	Gramo
H	Hidrógeno
h	Hora
H <sub>2</sub> S	Sulfuro de hidrógeno
HDC	Hidrodeclorinización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodeoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HTAT	Tetratiomolibdato de hexiltrimetilamonio
HYD	Hidrogenación directa

Hz	Hertzio
Ir	Iridio
Kg/m <sup>3</sup>	Kilogramo por metro cúbico
m	Multiplete
m <sup>2</sup> /g	Metro cuadrado por gramo
mL	Mililitro
mmol	Milimol
Mo	Molibdeno
MoS <sub>2</sub>	Disulfuro de molibdeno
MS-C10	Catalizador derivado del DTAT
MS-C6	Catalizador derivado del HTAT
MS-C8	Catalizador derivado del OTAT
MS-H	Catalizador derivado del TTMA
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
NH <sub>3</sub>	Amoniac
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Amonio
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
Ni	Níquel
nm	Nanómetro
°C	Grados Celsius
Os	Osmio
OTAT	Tetratiomolibdato de octiltrimetilamonio
ppm	Partes por millón
PCH	Fenil ciclohexano
q	Cuarteto
Rh	Rodio
RMN H <sup>1</sup>	Resonancia magnética nuclear de protón
rpm	Revoluciones por minuto
Ru	Rutenio
s	Singulete
SEM	Microscopía electrónica de barrido
t	triplete
TEM	Microscopía electrónica de transmisión

THDBT

TMS

TTMA

UV-VIS

XDR

Tetrahidrodibenzotiofeno

Sulfuros de metales de transición

Tetratiomolibdato de amonio

Ultravioleta-Visible

Difracción de rayos X

## 1.1 La situación del petróleo en México

El primer lugar en consumo diario de petróleo a nivel mundial, lo tiene Estados Unidos con 19,150,000 barriles; le sigue la Unión Europea con 13,730,000 barriles, China se posiciona en el tercer lugar con 9,057,000 barriles, Japón en el cuarto con 4,452,000 barriles y la India en quinto lugar con 3,182,000 barriles consumidos diariamente<sup>1</sup>. México está en el lugar 12 con 2,073,000 barriles consumidos diariamente, en el 5to como productor de crudo de petróleo y en el 13 en cuanto a reservas; se encuentra en el lugar 17 en producción de gas y en el 13 en capacidad de refinación. Cabe mencionar que Petróleos Mexicanos es la fuente más importante de ingresos del gobierno federal<sup>2</sup>.

Actualmente Petróleos Mexicanos cuenta con 7 mil 382 pozos en explotación, 223 plataformas marinas, seis refinерías, diez centros procesadores de gas, cinco centros petroquímicos y 77 terminales de almacenamiento y reparto, toda esta infraestructura dividida en cuatro regiones:

- Norte: Desde Baja California, hasta Tamaulipas y hacia el sur hasta la región central de Veracruz y la región norte de Guerrero.
- Sur: Abarca de Guerrero a la Península de Yucatán.
- Noreste: Región marítima cercana a las costas de Campeche, Yucatán y Quintana Roo.
- Suroeste: Pertenece al Golfo de México y el Caribe.
- Asimismo posee cuatro rutas marinas, dos en el Golfo de México (de Yucatán a Veracruz y de Tamaulipas a Veracruz) y dos más en el Océano Pacífico (de Oaxaca a Colima y de Oaxaca a Baja California).

Las refinерías de la paraestatal se encuentran en Cadereyta, Nuevo León; Ciudad Madero, Tamaulipas; Salamanca, Guanajuato; Tula, Hidalgo; Minatitlán, Veracruz y Salina Cruz, Oaxaca. Cuentan con una red de oleoductos de 4 mil 647 km y de poliductos de 9 mil 115 km.

Las petroquímicas se encuentran en Coatzacoalcos, Veracruz y San Martín Texmelucan, Puebla y poseen ductos con más de mil kilómetros. Los centros procesadores de gas se ubican en un cinturón que va de Tamaulipas a Tabasco por prácticamente toda la costa del Golfo de México; hay diez complejos que cuentan con 12 mil 768 kilómetros de ductos.

La industria petrolera, consciente de la problemática ambiental y ante sus nuevas y constantes reformas ha puesto en marcha distintos planes para la obtención de mejores gasolinas, principalmente en áreas de investigación y desarrollo, las cuales proporcionan nuevos y más eficientes materiales para la refinación del petróleo. Se sabe que a mayor concentración de compuestos hidrogenados en los subproductos del petróleo, específicamente en los utilizados como combustible, mayor será su calidad. Ésto ha estimulado el uso de procesos de adición de hidrógeno en los procesos de refinación.

Las NOM-085 para combustibles industriales y NOM-086 para combustibles automotrices contienen las especificaciones para productos petrolíferos, particularmente el máximo contenido de azufre en combustóleo y diesel, así como el máximo porcentaje de aromáticos, olefinas y benceno en la gasolina<sup>3</sup>. Según la NOM-085-SEMARNAT-2011 se permite entre 550-2200 ppm<sub>v</sub> de bióxido de azufre según la región del país; la concentración normal azufre en el petróleo puede variar dependiendo del combustible<sup>4</sup>.

**Tabla I.** Composición química aproximada del petróleo<sup>5</sup>.

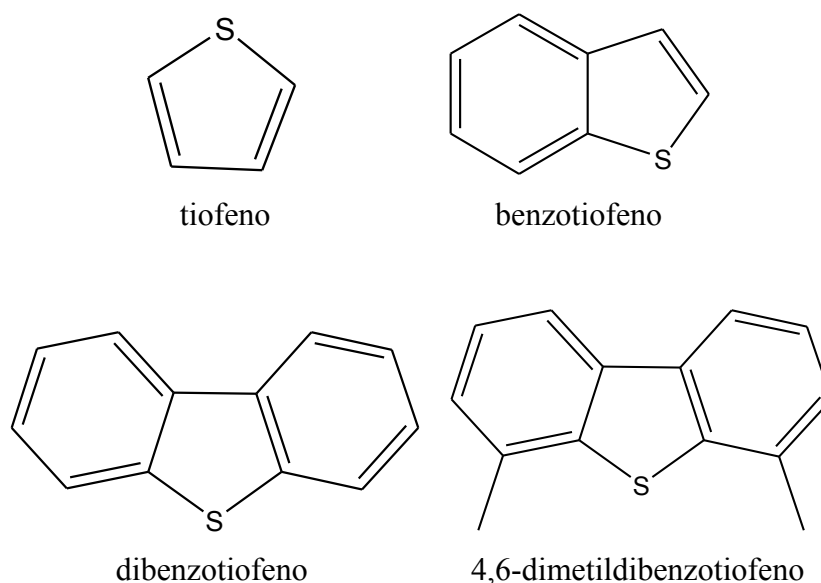
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Porcentaje (%)</b>
Carbono	83 - 87
Hidrógeno	10 - 14
Oxígeno	0.05 - 1.5
Nitrógeno	0.1 - 2
Azufre	0.06 - 6

## 1.2 Compuestos azufrados en el petróleo

Los compuestos azufrados son los constituyentes heteroatómicos más importantes en el petróleo. Se sabe que el contenido de azufre va a depender del yacimiento petrolero (región geográfica), antigüedad (ambiente geológico) así como de la fracción de éste. Los compuestos azufrados se distribuyen de manera irregular; sin embargo, se ha observado que conforme

aumenta el punto de ebullición de la destilación (fracciones más pesadas del crudo) el contenido de compuestos así como su complejidad aumenta.

Entre las moléculas identificadas se encuentran los tioles (mercaptanos), sulfuros, sulfuros cíclicos, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y naftobenzotiofenos, de los cuales se derivan más de 250 compuestos azufrados en el crudo y se ha observado que conforme aumenta su complejidad es más difícil la remoción del azufre de ellos.

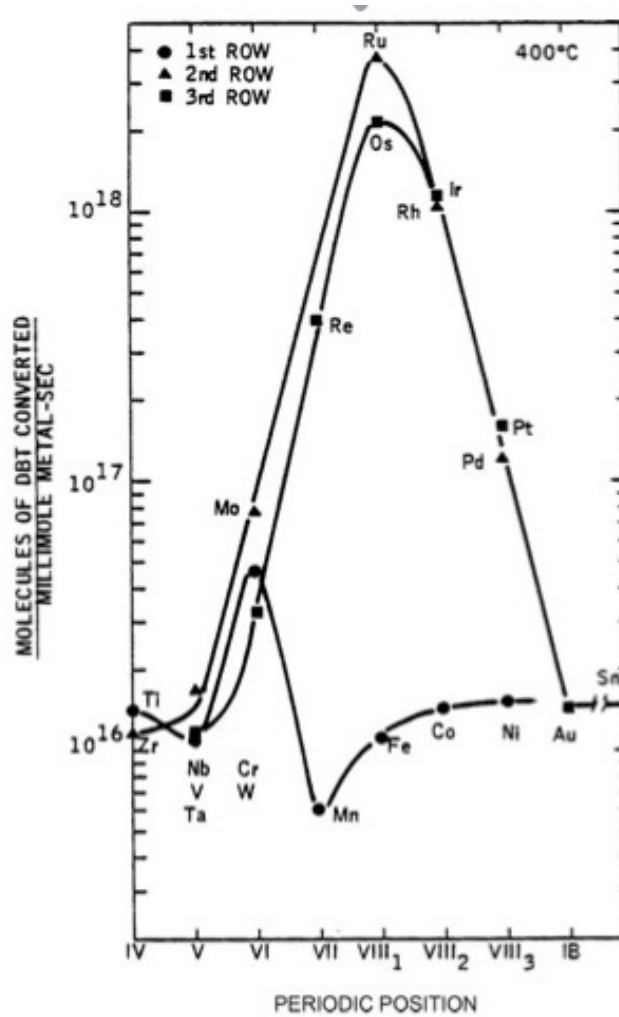


**Figura 1.** Algunos compuestos azufrados presentes en el petróleo crudo.

### 1.3 Los sulfuros de metales de transición

Los sulfuros de metales de transición (TMS), han sido ampliamente estudiados por su actividad hidrodesulfurante. Su estudio se remonta a inicios de los años 1900, particularmente en Alemania, donde se utilizaban los procesos de hidrogenación de combustibles líquidos. Para 1912 Paul Sabatier, considerado el “Padre de la catálisis moderna” ganó el premio Nobel por su trabajo sobre los sulfuros de metales de transición (TMS, por sus siglas en inglés). Las reacciones más comunes que son catalizadas por TMS son: la hidrogenación de olefinas, cetonas y compuestos aromáticos; la hidrodesulfuración (HDS); la hidrodesnitrogenación (HDN); la fragmentación catalítica (hidrocracking), entre otras<sup>6</sup>.

En 1981 Pecoraro y Chianelli reportaron que la actividad de hidrodesulfuración de los sulfuros de metales de transición se relacionaba con su posición en la tabla periódica. Los sulfuros más activos fueron los de Rh, Ir, Os y Ru, siendo este último el más hidrodesulfurante (figura 2).

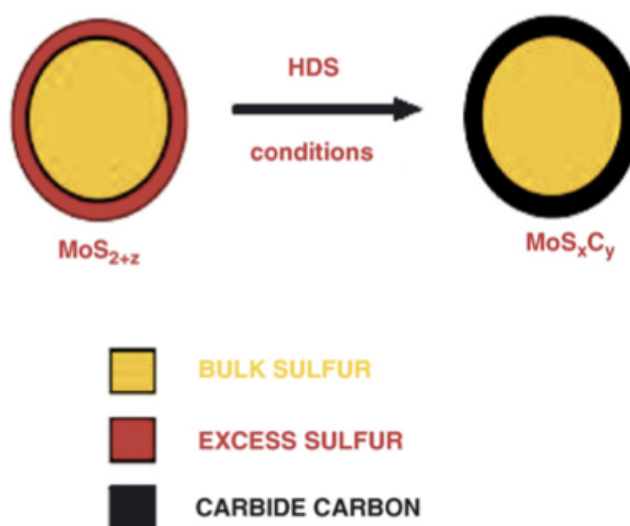


**Figura 2.** Actividad catalítica de HDS de los sulfuros de metales de transición, según su posición periódica.<sup>7</sup>

### 1.4 Importancia del carbono en los catalizadores de MoS<sub>2</sub>

El papel del carbono en la activación de los catalizadores es ampliamente conocido y estudiado, aunque aún no se establece una cantidad definida o estequiométrica de éste para el mejoramiento del catalizador en cuestión, así como aún no se sabe cuál es exactamente el papel del carbono y el porqué cierta cantidad puede mejorar la actividad de un catalizador, mientras que en abundancia puede ser contraproducente para el catalizador. También se ha demostrado que el carbono afecta fuerte y directamente la actividad catalítica, según sea sintetizado vía *ex situ* o *in situ*. El primer reporte sobre la influencia del carbono en la actividad de un catalizador fue en 1985 por Chianelli y Pecoraro<sup>8,9</sup>, ellos encontraron que un catalizador de RuS<sub>2</sub> se estabilizó y formó la fase RuS<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, que demostró ser estable por más de 1000 h en el ensayo de HDS del DBT, manteniendo la conversión del DBT constante en 90% aproximadamente, utilizando las mismas condiciones de presión y temperatura.

Chianelli y col. demostraron que los catalizadores producidos a partir de la descomposición térmica de tiosales del tipo (NR<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> (donde R es un grupo alquilo) tienen una mejor actividad catalítica que los que se obtienen a partir del tetratiomolibdato de amonio (TTMA). Se observaron incrementos en el área superficial así como en la distribución del volumen de tamaño de poro<sup>8 y 10</sup>.



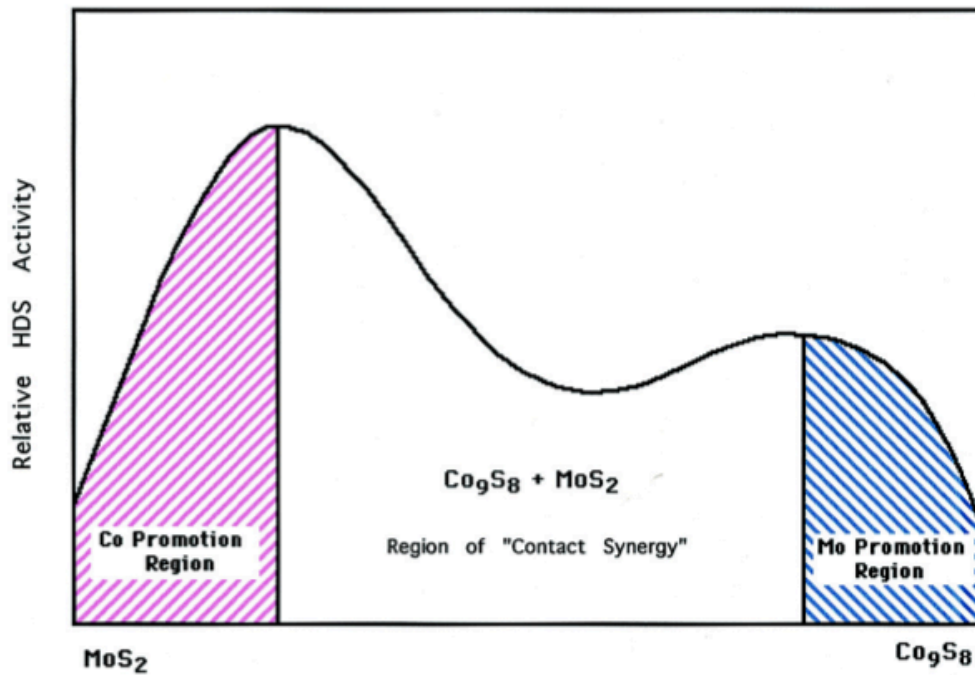
**Figura 3.** Superficie estable del estado catalítico del MoS<sub>2</sub>.

Se observó que conforme aumenta la cantidad de carbono en los bordes del catalizador, aumenta su actividad catalítica (figura 3); al exponer un  $\text{MoS}_2$  catalizador a un medio catalítico, el exceso de azufre es reemplazado por carbono lo que da como resultado  $\text{MoS}_x\text{C}_y$ <sup>11-14</sup>.

### 1.5 El efecto del promotor de Co

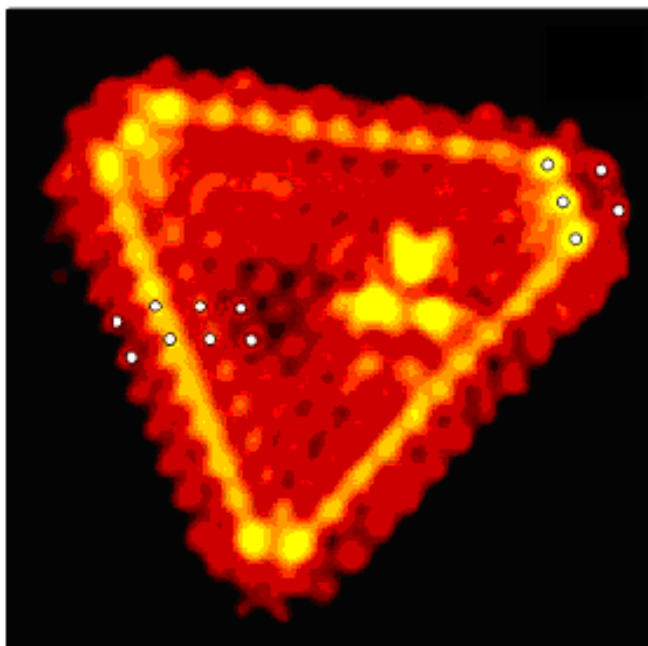
El primer reporte del efecto sinérgico en un catalizador con mezcla de cobalto-molibdeno fue en 1933 por Pease *y col.*<sup>15</sup>. Pocos eran los trabajos relacionados con este concepto hasta 1959, cuando Beuther *y col.* publicaron en el *Industrial and Engineering Chemistry Research* un estudio sistemático de la HDS utilizando catalizadores CoMo y NiMo soportados en alúmina. Así, ellos mostraron que el conocido “efecto del promotor” del cobalto o níquel en el molibdeno era óptimo para la razón  $\text{Co/Mo} = 0.3$  y  $\text{Ni/Mo} = 0.6$ <sup>16</sup>.

El efecto sinérgico del promotor se ha reportado en diferentes trabajos, atribuyéndose a una cantidad de átomos que se alojan en la superficie de las capas del  $\text{MoS}_2$  y también se ha observado que el promotor induce transferencia electrónica en los átomos de molibdeno localizados en la superficie<sup>17-19</sup>. Según Chianelli, al adicionar Co al sistema, se pueden observar tres fases, donde el Co potencializa o “promueve” el efecto hasta que se alcanza un máximo. E Según los estudios de realizados, este máximo se alcanza con una relación Co/Mo entre 0.10-0.30. Entre más Co se adicione al sistema, el  $\text{Co}_9\text{S}_8$  comienza a separarse y entramos a una región donde ambas fases coexisten (figura 4).



**Figura 4.** Demostración de fase hipotética del “sinergismo simétrico”<sup>20</sup>.

Recientemente se ha identificado la primera estructura Co-Mo-S con la técnica de microscopía de efecto tunel (STM, por sus siglas en inglés), encontrándose que esta fase tiene una estructura hexagonal truncada (figura 5), totalmente distinta a los nanoaglomerados del MoS<sub>2</sub><sup>21</sup>.



**Figura 5.** Imagen de STM de un nanoaglomerado de Co-Mo-S.

Este trabajo de investigación se enfoca en el estudio de ocho catalizadores de  $\text{MoS}_2$ , cuatro de ellos no promovidos y cuatro promovidos con cobalto, de tal forma que con los estudios previos realizados se pueda observar el efecto tanto del carbono como del Co promotor, tanto en la actividad catalítica como en las propiedades físicas del catalizador.

## 1.6 Hipótesis

De acuerdo con los resultados previos en el laboratorio, se sugiere que la descomposición *in situ* de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio y tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio promovidos con Co, con cadenas de 6, 8 y 10 carbonos, producen catalizadores con una altas actividades y áreas superficiales.

## 1.7 Objetivo General

Sintetizar nuevos catalizadores de MoS<sub>2</sub> y de CoMoS a partir de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio [R-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, donde R= hexilo (C6), octilo (C8) y decilo (C10)].

## 1.7 Objetivos Específicos

- Sintetizar los tiomolibdatos de hexiltrimetilamonio, octiltrimetilamonio y deciltrimetilamonio, para luego caracterizarlos mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR), espectrometría de masas, espectroscopía UV-VIS y espectrometría RMN <sup>1</sup>H.
- Preparar los precursores Co-promovidos, a partir de los tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio previamente sintetizados.
- Sintetizar los catalizadores de MoS<sub>2</sub> correspondientes, a partir de los tiomolibdatos de hexiltrimetilamonio, octiltrimetilamonio y deciltrimetilamonio precursores.
- Sintetizar los catalizadores bimetalicos de CoMo a partir de los correspondientes tiomolibdatos de hexiltrimetilamonio, octiltrimetilamonio y deciltrimetilamonio precursores, promovidos con Co.
- Medir la actividad catalítica de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> y de CoMoS preparados *in situ* en la HDS de DBT.
- Caracterizar a los catalizadores de MoS<sub>2</sub> y de CoMoS mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis de área superficial específica por el método BET, distribución de tamaño de poro por el método BJH.

## 2.1 Hidrotratamientos (HDT)

El hidrotratamiento es un proceso de refinación en donde la materia prima (o crudo) es tratada con hidrógeno, a una temperatura y presión en donde la fragmentación térmica en presencia de hidrógeno (hidrocracking, en inglés) es mínimo, para la saturación de olefinas, para convertir compuestos aromáticos en naftenos así como para la remoción de heteroátomos por reacciones de hidrogenólisis<sup>22</sup>. El hidrotratamiento catalítico es el proceso de hidrogenación utilizado para remover aproximadamente el 90% del nitrógeno, el azufre, el oxígeno y los metales de la fracción líquida del petróleo. El proceso de HDT abarca la hidrogenación (HDN), hidrodeoxigenación (HDO), hidrodechlorinización (HDC) y la hidrodesulfuración (HDS)<sup>23-27</sup>.

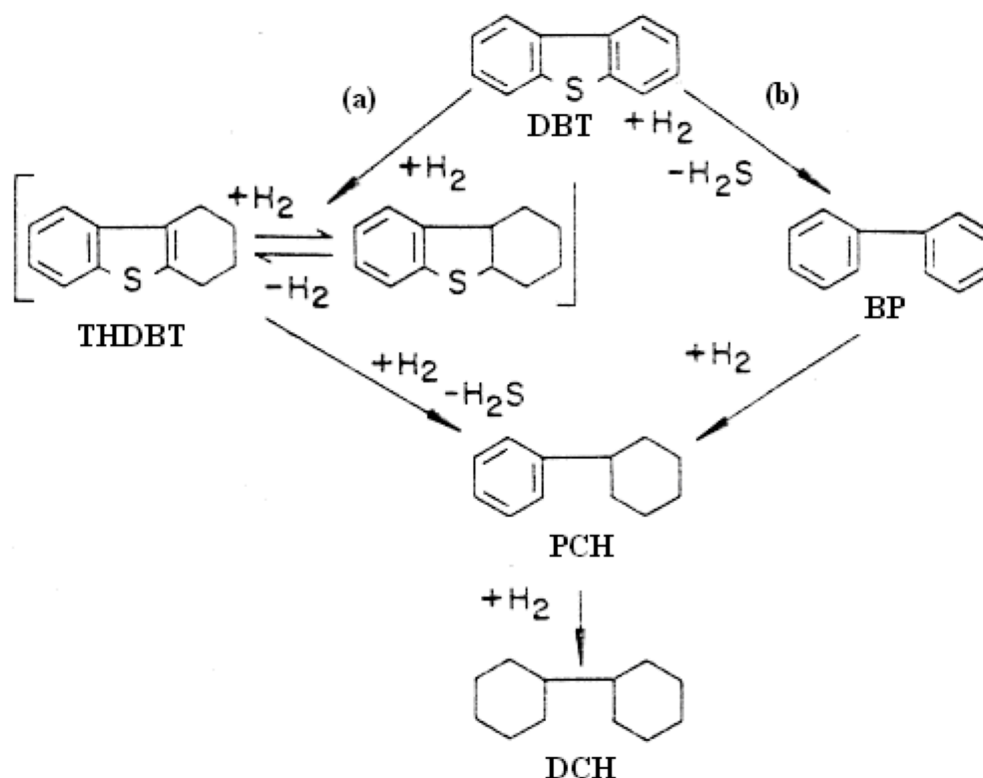
Según el proceso de hidrotratamiento y el catalizador que se utilice, de manera general se pueden producir los siguientes cambios:

- El hidrógeno se combina con los átomos de azufre y se genera  $H_2S$ .
- Compuestos nitrogenados son convertidos en  $NH_3$ .
- Los compuestos aromáticos y las olefinas se saturan.
- Conforme los heteroátomos son eliminados de los compuestos hidrocarbonados se genera metano, etano, propano y butano<sup>28</sup>.

## 2.2 Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso destinado a eliminar el azufre (que se considera un heteroátomo contaminante) contenido en el combustible, utilizando hidrógeno, presión, altas temperaturas y un catalizador. La HDS y la desmetalización ocurren de manera simultánea en los sitios activos del poro del catalizador; el azufre removido se convierte a sulfuro de hidrógeno y amoníaco dentro del reactor. Posteriormente estos gases son eliminados por una corriente de gas.

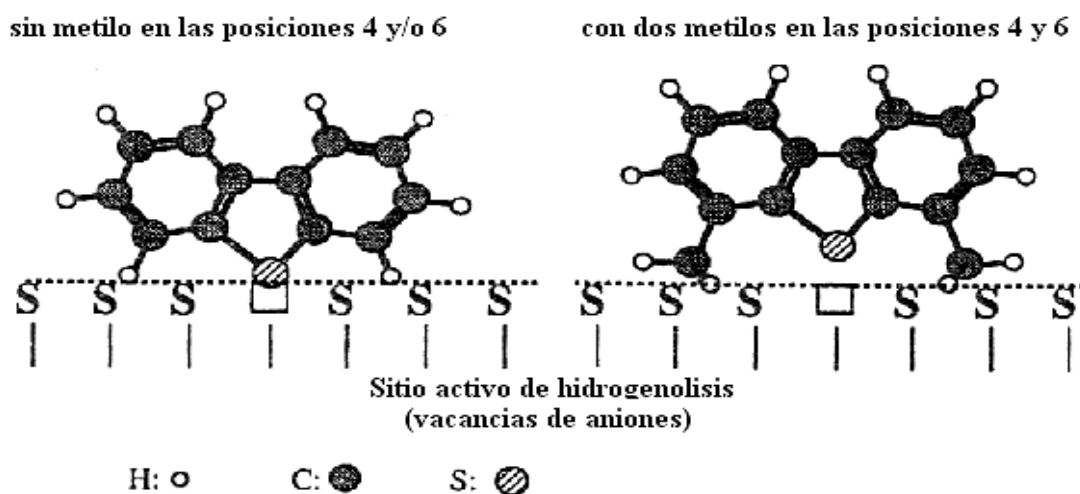
Los reglamentos ambientales que controlan el contenido de sulfuro en los combustibles han proporcionado nuevos retos de eficiencia para la remoción de compuestos azufrados como los alquildibenzotiofenos<sup>29</sup>.



**Figura 6.** Rutas de la hidrosulfuración de DBT: a) hidrogenación, **HYD** y b) desulfuración directa, **DDS**. (Tomada de Kabe y col.<sup>30</sup>).

La reactividad de estos compuestos depende de la complejidad de su estructura molecular. Por ejemplo, los tioles, sulfuros y disulfuros son más reactivos y la remoción del azufre ocurre con mayor facilidad, comparados con una molécula más compleja como el DBT o el 4,6-dimetildibenzotiofeno; esto se atribuye al impedimento estérico, que puede reducir la interacción del átomo de azufre sobre la superficie del catalizador.

## INTERMEDIARIO DE ADSORCIÓN PUNTUAL



**Figura 7.** Impedimento estérico en las moléculas de DBT y 4,6-DMDBT<sup>31</sup>.

La hidrodesulfuración puede ocurrir por dos vías (figura 6): a) hidrogenación (HYD), donde uno de los anillos aromáticos es hidrogenado y posteriormente el azufre es subsecuentemente extraído y b) desulfuración directa (DDS), donde el azufre es extraído directamente de la molécula. Esto depende directamente de la naturaleza del catalizador; ambos procesos pueden ocurrir en paralelo, esto se lleva a cabo empleando diferentes sitios activos de la superficie del catalizador<sup>32</sup>.

### 2.3 Catalizadores usados en HDS

Consisten en metales impregnados en un soporte de alúmina, los poros de ésta le dan casi toda el área superficial a los catalizadores (200 a 300 m<sup>2</sup>/g) y los metales se encuentran dispersos en una capa delgada sobre la superficie de la alúmina. Los metales más utilizados para la hidrodesulfuración catalítica son el cobalto (Co), molibdeno (Mo) y níquel (Ni). Estos se obtienen primordialmente en su forma oxidada y posteriormente se activan sulfurándose previamente a su uso o durante éste (**tabla II**).

**Tabla II.** Composición y propiedades de catalizadores para hidrotratamiento<sup>33</sup>.

Composición	Intervalo
<b>Fase activa (% por peso)</b>	
MoO <sub>3</sub>	13 a 20
CoO	2.5 a 3.5
NiO	2.5 a 3.5
<b>Promotores (% por peso)</b>	
SiO	1.0 a 10.0
<b>Propiedades</b>	
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	150 a 500
Volumen de poro (cc/g)	0.2 a 0.8
Densidad aparente (Kg/m <sup>3</sup> )	500 a 1000
<b>Diametro de poro</b>	
Mesoporoso (nm)	3.0 a 50.0
Macroporoso (nm)	100 a 5000

Cualquier catalizador que presente actividad hidrogenante puede catalizar la hidrodesulfuración, sin embargo se ha comprobado que los metales del grupo 6 (cromo, molibdeno y tungsteno) son particularmente efectivos para la desulfuración directa, especialmente cuando estos son promovidos por cobalto, hierro o níquel<sup>22</sup>.

#### 2.4 Preparación de MoS<sub>2</sub> por descomposición de tiosales

Los catalizadores de MoS<sub>2</sub> se pueden preparar por diferentes métodos, como el de sulfuración de óxidos<sup>34</sup>, el de comaceración<sup>35</sup> y el de precipitación homogénea de sulfuros<sup>36</sup> por mencionar algunos. Dependiendo del método que se use para preparar el catalizador, serán sus propiedades físicas, como el área superficial, la distribución del volumen de diámetro de poro, etc.

La descomposición de tiosales es otra alternativa para la preparación de catalizadores de MoS<sub>2</sub>. Este método involucra la preparación y descomposición térmica ya sea por vía *in situ* o *ex situ* del tetratiomolibdato de amonio bajo atmósfera sulfurante. La tiosal contiene un enlace

azufre-metal en una coordinación tetrahedrica, su preparación se puede llevar a cabo realizando una disolución de heptamolibdato de amonio,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  e hidróxido de amonio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , en un medio acuoso. Esta disolución se burbujea durante 3 h con  $\text{H}_2\text{S}$ , hasta que se comienzan a observar cristales rojizos tornasolados (figura 8).



**Figura 8.** Preparación del TTMA: a) aparato para sulfidar la solución alcalina de heptamolibdato de amonio, b) detalle del tiomolibdato de amonio.

### 2.5 Síntesis de tetratiomolibdatos de alquiltrimetilamonio no promovidos y promovidos con Co.

La descomposición de los tetratiometalatos de alquiltrimetilamonio genera catalizadores con contenido de carbono, el cual ha demostrado generar una mayor área superficial y mayor actividad catalítica. Los primeros estudios realizados fueron por Afanasiev y *col*<sup>37</sup>. logrando la

síntesis de MoS<sub>2</sub> (ex situ) a partir de cantidades no estequiométricas de cloruro de cetiltrimetilamonio. La reacción se lleva a cabo durante 6 h a reflujo, posteriormente se filtra para obtener el precursor.

Más adelante Alonso *y col.*<sup>38-40</sup> realizan la síntesis *in situ* y hacen un estudio sobre la influencia de la cadena alquílica en las propiedades físicas de los catalizadores. Observaron que conforme fue aumentando la cadena alquílica, aumentó el volumen total de poro. Sin embargo, el área superficial no se comportó igual.



En el 2011 Romero *y col.*<sup>41</sup> obtuvieron un catalizador de MoS<sub>2</sub> que se sintetizó a partir del precursor tetratiomolibdato de miristiltrimetilamonio vía *in situ*. Este obtuvo una área superficial de 443 m<sup>2</sup>/g, una conversión del DBT del 74% y una *k* de 2.6 x 10<sup>-6</sup> mol<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>. Los catalizadores en este estudio presentaron una selectividad hacia la hidrogenación. Aún sigue sin encontrarse una relación entre el contenido de carbono y el área superficial.

Se ha estudiado que en los catalizadores derivados de precursores de tiomolibdatos de tetraalquilamonio promovidos con cobalto no sólo aumenta la conversión del DBT si no también la velocidad de reacción en comparación con los no promovidos. Esto se atribuye a un posible sinergismo.

### 3.1 Reactivos

Los reactivos y materiales que se utilizaron para la parte experimental y la evaluación de la actividad catalítica fueron los siguientes:

Nombre	Peso Molecular(g/mol)	Marca	Pureza (%)
Heptamolibdato de amonio tetrahidratado	1235.86	Fluka	≥ 99%
Hidróxido de amonio	35.05	G. Chemical	28-30%
Bromuro de hexiltrimetilamonio	224.18	Aldrich	≥ 98%
Bromuro de octiltrimetilamonio	252.23	Aldrich	≥ 98%
Bromuro de deciltrimetilamonio	280.29	Fluka	≥ 98%
Nitrato de cobalto hexahidratado	291.03	Aldrich	≥ 98%
Dibenzotiofeno	184.25	Aldrich	98%
Decalina	138.25	Sigma-Aldrich	98%

### 3.2 Síntesis de precursores no promovidos de sulfuro de molibdeno

#### 3.2.1. Síntesis del tetratiomolibdato de amonio (TTMA)



Se prepara de acuerdo a la metodología propuesta por Kruss<sup>42</sup>, en 1884. Se disuelven 5 g de heptamolibdato de amonio en 15 mL de agua desionizada y se adicionan 50 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Ésta se mantiene en agitación a temperatura ambiente en un burbujeo constante de  $\text{H}_2\text{S}$  durante 3h (reacción 1).



**Figura 9.** Sistema propuesto para generar TTMA por el método de Kruss.

Transcurridas las 3 h se forman cristales rojizos-verdosos; éstos se filtran, se lavan con alcohol isopropílico y se dejan secar. Posteriormente se guardan bajo atmósfera inerte ( $N_2$ ).

Con el fin de conocer la naturaleza de los precursores, éstos fueron caracterizados por espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS), espectroscopia infrarroja (FT-IR), espectrometría de masas por inserción directa (EM), así como por Resonancia Magnética Nuclear (RMN). La discusión de estos resultados se realiza en el siguiente capítulo.

En el caso del estudio efectuado por espectroscopia UV-VIS se usó un espectrofotómetro THERMO SCIENTIFIC, modelo Genesys 20. Se determinó la longitud de onda de absorción máxima ( $\lambda_{max}$ ). Este procedimiento es realizado para las distintas muestras.

Los espectros de infrarrojo son obtenidos con un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin-Elmer con transformada de Fourier. Estos espectros permitieron la identificación de las bandas de absorción características de las transiciones vibracionales de estiramiento de los diferentes enlaces químicos presentes en las moléculas de interés. En este caso particular las bandas de interés son las correspondientes al estiramiento entre los átomos Mo-S, C-C, C-H.

En nuestro caso los espectros de las muestras (TTMA, HTAT, OTAT, DTAT) se prepararon por el método de pastilla de KBr. Así, primero se muele la muestra en un mortero

de ágata hasta obtener un polvo fino, luego se mezcla con KBr grado espectro (muestra < 1% en KBr); la mezcla se coloca en un troquel, al cual se aplica una presión de 1000 KPa. con ayuda de una prensa.

Los precursores también fueron motivo de estudio por RMN de  $H^1$ , esto con la finalidad de conocer el desplazamiento químico de cada protón y confirmar que la reacción de metátesis fue satisfactoria.

**Aspecto físico:** Cristales rojos-verdes

**UV-VIS ( $\lambda_{max}$ ):** 468.5 nm, 316.5 nm, 240.5 nm, 192 nm.

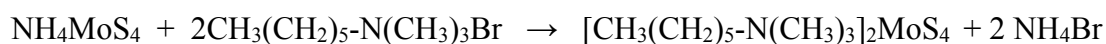
### 3.2.2. Síntesis de tetratiomolibdatos de alquiltrimetilamonio (OTAT, HTAT, DTAT).

La síntesis de HTAT, OTAT y DTAT se realiza de acuerdo con las reacción general de metátesis (reacción 2) en medio acuoso, entre TTMA y las sales de amonio cuaternario bromuro de hexiltrimetilamonio (HTAB, su sigla en inglés), bromuro de octiltrimetilamonio (OTAB, su sigla en inglés) y bromuro de deciltrimetilamonio (DTAB, su sigla en inglés) produciéndose los tiomolibdatos HTAT, OTAT y DTAT, respectivamente.



donde R= Hexil, octil o decil

#### 3.2.2.1 Síntesis de tetratiomolibdato de hexiltrimetilamonio (HTAT).



A una disolución de TTMA (1.04 g, 4.02 mmol) en 25 mL de agua desionizada se le adiciona a 0 °C otra disolución de (1.8 g, 8.04 mmol) de HTAB en 10 mL de agua desionizada

y se deja en agitación por 1 h. Posteriormente se filtra el sólido formado, se lava con agua desionizada fría y se deja secar a temperatura ambiente. Obteniéndose 1.2g del compuesto HTAT (93 % de rendimiento).

**Aspecto físico:** sólido amorfo rojo intenso.

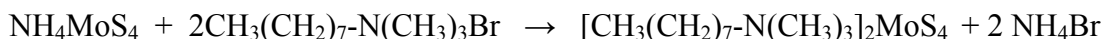
**IR (cm<sup>-1</sup>):** 3000.36, 2923.78, 1464.63, 955.33, 469.80

**UV-VIS (λ<sub>max</sub>):** 472 nm, 319 nm, 242 nm, 205.5 nm.

**RMN <sup>1</sup>H:** 1.00 (t, 6H), 1.41-1.51 (m, 12H), 1.82 (m, 4H), 3.3 (s, 18 H), 3.47 (m, 4H).



### 3.2.2.2. Síntesis de tetratiomolibdato de octiltrimetilamonio (OTAT).



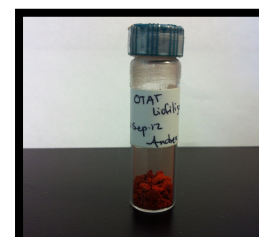
A una disolución de (2.2 g, 8.45 mmol) de TTMA en 35 mL de agua desionizada se adiciona a 0 °C una disolución de (4.26 g, 16.9 mmol) de OTAB en 10 mL de agua desionizada y se deja en agitación por 1 h. Posteriormente se filtra el sólido formado, se lava con agua desionizada fría y se deja secar a temperatura ambiente. Se obtuvo 3.4 g del compuesto tetratiomolibdato de octiltrimetil amonio con un 71% de rendimiento.

**Aspecto físico:** sólido amorfo rojo-café.

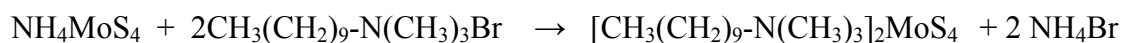
**IR (cm<sup>-1</sup>):** 3001.84, 2923.21, 2853.28, 1465.76, 968.09, 467.95

**UV-VIS (λ<sub>max</sub>):** 472 nm, 319 nm, 242.5 nm, 205.5 nm.

**RMN <sup>1</sup>H:** 1.00 (t, 6H), 1.37-1.53 (m, 20H), 1.85 (q, 4H), 3.3 (s, 18 H), 3.48 (q, 4H).



### 3.2.2.3. Síntesis de tetratiomolibdato de deciltrimetilamonio (DTAT).



A una disolución de (2 g, 7.68 mmol) de TTMA en 35 mL de agua desionizada se adiciona a 0 °C una disolución de (4.3 g, 15.37 mmol) de DTAB en 10 mL de agua desionizada y se deja en agitación por 1 h. Posteriormente se filtra el sólido formado, se lava con agua desionizada fría y se deja secar a temperatura ambiente. Se obtuvo 4.6 g del compuesto tetratiomolibdato de deciltrimetil amonio con un 96% de rendimiento.

**Aspecto físico:** sólido amorfo café.

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 3002.61, 2923.70, 2853.28, 1467.14, 963.06, 468.26.

**UV-VIS (λ<sub>max</sub>):** 472.5 nm, 319 nm, 241.5 nm, 218 nm.

**RMN <sup>1</sup>H:** 1.06 (t, 6H), 1.43-1.56 (m, 28H), 1.94 (q, 4H), 3.3 (s, 18 H), 3.51 (q, 4H).



## 3.3 Síntesis de precursores promovidos de sulfuro de molibdeno.

### 3.3.1 Síntesis del precursor CoTTMA

Se disuelve TTMA (0.48 g, 1.9 mmoles) en 30 mL de MeOH/H<sub>2</sub>O 5:1 y a esta disolución se añade a temperatura ambiente y con agitación nitrato de cobalto Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.241 g, 0.828 mmoles) disuelto en 5 mL de agua desionizada, formándose inmediatamente un sólido color negro; la mezcla se deja en agitación por 30 minutos. Este material se filtra al vacío, se lava con alcohol isopropílico y se seca a temperatura ambiente. La relación Co/ Co+Mo utilizada es igual a 0.3.



### 3.3.2 Síntesis del precursor CoHTAT

Se disuelve HTAT (0.975 g, 1.9 mmoles) en 30 mL de MeOH/H<sub>2</sub>O 5:1 y a esta disolución se añade a temperatura ambiente y con agitación nitrato de cobalto Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.241 g, 0.828 mmoles) disuelto en 5 mL de agua desionizada, formándose inmediatamente un sólido color negro; la mezcla se deja en agitación por 30 minutos. Este material se filtra al vacío, se lava con alcohol isopropílico y se seca a temperatura ambiente. La relación Co/ Co+Mo utilizada es igual a 0.3.

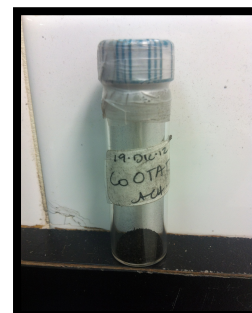
UV-VIS ( $\lambda_{\max}$ ) : 263 nm, 194 nm.



### 3.3.3 Síntesis del precursor CoOTAT

Se disuelve OTAT (1.04 g, 1.9 mmoles) en 30 mL de MeOH/H<sub>2</sub>O 5:1 y a esta disolución se añade a temperatura ambiente y con agitación nitrato de cobalto Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.241 g, 0.828 mmoles) disuelto en 5 mL de agua desionizada, formándose inmediatamente un sólido color negro, se deja en agitación por 30 minutos. Este material se filtra al vacío, se lava con alcohol isopropílico y se seca a temperatura ambiente. La relación Co/ Co+Mo utilizada es igual a 0.3.

UV-VIS ( $\lambda_{\max}$ ) : 264 nm, 193 nm.



### 3.3.4 Síntesis del precursor CoDTAT

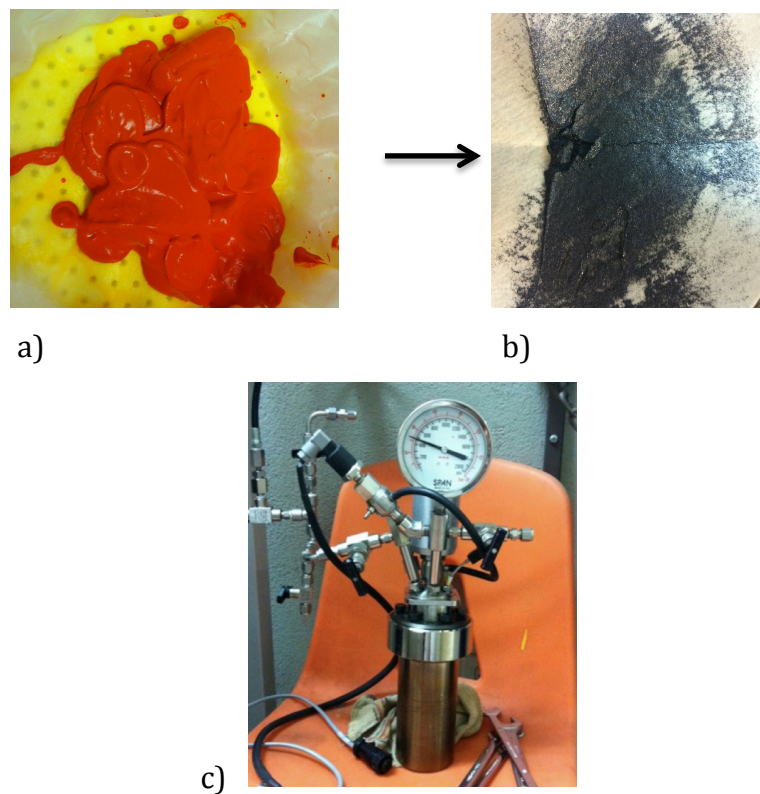
Se disuelve HTAT (1.2 g, 1.9 mmoles) en 30 mL de MeOH/H<sub>2</sub>O 5:1 y a esta disolución se añade a temperatura ambiente y con agitación nitrato de cobalto Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.241 g, 0.828 mmoles) disuelto en 5 mL de agua desionizada, formándose inmediatamente un sólido color negro, se deja en agitación por 30 minutos. Este material se filtra al vacío, se lava con alcohol isopropílico y se seca a temperatura ambiente. La relación Co/Co+Mo utilizada es igual a 0.3.

UV-VIS ( $\lambda_{\max}$ ) : 264 nm, 194 nm.



### 3.4 Síntesis *in situ* de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> no promovidos y promovidos (bimetálicos) en la HDS de DBT.

Los catalizadores de MoS<sub>2</sub> usados en la HDS de DBT se sintetizan por la metodología *in situ* durante el curso de la reacción. Para tal fin se colocan dentro del reactor DBT (4.4 g, 23.88 mmol), decalina (100 mL) y la cantidad del precursor ATTM, CoATTM, HTAT, CoHTAT, OTAT, CoOTAT, DTAT y CoDTAT, necesaria para producir 300 mg del catalizador MS-H, CoMS-H, MS-C6, CoMS-C6, MS-C8, CoMS-C8, MS-C10 y CoMS-C10, respectivamente. El reactor se purga cuatro veces para eliminar el aire residual, luego se presuriza con H<sub>2</sub> a 3.1 MPa (450 psi) y se calienta gradualmente hasta alcanzar la temperatura de reacción de 350 °C, utilizando una velocidad de agitación de 600 rpm. El tiempo de reacción es de 5 h. Una vez enfriado el reactor, el material resultante se filtra al vacío, se lava con alcohol isopropílico, se seca a temperatura ambiente y se guarda en un recipiente bajo atmósfera de nitrógeno para su caracterización.



**Figura 10.** Síntesis de catalizadores de  $\text{MoS}_2$ : a) Precursor HTAT, b) catalizador obtenido del HTAT, c) Reactor.

### 3.5 Caracterización física de los materiales

#### 3.5.1 Espectroscopia de UV-VIS

Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro THERMO SCIENTIFIC, modelo Genesis 20, en una celda de cuarzo de 10 mm. Como disolvente se utiliza etanol. Los valores de  $\lambda_{\text{max}}$  se expresan en nm.

### **3.5.2 Espectroscopía de FT-IR**

Los precursores se analizaron por espectroscopía de infrarrojo, para tal propósito se utiliza un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin-Elmer con transformada de Fourier. Se realiza una pastilla utilizando KBr y el precursor a caracterizar en una prensa, la cual se coloca en un portamuestras y se analiza en el intervalo espectral de  $4,000 - 370 \text{ cm}^{-1}$

### **3.5.3 Espectrometría de masas de inserción directa**

El espectrómetro de masas empleado para el estudio fue un Finnigan Polaris Q, con un sistema de inserción directa Direct probe controller Thermo Finnigan, el cual arroja los iones moleculares de los precursores en relación m/e.

### **3.5.4 Espectroscopía de RMN $H^1$**

Los espectros de RMN-1H se determinan en un equipo Varian Gemini 200, de 600 Hz, usando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Los valores de desplazamiento químico ( $\delta$ ), se expresan en ppm, y las constantes de acoplamiento (J), se expresan en Hz.

### **3.5.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Las micrografías se obtuvieron utilizando el microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo Quanta 200, analizando diferentes campos en la muestra.

### **3.5.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

El microscopio electrónico de transmisión que se utiliza para la obtención de las micrografía es marca FEI, modelo F30, en el cual se pudo analizar de manera minuciosa el material y se pudieron obtener las distancias interplanares.

### 3.5.7 Difracción de rayos X

Los espectros de difracción se registran en un difractómetro de rayos X marca Philips X Pert. Los catalizadores son expuestos a una radiación K ( $\alpha$ ) de Cu ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ). Se utilizan dos tarjetas para la caracterización e identificación de la familia de planos : Tarjeta JCPDS 37-1492 MoS<sub>2</sub> Hexagonal y Tarjeta 002-1459 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> Cúbico.

### 3.5.8 Área superficial y distribución del tamaño de poro

El área superficial específica se determina usando el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET), se utiliza el equipo Quantachrome AUTOSORB-1 mediante la adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en la superficie de la muestra a 77 K. Las distribuciones del tamaño de poro de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> preparados, se determinan utilizando el método Barret-Joiner-Halenda (método BJH).

## 3.6 Actividad catalítica

La actividad catalítica de HDS de los catalizadores se lleva a cabo en un reactor Parr de alta presión de 300 mL, al cual se le adiciona 100 mL de decalina (medio), DBT (4.4 g, 23.88 mmoles, compuesto modelo) y la cantidad necesaria de precursor para generar 300 mg de catalizador. El reactor se purga y presuriza con H<sub>2</sub> a 30 MPa (450 psi). Se calienta gradualmente hasta llegar a los 350 °C, posteriormente se aumenta la velocidad de agitación hasta llegar a las 600 rpm y se mantiene durante 5 h. Para seguir la reacción se utiliza un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890 N GC System equipado con un detector de ionización a la flama, la columna capilar es J&W DB624 de baja polaridad, 30 m x 0.53 mm x 3.0  $\mu\text{m}$ ; las muestras se toman cada 20 minutos durante la primera hora y posteriormente cada 30 minutos las 4 h restantes.

## 3.7 Selectividad de los catalizadores en la HDS del DBT

Hay dos posibles rutas en la HDS del DBT, las cuales dependen de la naturaleza del catalizador, ambas conducen a diferentes productos obteniéndose el mismo fin el cual es la remoción del azufre del compuesto modelo.

Las dos rutas más viables son: la desulfuración directa (DDS), la cual conduce a la formación de bifenilo (BP) y la hidrogenación (HYD), donde se hidrogena primero uno de los anillos aromáticos del DBT formándose el tetrahidro-dibenzotiofeno (THDBT) y posteriormente ocurre la eliminación del azufre y se genera el fenilciclohexano (PCH).

Debido a que estas dos rutas son paralelas, la selectividad experimental puede ser aproximada por medio de la ecuación:

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

En donde [THDBT+PCH] Y [BP] representan las concentraciones de la sumatoria del tetrahidro-dibenzotiofeno más el ciclohexilbenceno sobre la concentración del bifenilo, respectivamente, que se encuentran en el análisis cromatográfico al final de las 5 h de medición de la actividad catalítica.

## 4.1 Caracterización del TTMA y de precursores de alquiltrimetilamonio

### 4.1.1 Caracterización por espectroscopia de UV-VIS

En los espectros de UV-VIS correspondientes a TTMA, HTAT, OTAT y DTAT, se identificaron cuatro bandas de transición electrónica, observándose absorciones tanto en la región del ultravioleta como en el visible. Las bandas corresponden con las reportadas por Alonso y *col.*<sup>43</sup> para el grupo tetraédrico  $(\text{MoS})_4^{2-}$ . En la tabla III se concentra la información de las  $\lambda_{\text{max}}$  para los cuatro precursores preparados.

**Tabla III.** Datos de espectroscopia UV-VIS de los precursores preparados.

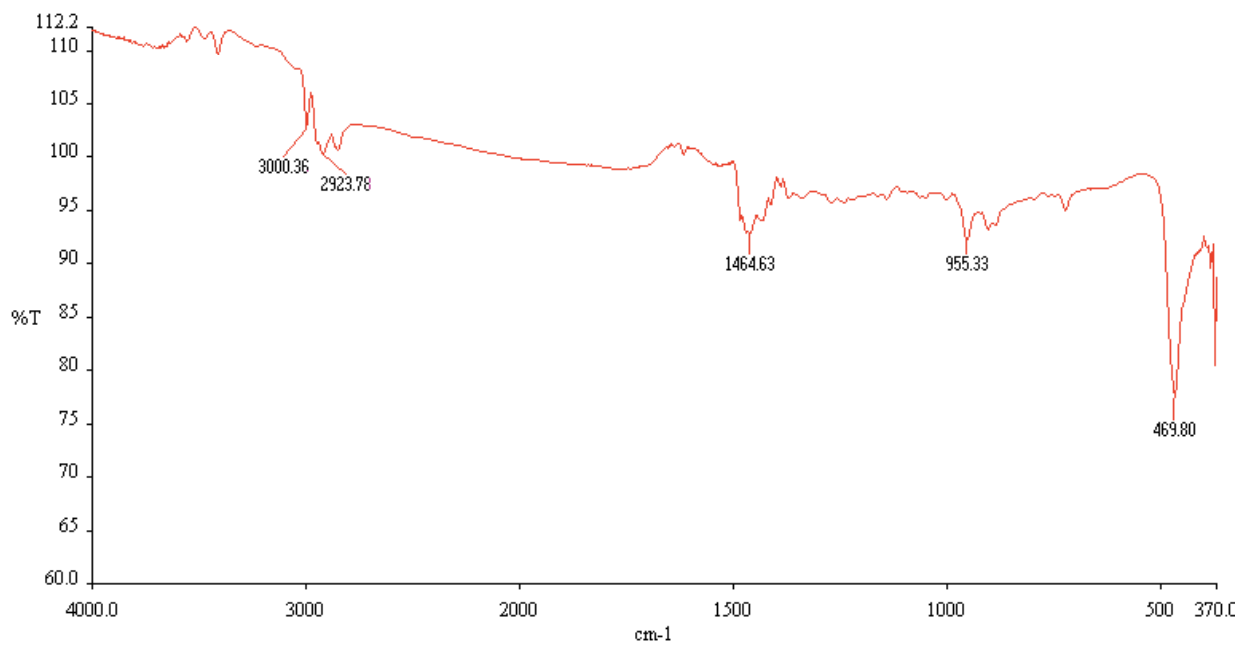
Precursor	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
TTMA	468.0
	316.5
	240.5
	192.0
HTAT	472.0
	319.0
	242.0
	205.5
OTAT	472.0
	319.0
	242.5
	205.5
DTAT	472.5
	319.0
	241.5
	218.0

#### 4.1.2. Caracterización por espectroscopía de IR-TF

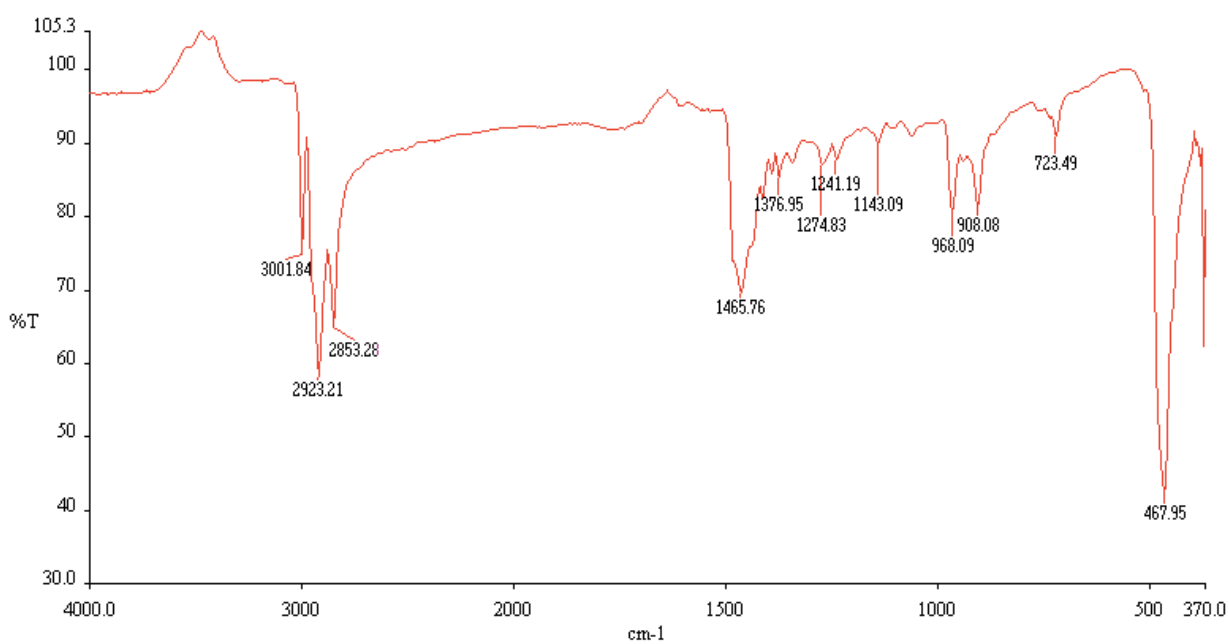
El espectro del TTMA muestra una sola banda de absorción correspondiente a la transición de estiramiento Mo-S a  $463.24\text{ cm}^{-1}$ . En la figura 12 a la figura 14 se muestran los espectros de HTAT, OTAT y DTAT, donde se observan las bandas de absorción características de las transiciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C-H a  $2923$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$  y las señales que corresponden a la transición de flexión C-H correspondiente a la cadena alquílica de cada uno de ellos a  $1465\text{ cm}^{-1}$ , por lo que los espectros son consistentes con la formación de los tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio. En la tabla IV se resumen las bandas de absorción de cada uno de los precursores que se utilizaron en este trabajo.

**Tabla IV.** Bandas de absorción de IR de precursores de catalizadores de  $\text{MoS}_2$ .

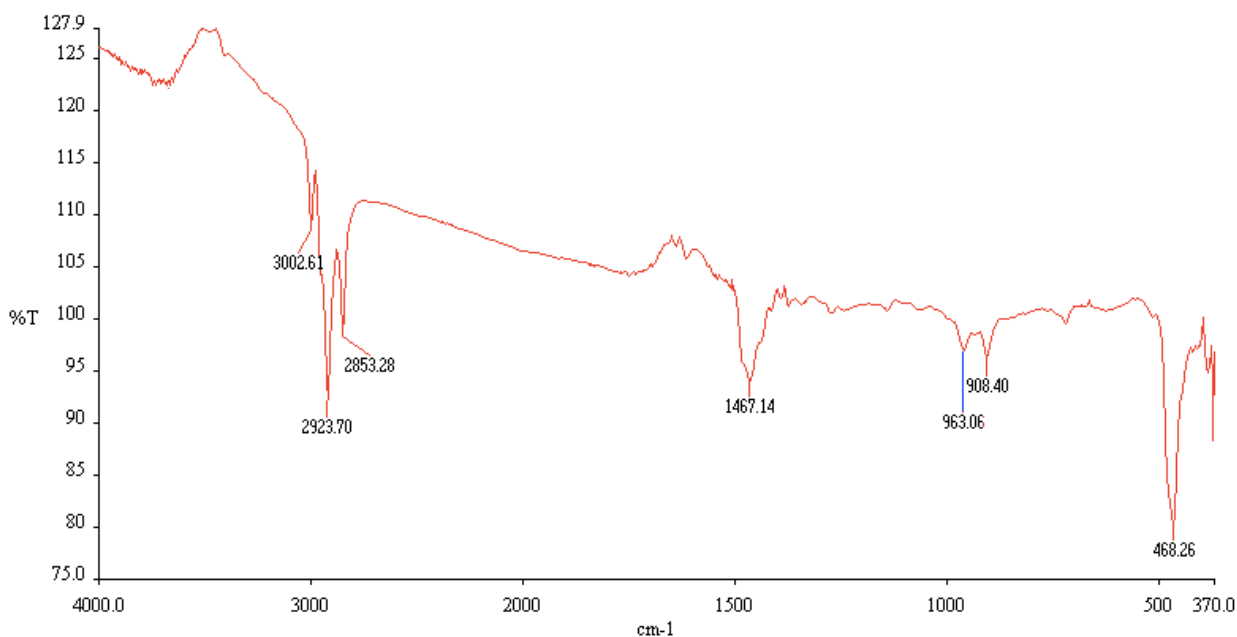
Precursor	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
TTMA	463.24
HTAT	3000.36, 2923.78, 1464.63, 955.33, 469.80
OTAT	3001.84, 2923.21, 2853.28, 1465.76, 968.09, 467.95
DTAT	3002.61, 2923.70, 2853.28, 1467.14, 963.06, 468.26



**Figura 12.** Espectro de FT-IR del HTAT.



**Figura 13.** Espectro de FT-IR del OTAT.



**Figura 14.** Espectro de FT-IR del DTAT.

#### 4.1.3 Caracterización por espectrometría de masas de inserción directa

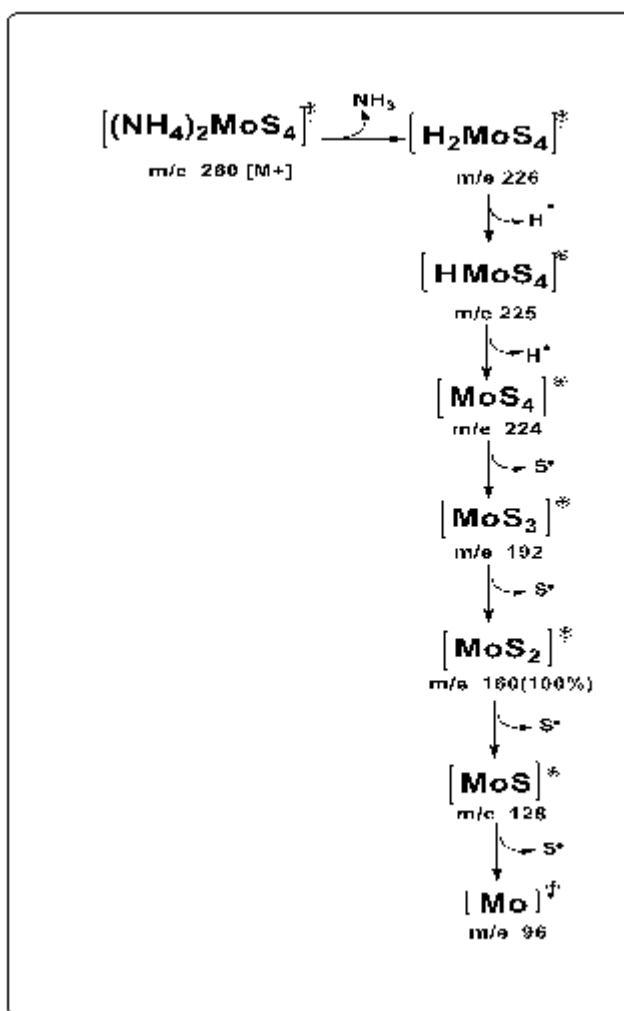
Los tiomolibdatos preparados se caracterizaron por espectrometría de masas utilizando el método de inserción directa. En los espectros de masas de estos precursores se observan iones a  $m/z = 260, 512, 568$  y  $624$ , los cuales corresponden con las masas calculadas para los iones moleculares de TTMA, HTAT, OTAT y DTAT, respectivamente.

En el patrón de fragmentación propuesto para el TTMA (figura 15) se sugiere que el TTMA se ioniza produciendo un catión radical con una  $m/z = 261.72$ , el cual se corresponde con el peso molecular de este compuesto. Enseguida se plantea la pérdida de dos moléculas de  $\text{NH}_3$  y la formación de un catión radical del ácido tetratiomolibdico  $[\text{H}_2\text{MoS}_4]$ , con  $m/z = 226$ . Posteriormente, la pérdida consecutiva de dos radicales de hidrógenos explica la formación de los iones observados con  $m/z = 225$   $[\text{HMoS}_4]$  y  $m/z = 224$   $[\text{MoS}_4]$ , respectivamente (figura 12). Para explicar el pico base se sugiere que el ion  $[\text{MoS}_4]$  pierde dos átomos de S, produciendo el ión  $[\text{MoS}_2]$  con  $m/z = 160$  (100%).

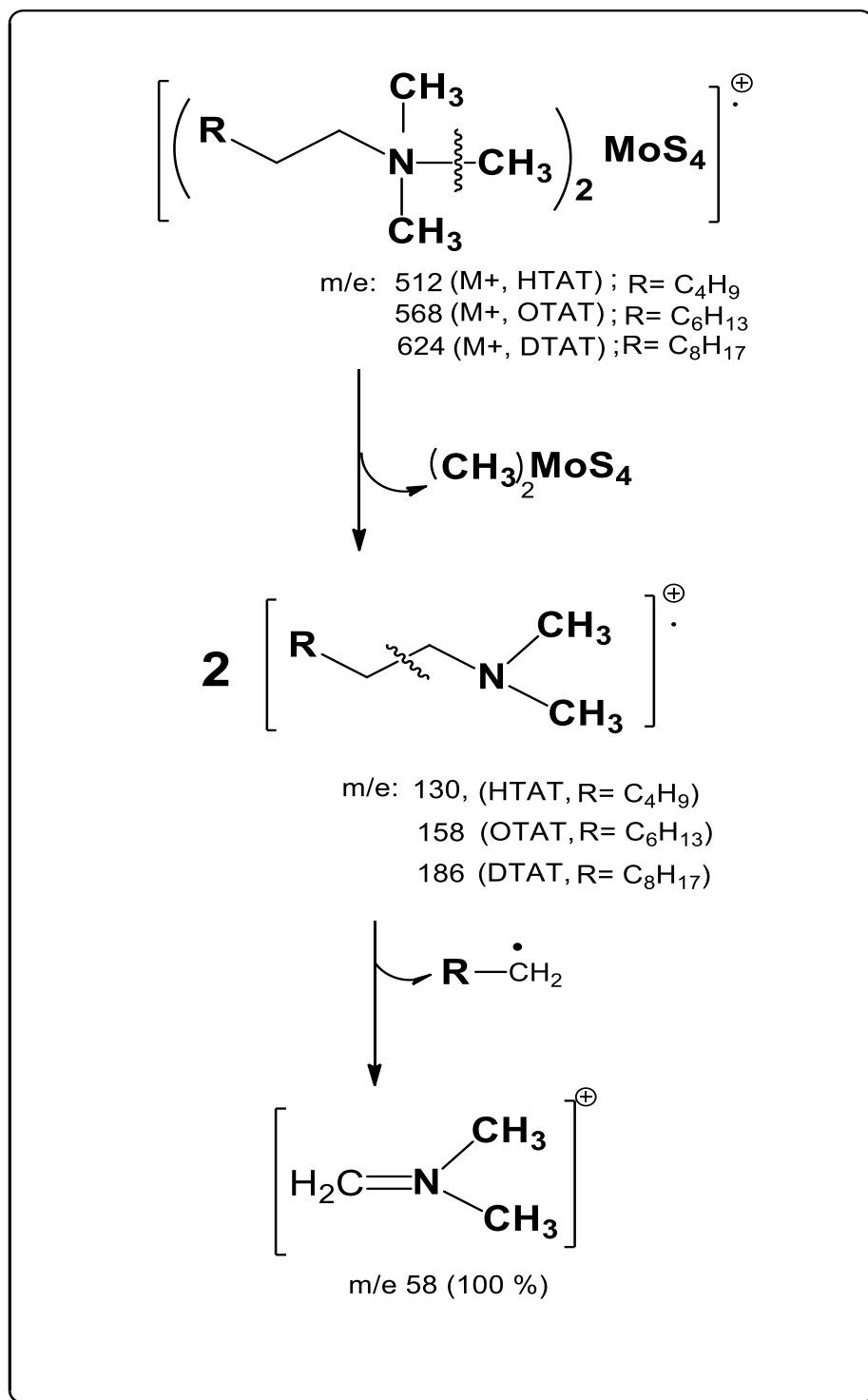
Para explicar los iones observados en los espectros de masas de los tiomolibdatos HTAT, OTAT y DTAT, se propone que la ionización de estos precursores genera los iones con

$m/z = 512, 568$  y  $624$ , que corresponden con la masa del ión molecular de los tiomolibdatos mencionados. Enseguida, los iones observados en los espectros con  $m/z = 130, 158$  y  $186$  sugieren la pérdida de una molécula de tiomolibdato de dimetilo  $(\text{CH}_3)_2\text{MoS}_4$ , que conduce a la formación de los cationes radicales de las aminas terciarias dimetilhexilamina, dimetiloctilamina y dimetildecilamina, respectivamente.

Finalmente, el ion con  $m/z = 58$  (pico base) se explica proponiendo que las aminas terciarias ionizadas anteriormente mencionadas presentan una fragmentación  $\alpha$ , perdiéndose radicales hexilo, octilo y decilo, respectivamente. El patrón de fragmentación en masas sugerido para los tiomolibdatos de HTAT, OTAT y DTAT se describe en la figura 16.



**Figura 15.** Patrón de fragmentación propuesto para TTMA.



**Figura 16.** Patrón de fragmentación propuesto para los tiomolibdatos de alquil-trimetilamonio,  $[\text{R-N(CH}_3\text{)}_3]_2 \text{MoS}_4$ , donde R= hexilo, octilo y decilo.

#### 4.1.4 Caracterización por espectroscopia de RMN $^1\text{H}$

El tiomolibdato de hexiltrimetilamonio, HTAT, se caracterizó por resonancia magnética nuclear de hidrógeno (véase la Figura 17). En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  de HTAT se pueden apreciar las siguientes señales: a 3.47 ppm, un multiplete que integra para 4H's y es asignado a los hidrógenos de los grupos metileno alfa ( $\text{CH}_2$ ) que se encuentran unidos al átomo de nitrógeno; a 3.3 ppm un singulete que integra para 18 H's metílicos alfa ( $\text{CH}_3$ ) enlazados directamente al nitrógeno del ion amonio; a 1.82 ppm un multiplete que integra para 4H's y es asignado a los hidrógenos beta del  $\text{CH}_2$  en la cadena alquílica; de 1.41-1.51 ppm un multiplete ancho que integra para 12 H's y es asignado a los hidrógenos metilénicos del metileno gamma en adelante y finalmente a 1.00 ppm un triplete ( $J=7\text{ Hz}$ ) que integra para 6H's y es asignado a los hidrógenos del metilo, localizado al final de la cadena del hexilo. En la Tabla V se concentra la información de RMN- $^1\text{H}$  para este compuesto.

De acuerdo con la información obtenida a partir del espectro de RMN- $^1\text{H}$  para HTAT, su estructura más probable es:

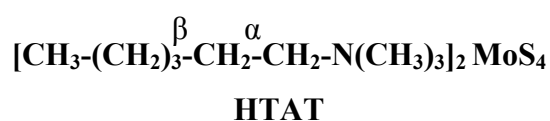


Tabla V . Datos de RMN-<sup>1</sup>H para HTAT

<b>Desplazamiento químico δ (ppm)</b>	<b>Multiplicidad</b>	<b>Integración</b>	<b>Tipo de protón</b>
3.47	Multiplete	4 H	CH <sub>2</sub> -N
3.3	Singlete	18 H	N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
1.82	Multiplete	4 H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N
1.41-1.51	Multiplete	12 H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
1.00	Triplete	6 H	CH <sub>3</sub> Terminal

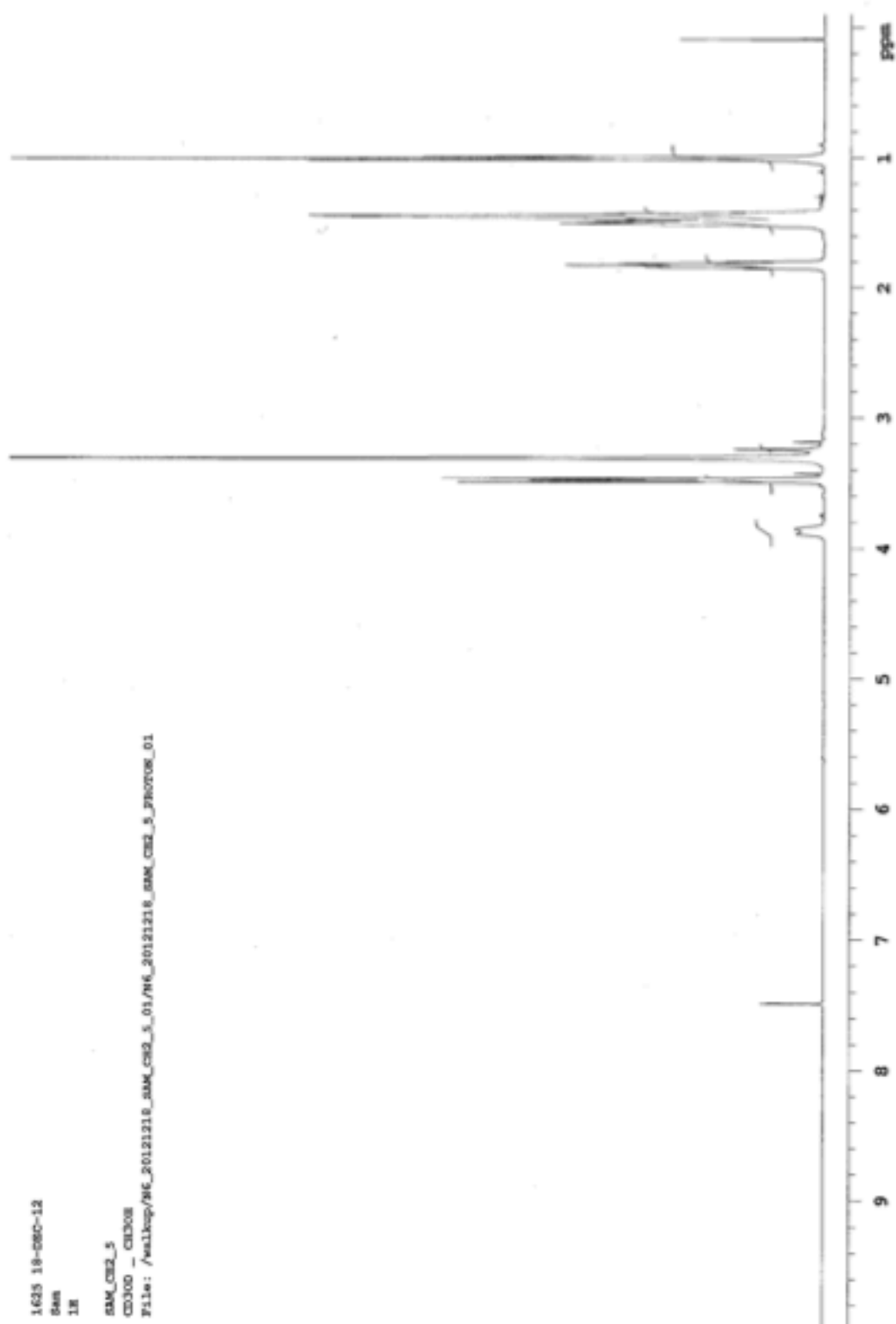
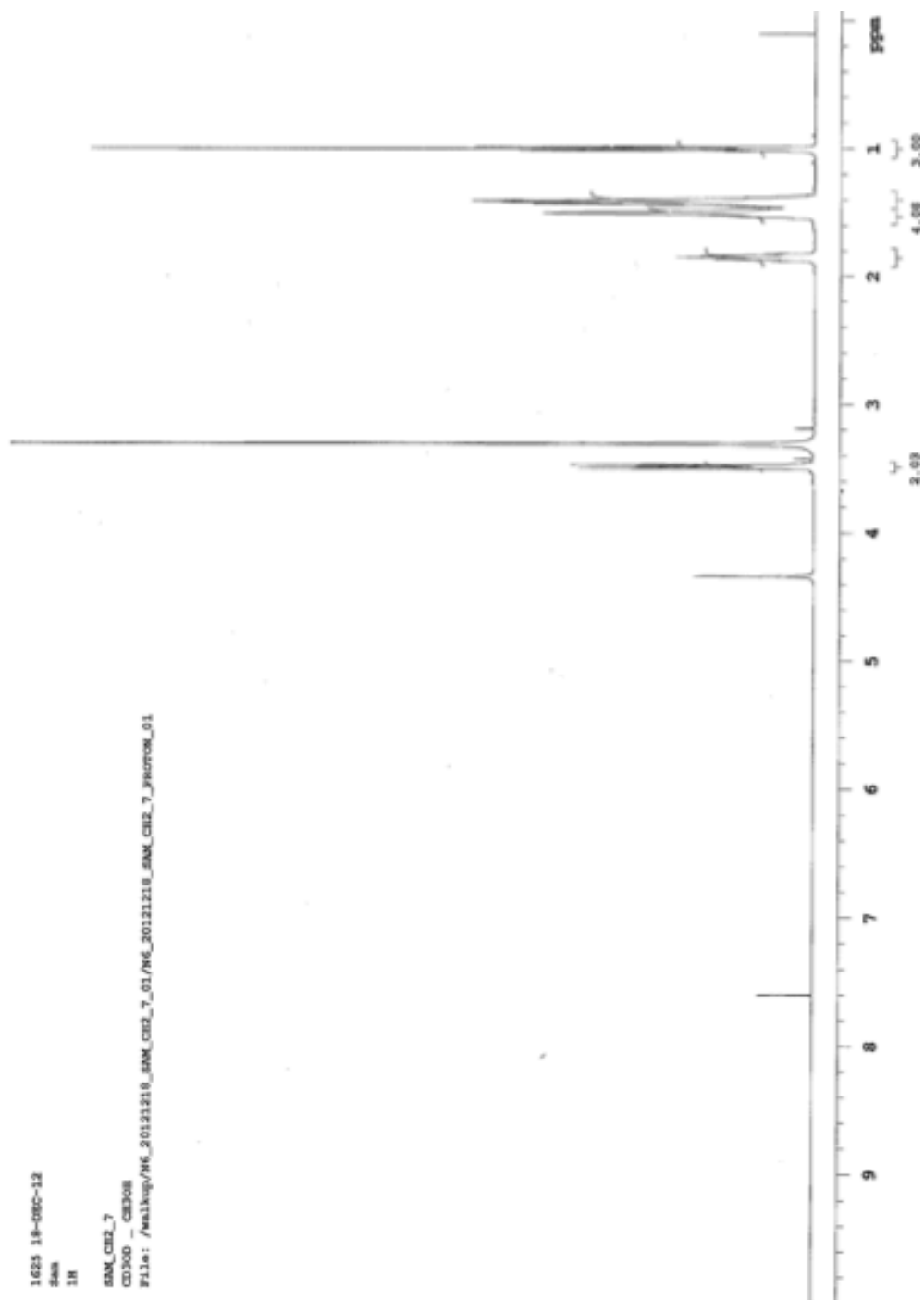


Figura 17. Espectro RMN-<sup>1</sup>H del HTAT

El tiomolibdato de octiltrimetilamonio, OTAT, se caracteriza por resonancia magnética nuclear de hidrógeno (véase la Figura 18). La interpretación del espectro de RMN de OTAT se realiza en la misma forma que para OTAT y en la Tabla VI se concentra la información de RMN- $^1\text{H}$  para este compuesto.

**Tabla VI . Datos de RMN- $^1\text{H}$  para OTAT**

<b>Desplazamiento químico <math>\delta</math> (ppm)</b>	<b>Multiplicidad</b>	<b>Integración</b>	<b>Tipo de protón</b>
<b>3.48</b>	Quinteto	4 H	<b><math>\text{CH}_2\text{-N}</math></b>
<b>3.3</b>	Singlete	18 H	<b><math>\text{N-(CH}_3)_3</math></b>
<b>1.85</b>	Quinteto	4 H	<b><math>\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}</math></b>
<b>1.41-1.51</b>	Multiplete	20 H	<b><math>\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}</math></b>
<b>1.00</b>	Triplete	6 H	<b><math>\text{CH}_3</math> Terminal</b>

Figura 18. Espectro RMN-<sup>1</sup>H del OTAT

El tiomolibdato de deciltrimetilamonio DTAT, se caracteriza por resonancia magnética nuclear de hidrógeno, (véase la Figura 19). La interpretación del espectro de RMN de DTAT se realiza en la misma forma que para DTAT y en la Tabla VII se concentra la información de RMN-<sup>1</sup>H para este compuesto.

**Tabla VII .** Datos de RMN-<sup>1</sup>H para DTAT

<b>Desplazamiento químico <math>\delta</math> (ppm)</b>	<b>Multiplicidad</b>	<b>Integración</b>	<b>Tipo de protón</b>
<b>3.51</b>	Quinteto	4 H	<b>CH<sub>2</sub>-N</b>
<b>3.3</b>	Singlete	18 H	<b>N-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>
<b>1.94</b>	Quinteto	4 H	<b>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N</b>
<b>1.43-1.56</b>	Multiplete	28 H	<b>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-</b>
<b>1.06</b>	Triplete	6 H	<b>CH<sub>3</sub></b> Terminal

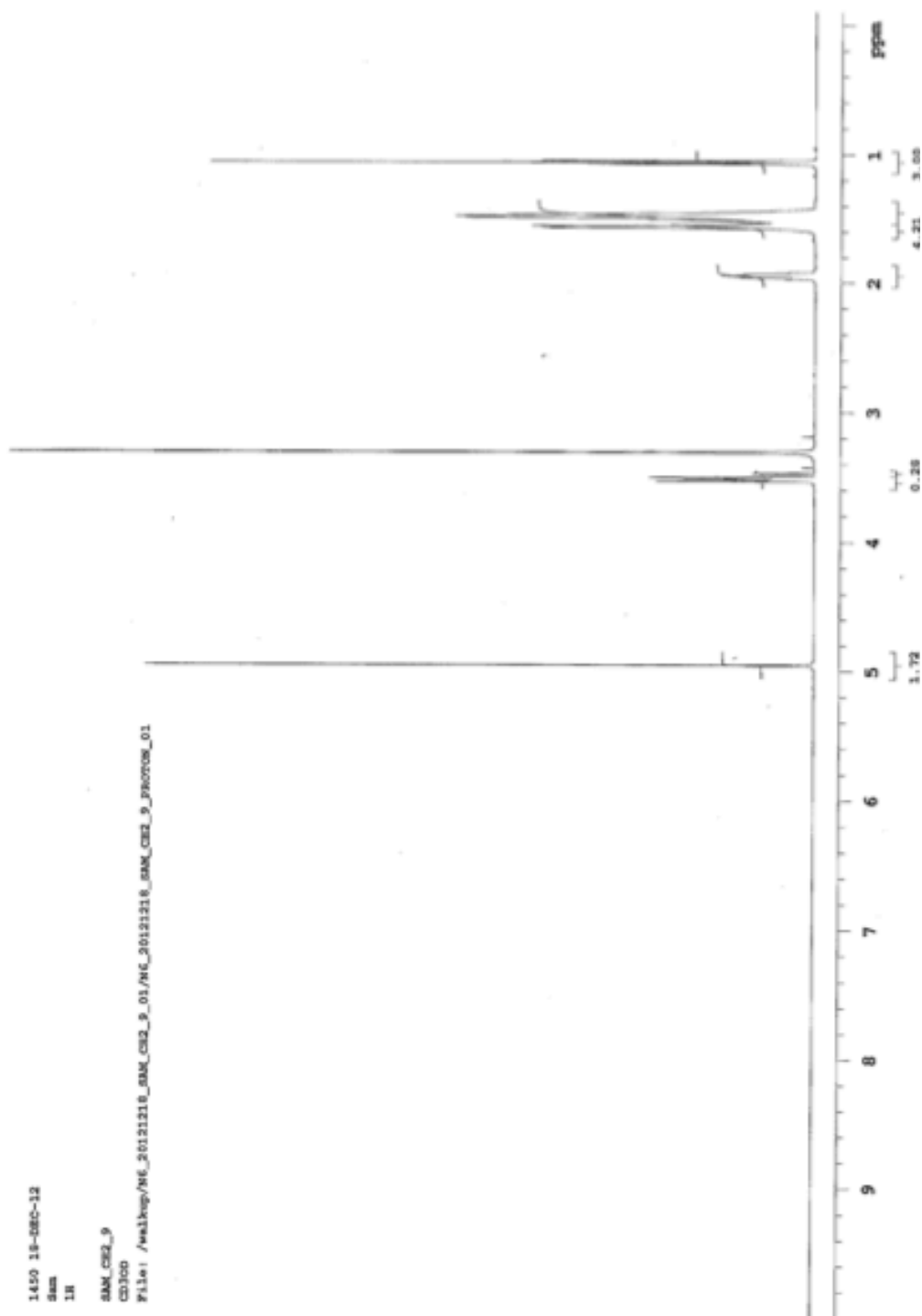


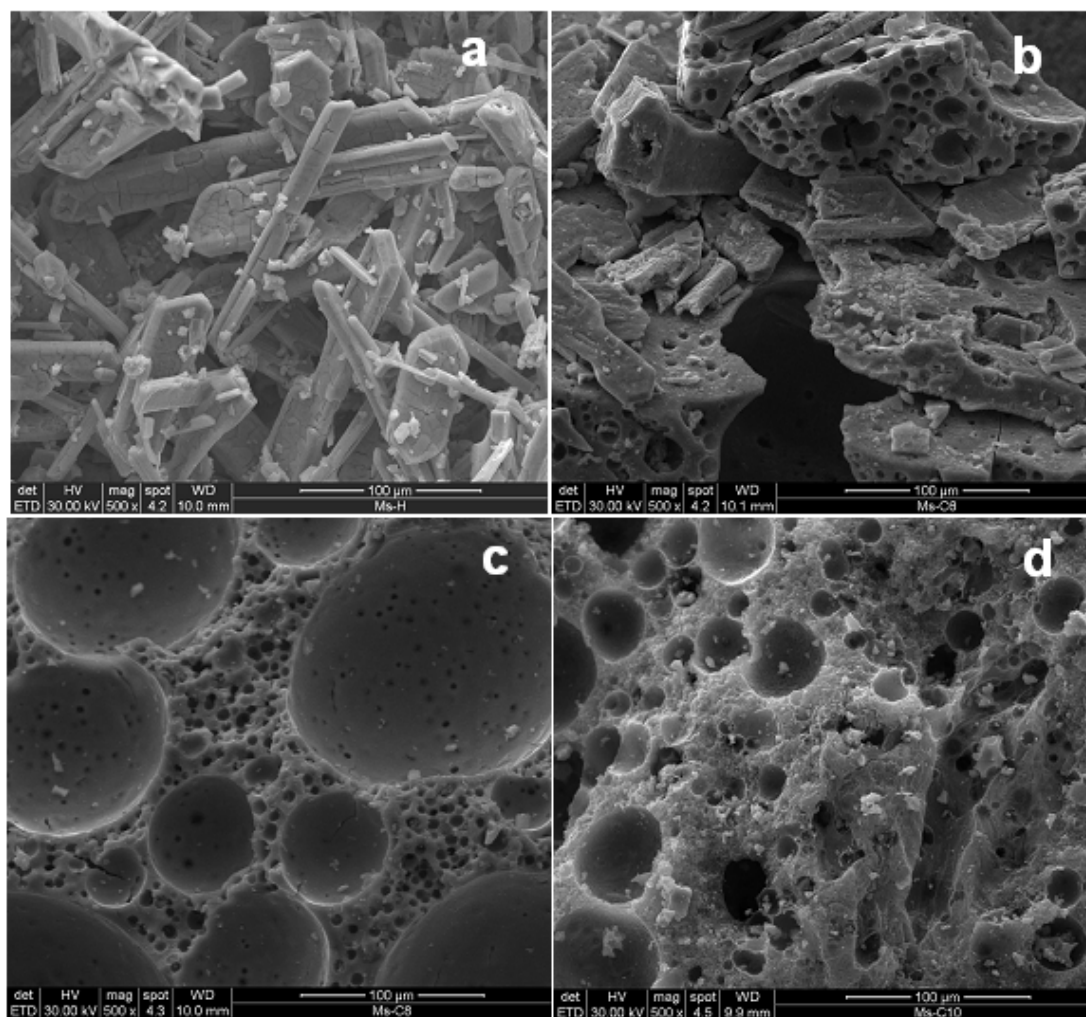
Figura 19. Espectro RMN-<sup>1</sup>H del DTAT

## 4.2 Caracterización de serie de catalizadores MS y CoMo

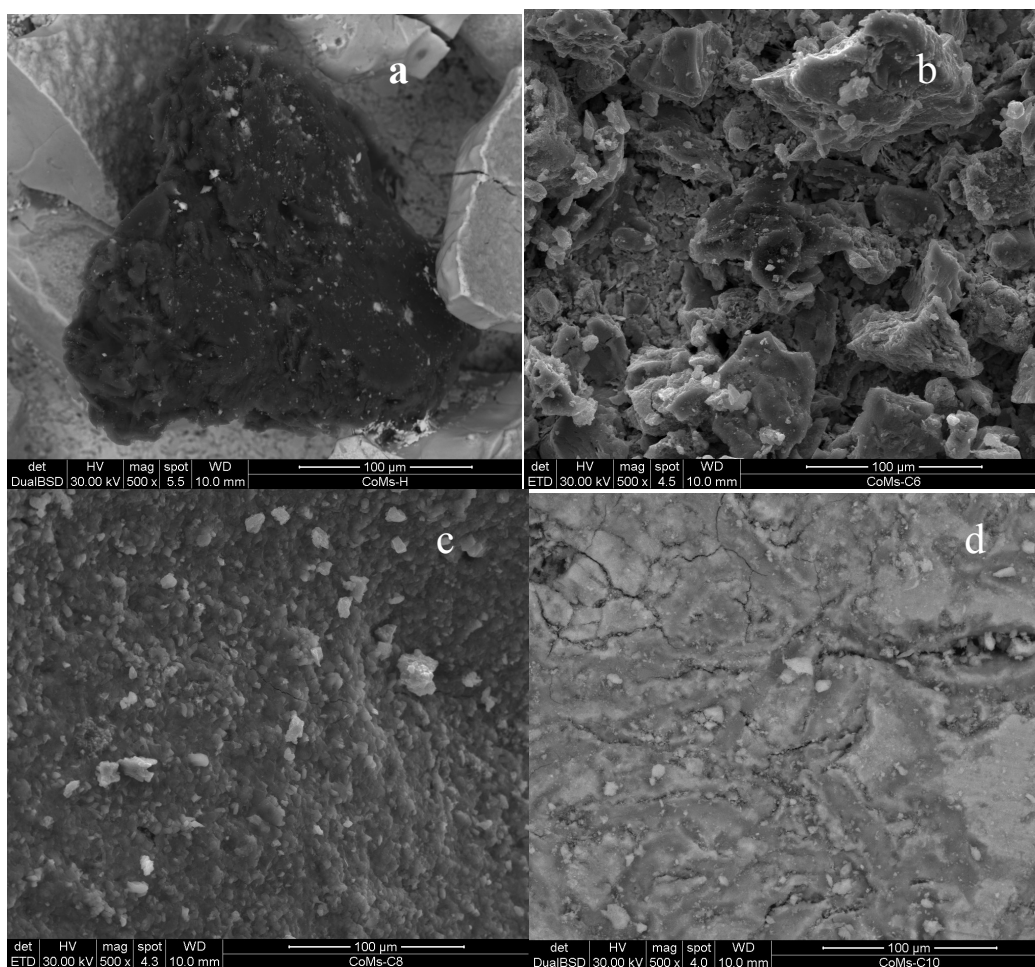
### 4.2.1. SEM de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> obtenidos *in situ* en la HDS de DBT.

En la figura 20, aparecen las micrografías que se obtienen por SEM para los catalizadores preparados a) MS-C6; b) MS-8 y c) MS-C10 a partir de HTAT, OTAT y DTAT respectivamente. Las micrografías muestran cavidades con una apariencia porosa semejantes a esponjas<sup>38</sup>, que resultan probablemente de la eliminación de gases durante el proceso de descomposición térmica, las cuales son consistentes con sus isotermas experimentales, propias de materiales mesoporosos.

Las micrografías de SEM para los catalizadores promovidos CoMS-H, CoMS-C6, CoMS-C8 y CoMS-C10 se muestran en la Figura 21, apreciándose aglomerados muy desordenados; las cavidades de estos materiales se deben a la aglomeración de partículas muy pequeñas y, a diferencia de los materiales sin promover, no muestran una apariencia porosa.

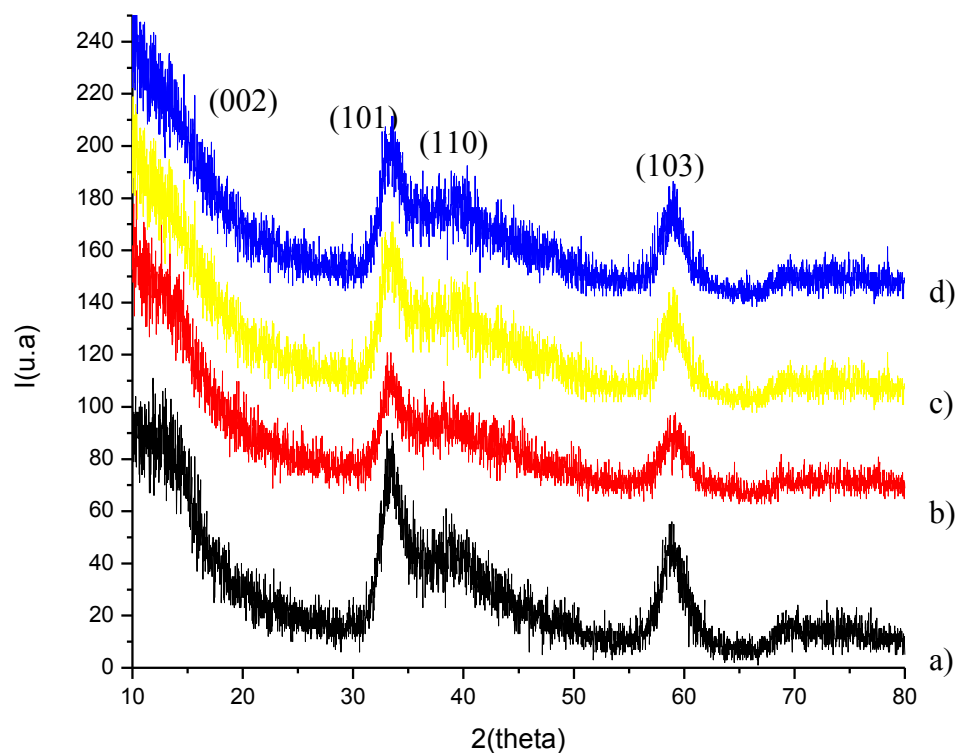


**Figura 20.** Micrografías de SEM de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> no promovidos obtenidos *in situ* en la HDS de DBT: a) MS-H, b) MS-C6, c) MS-8 y d) MS-C10.



**Figura 21.** Micrografías de SEM de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> promovidos obtenidos *in situ* en la HDS de DBT: a) CoMS-H, b) CoMS-C6, c) CoMS-8 y d) CoMS-C10.

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



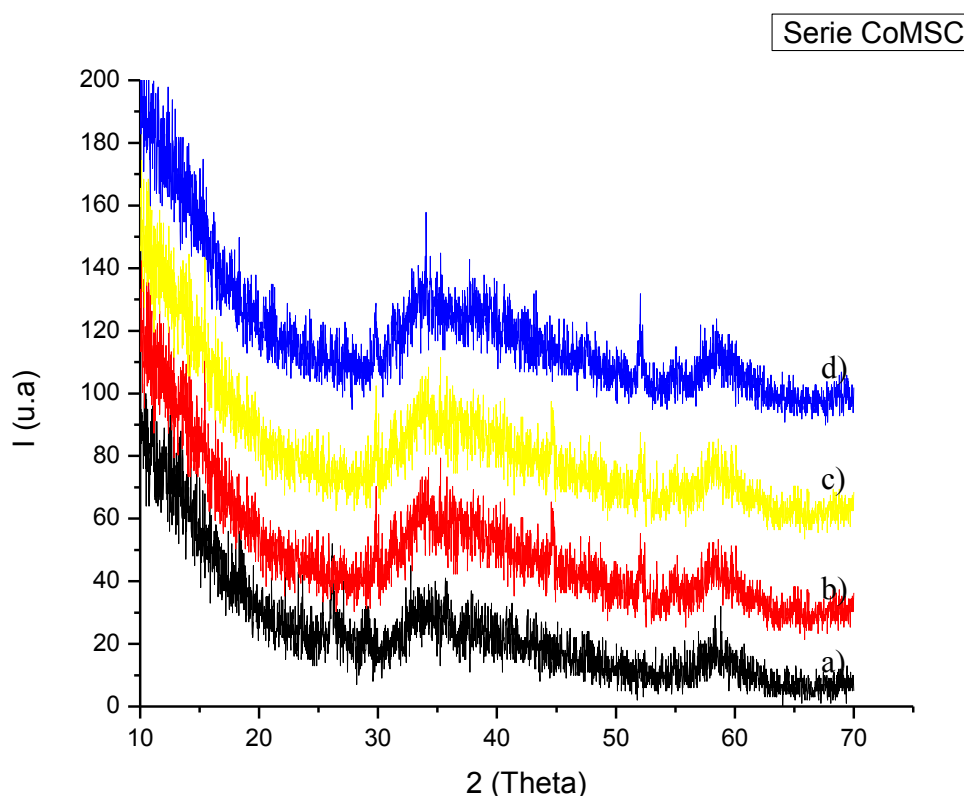
**Figura 22.** Difractogramas de los catalizadores de MoS<sub>2</sub>, a) MS-H, b) MS-C6, c) MS-C8 y d) MS-C10.

En la Figura 21 se muestran los difractogramas de los catalizadores de la serie MS-H a MS-C10. En el caso del MoS<sub>2</sub> proveniente del TTMA puede observarse una ligera presencia de la reflexión de la familia de planos (002), así como las reflexiones características (101), (110) y (103), todas ellas correspondientes a la fase MoS<sub>2</sub>-2H, las cuales se corresponden adecuadamente con los datos de la tarjeta No. 37-1492 del X-ray Powder Data File.

Las reflexiones que corresponden a la familia de planos (101), (103) y (110) son bandas anchas, que se asocian a materiales de baja cristalinidad. La forma asimétrica de la reflexión (100) indica que las capas se desplazan al azar, una con respecto a la otra, debido a las imperfecciones en el apilamiento. La reflexión (103), que está casi ausente,

indica que al menos dos capas hexagonales del molibdeno permanecen constantes en la secuencia de apilamiento. Este espectro guarda notable parecido con el reportado para estructuras del sulfuro de molibdeno denominadas pobremente cristalinas<sup>47</sup>.

Asimismo se puede observar la desaparición de la reflexión (002) a  $2\theta = 14^\circ$  en los catalizadores con cadenas alquílicas, hecho que señala la influencia del carbono en la exfoliación de la estructura del sulfuro de molibdeno, situación encontrada por otros grupos de investigación<sup>45,46-48</sup>.



**Figura 23.** Diffractogramas de los catalizadores de CoMoS<sub>2</sub>: a) CoMS-H, b) CoMS-C6, c) CoMS-C8 y d) CoMS-C10.

Los difractogramas de los catalizadores de la serie CoMo-H a CoMS-C10 que se muestran en la figura 22 son parecidos a la serie de catalizadores tipo MoS<sub>(2-x)</sub>C<sub>x</sub>, aunque en este caso se observan algunas reflexiones de la fase del sulfuro de cobalto, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. No se observa en los difractogramas señales prominentes de un sulfuro de cobalto cristalino, este hecho sugiere que el cobalto se encuentra atómicamente disperso en la estructura del MoS<sub>2</sub>, la familia de planos de ambas fases se agruparon en la tabla VIII. Asimismo no se observa la

presencia de otra fase del sulfuro de cobalto, como la  $\text{CoS}_{1.03}$  también presente en este tipo de sistemas no soportados de tipo CoMo, encontrado por otros autores<sup>49-50</sup>. El hecho de no observar la fase del sulfuro de cobalto cristalina, es debido a que mayoritariamente el cobalto se encuentra formado la denominada fase CoMoS, fase responsable de la actividad catalítica, identificada por la espectroscopia Mossbauer.

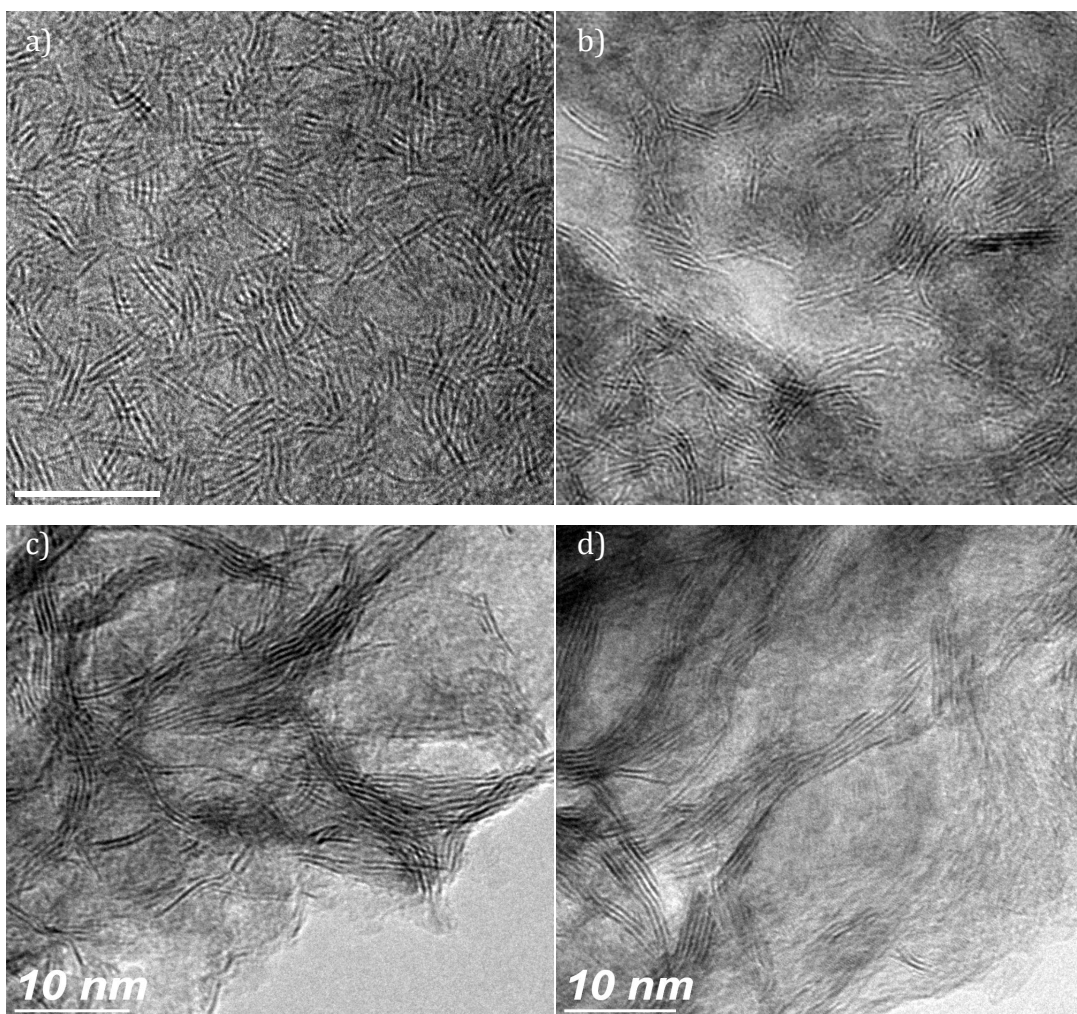
Por esta razón nuevas formas de generar nanoestructuras de Co-Mo-S y Ni-Mo-S son consideradas de interés. En la tabla VIII se presenta un resumen de la información obtenida por DRX de las fases  $\text{MoS}_2$  y  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

**Tabla VIII.** Familia de planos correspondientes a las dos fases encontradas de  $\text{MoS}_2$  hexagonal y  $\text{Co}_9\text{S}_8$  cúbico en los catalizadores CoMS-H al CoMS-C10.

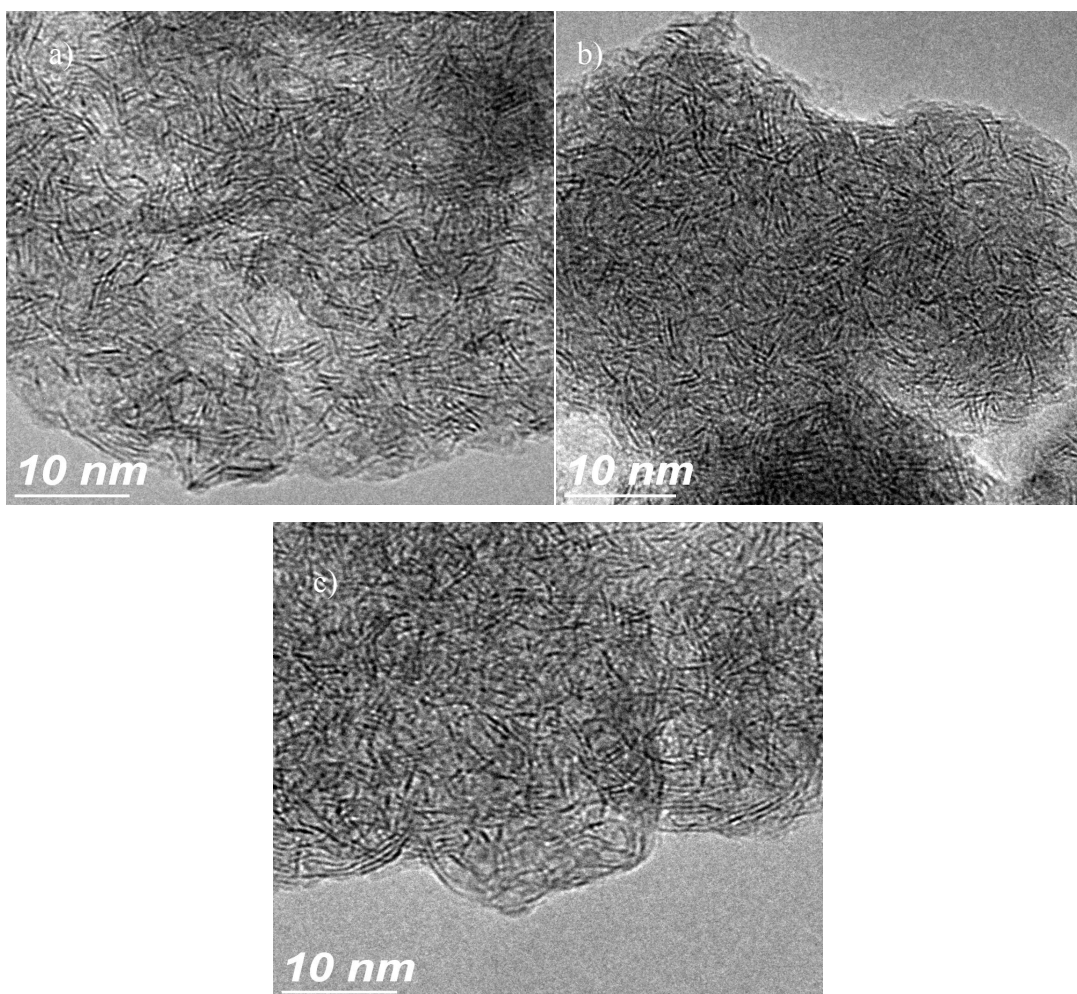
Datos experimentales		Datos de la tarjeta 37-1492 ( $\text{MoS}_2$ ) y 002-1459 ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ )		$\text{MoS}_2$	$\text{Co}_9\text{S}_8$
2 $\theta$	d(Å)	2 $\theta$	d(Å)	(h,k,l)	(h,k,l)
26.09	3.58				(220)
33.6	2.7	33.50	2.672	(101)	
52.0	1.58				(440)
58.19	1.75	58.33	1.58	(110)	

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

En la Figura 24 se presentan micrografías de la serie MS-H a MS-C10. En éstas puede observarse la típica estructura del sulfuro de molibdeno desordenada obtenida en la descomposición de la tiosal de molibdeno<sup>37,50</sup>, en donde los cristalitas están constituidos por varias capas atómicas, de la familia de planos (002), separados 0.62 nm, en la dirección "c". La influencia del carbono puede observarse al formarse un catalizador con una estructura más amorfa o más pobremente cristalina, confirmando los resultados de rayos X que muestran el incremento en la dispersión por la influencia del grupo alquil.



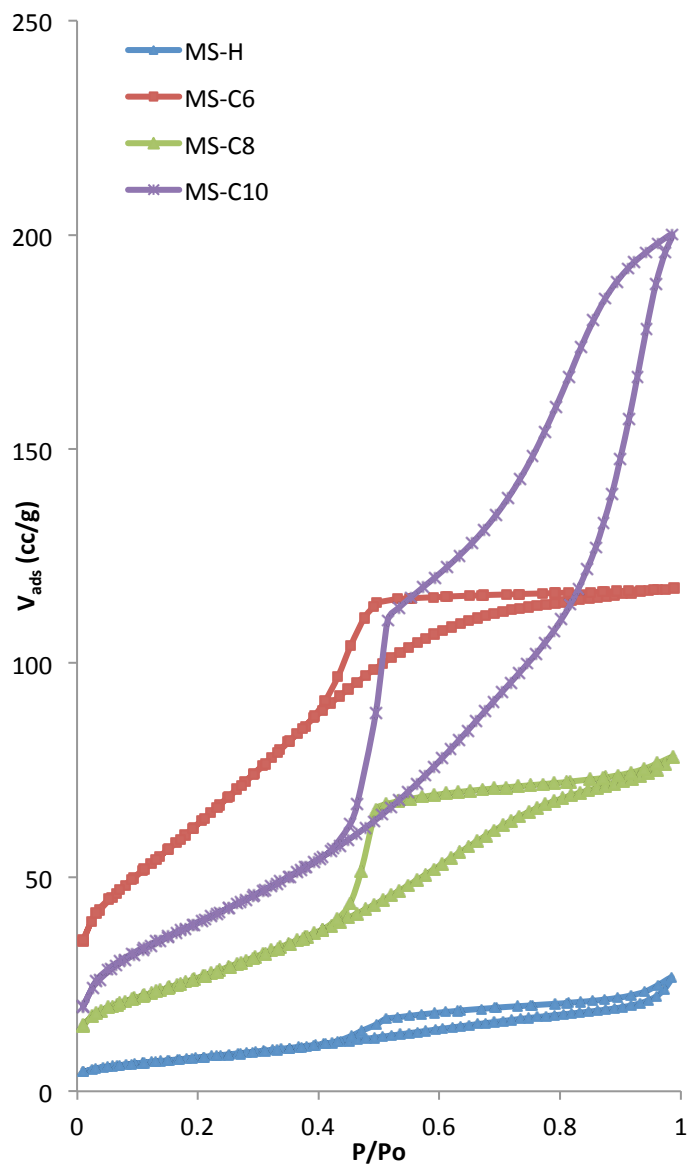
**Figura 24.** Micrografías de TEM de los catalizadores de MoS<sub>2</sub>: a) MS-H, b) MS-C6, c) MS-C8 y d) MS-C10.



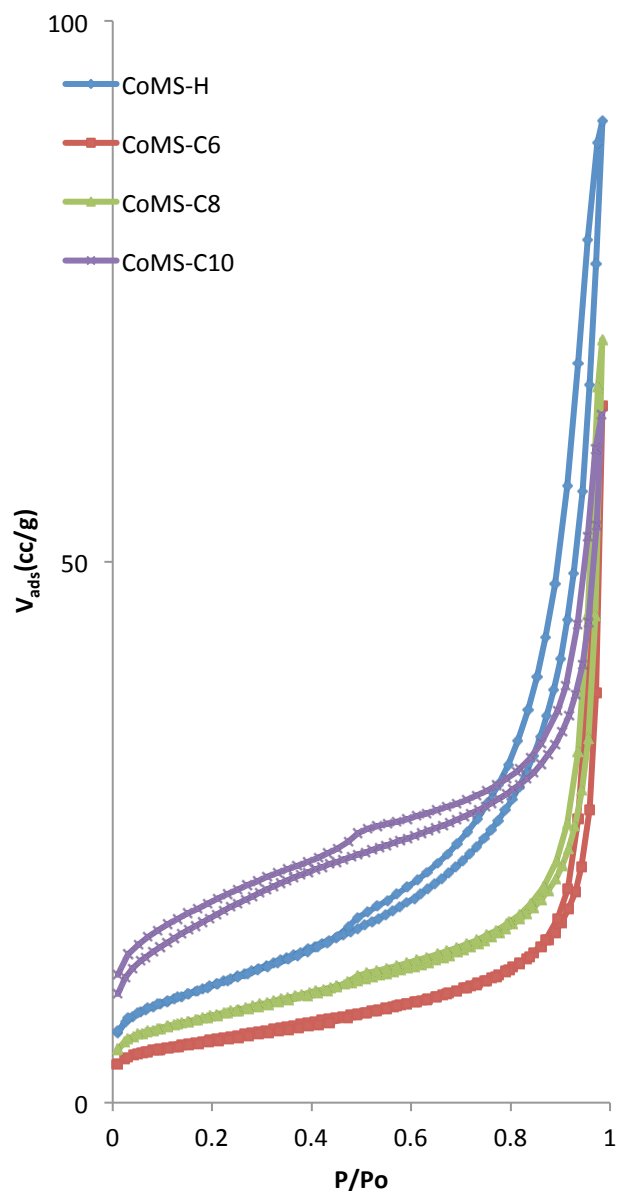
**Figura 25.** Micrografías de TEM de los catalizadores de  $\text{CoMoS}_2$ : a) CoMS-H, b) CoMS-C6 y c) CoMS-C8.

En el caso de las imágenes de TEM de la serie CoMoSH a CoMS-C8, las cuales se muestran en la figura 25, se observan en todas ellas cristalitas de  $\text{MoS}_2$  con apilamientos parecidos, notablemente desordenados, más parecidos a los del  $\text{MoS}_2$  proveniente de la tiosal de molibdeno. En estas micrografías no se detecta presencia alguna de sulfuro de cobalto, corroborando una notable dispersión del cobalto.

#### 4.2.4. Áreas superficiales, distribuciones del tamaño de poro e isothermas de adsorción de los catalizadores MS y CoMS.



**Figura 26.** Isothermas de fisisorción de los catalizadores MS-H a MS-C10.



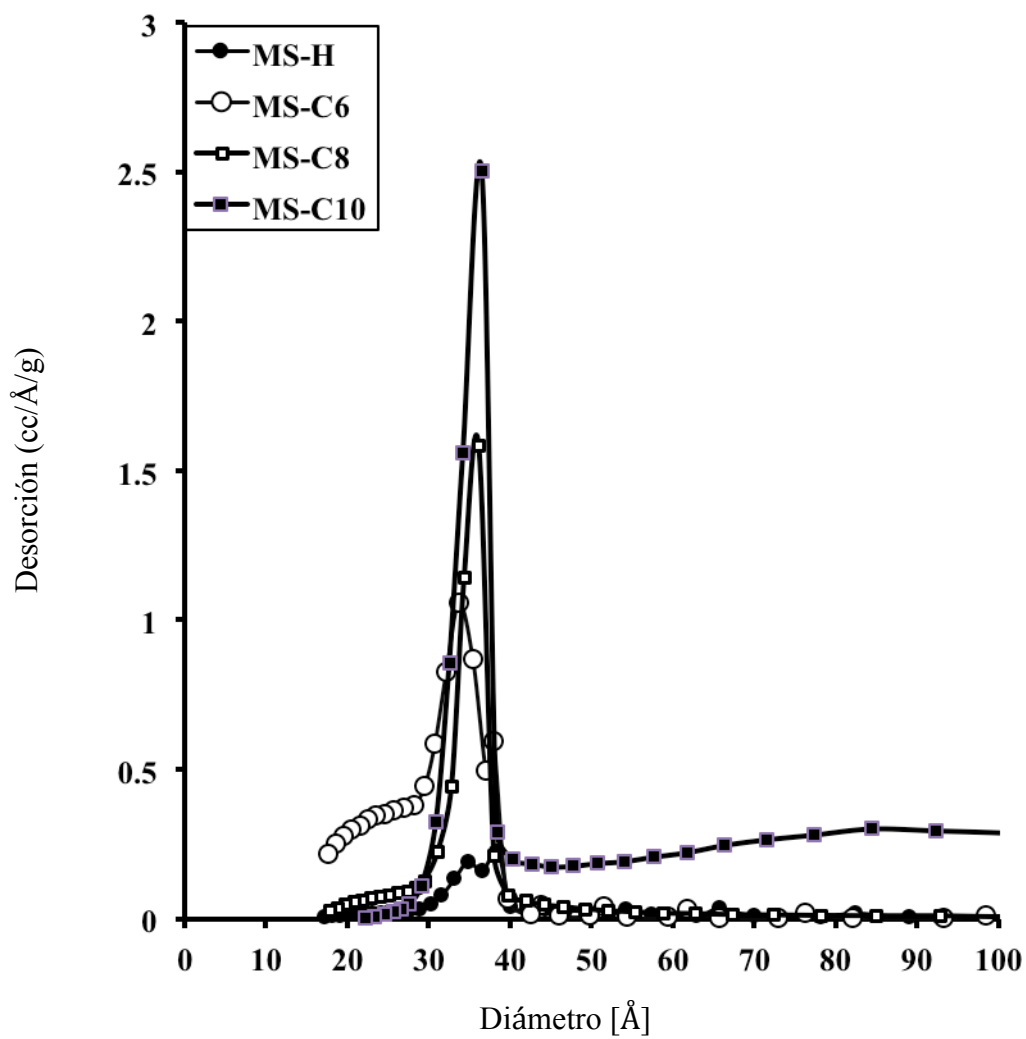
**Figura 27.** Isotermas de fisisorción de los catalizadores CoMS-H a CoMS-C10.

En la Figura 26 se presentan las isotermas de fisisorción de los catalizadores MS-H a MS-C10. Para el  $MoS_2$  proveniente del TTMA (tiomolibdato de amonio) se genera un sistema pobremente poroso, al cual le corresponde un área superficial baja de  $30 \text{ m}^2/g$ . Se observa también un bajo volumen total de poro de  $0.032 \text{ cm}^3/g$ . Esta estructura es en esencia no porosa.

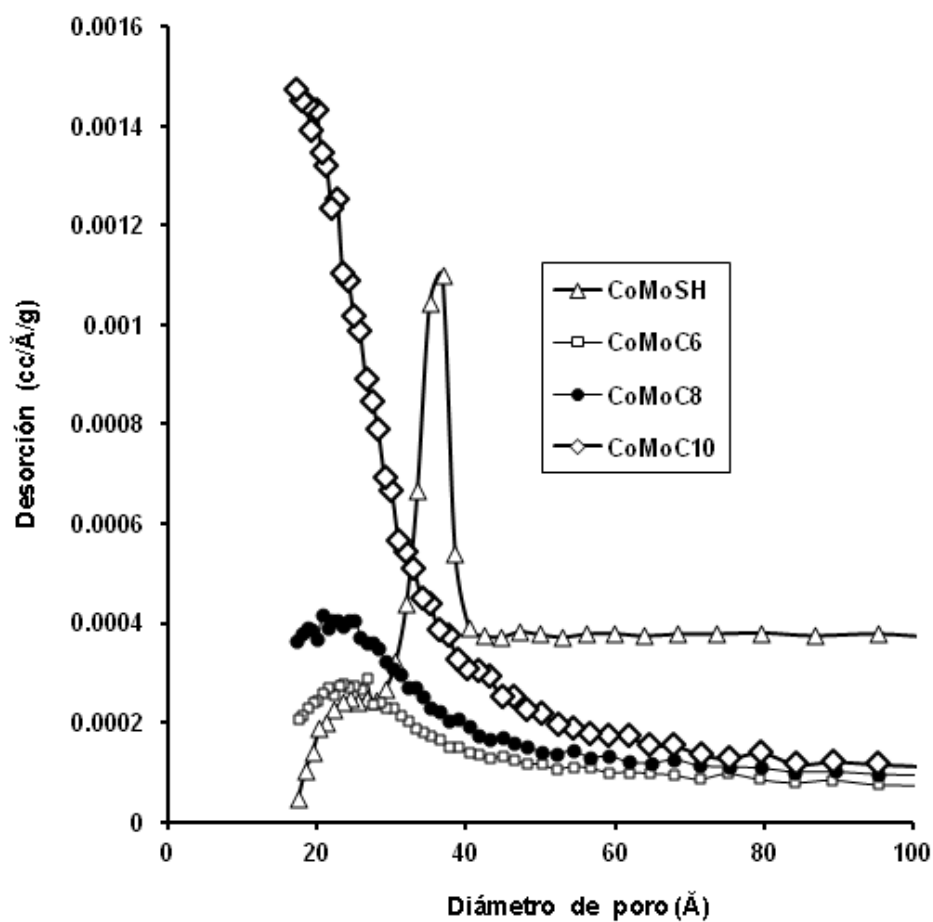
Esta isoterma puede considerarse de tipo I. Este comportamiento ha sido reportado por distintos autores<sup>44</sup>, y se asocia a materiales constituidos por placas, tal es el caso del sulfuro de molibdeno, con estructura de capas, formando un apilamiento de planos atómicos (002) en la dirección “c”.

En un caso ideal el material microporoso exhibe una isoterma tipo I, sin embargo, muchos, adsorbentes microporosos (carbón activado) contienen un amplio intervalo de tamaño de poro, incluyendo microporos y mesoporos. Esto es, la isoterma de adsorción revela intervalos de ambos tipos de isothermas, tipo I y IV.

En el caso de los catalizadores MS-C6 y MS-C8 sus isothermas pueden clasificarse como de tipo IV, ya que muestran un ciclo de histéresis, que inicia alrededor de una presión relativa de 0.4, que se asocia con la condensación capilar, propia de materiales mesoporosos, con una adsorción limitada a altos valores de  $(P/P_0)$ . Asimismo se observa un clásico ciclo de histéresis tipo H2. La estructura de sus poros es compleja; tiende a estar interconectada por armazones, formados por poros de diferente forma y tamaño. Puede observarse de la tabla IX, una marcada tendencia a aumentar el área superficial, por la presencia de la cadena alquílica (30 a 228 m<sup>2</sup>/g) con modificación de 0.032 a 0.10 cm<sup>3</sup>/g en el volumen total de poro. Está marcada tendencia a aumento del área y el volumen de poro es propia de materiales tipo MoS<sub>2-x</sub>C<sub>x</sub>. Así, si el volumen aumenta se relaciona con la formación de mesoporos muy grandes y con el tamaño de la cadena alquílica<sup>45-46</sup>.



**Figura 28.** Gráfica de distribuciones de tamaño de poro para los catalizadores MS-H al MS-C10.



**Figura 29.** Gráfica de distribuciones de tamaño de poro para los catalizadores MS-H al MS-C10.

**Tabla IX.** Área superficial y volumen total de poro de catalizadores no promovidos y promovidos de MoS<sub>2</sub>.

Catalizador	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen total de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Mo	S/Mo	C/Mo	Co/Co+Mo
MS-H	29.5	0.03	1	0.76	1.14	
MS-C6	228	0.18	1	1.38	1.83	
MS-C8	96	0.11	1	1.54	3.15	
MS-C10	147	0.30	1	1.22	2.31	
CoMS-H	39.12	0.14	1	1.19	0.96	0.20
CoMS-C6	20.5	0.10	1	1.21	1.28	0.14
CoMS-C8	99.9	0.11	1	1.06	1.23	0.26
CoMS-C10	61.21	0.10	1	0.95	0.80	0.18

Los gases (hidrocarburos) producidos por la reacción de HDS, al buscar salida generan un aumento en la porosidad, particularmente en el volumen de poro.

En el caso del catalizador MS-C10 se observa una curva de histéresis tipo H3, propia de compuestos que no muestran un valor límite en la adsorción de nitrógeno a una presión relativa alta, es decir estos compuestos tienen volumen de poro más grandes. Esta curva de histéresis se presenta en agregados constituidos por partículas tipo placas, con poros en forma de abertura.

Alonso *et al.* reporta también el caso de especies con alta área superficial pero con volumen de poro moderado, indicando que la microporosidad contribuye en gran medida a alta área superficial<sup>46</sup>. Tal sería el caso del compuesto MS-C6, con un área superficial de 228 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de 0.18 cm<sup>3</sup>/g, hecho que indica la independencia entre el área y el volumen de poro.

En el caso de las áreas, éstas pueden alcanzar un factor de 9 en la razón (MS-C10)/(MS-H). Asimismo, la curva de distribución de diámetro de poro muestra, en el caso del catalizador

MS-H, un sistema poroso poco desarrollado, a diferencia de MS-C10, con más variedad en los diámetros promedio de poros.

En contraste, las isotermas de adsorción de los catalizadores promovidos con cobalto muestran una tendencia a que el área superficial disminuya CoMoS-C10 vs MoS-C10, CoMoS-C6 vs MoS-C6 o al menos se mantenga CoMoS-C8 vs MoS-C8 en los catalizadores con promotor.

Esta disminución en el área superficial es apuntalada por un estudio reciente efectuado por Alonso *y col.*<sup>48</sup> quienes observaron una tendencia a disminuir el área superficial, como sería el caso de los catalizadores CoMoS<sub>2</sub> con respecto al MoS<sub>2</sub> (obtenidos del tiomolibdatos de amonio y del tiomolibdato de tetrametilamonio) y un área parecida en el caso del catalizador proveniente del tiomolibdato tetrapropilamonio. Un comportamiento semejante fue encontrado por W. Trakarnpruk *y col.*<sup>51</sup>, tanto en el área, como en el volumen de poro.

Otra diferencia apreciable se tiene en las curvas de histéresis. En el caso de los catalizadores CoMoS-C8 y CoMoS-C6, éstos presentan isotermas tipo IV, con un ciclo de histéresis tipo H3. A partir de una relación P/P<sub>0</sub> se van llenando los poros abruptamente, hasta alcanzar los valores de 0.098 y 0.099 cm<sup>3</sup>/g. Su desarrollo poroso es más moderado en comparación al sistema MS-C8.

La isoterma del catalizador CoMoS-C10 guarda mucho parecido con la isoterma tipo IV, clásicas de materiales mesoporosos, con ciclos de histéresis H3. Sin embargo no se observa un cierre en la curva de histéresis a baja presión, hecho que se relaciona con el cambio en el volumen del adsorbente (por ejemplo, la hinchazón de una estructura porosa no rígida) o con la absorción irreversible de moléculas en poros de casi el mismo ancho que la molécula del adsorbato (en este caso nitrógeno)<sup>52</sup>.

La distribución de diámetro promedio de poros es altamente irregular en los catalizadores de la serie CoMoSCx.

### 4.3 Actividad catalítica y selectividad de las series de catalizadores MS-R y CoMS-R

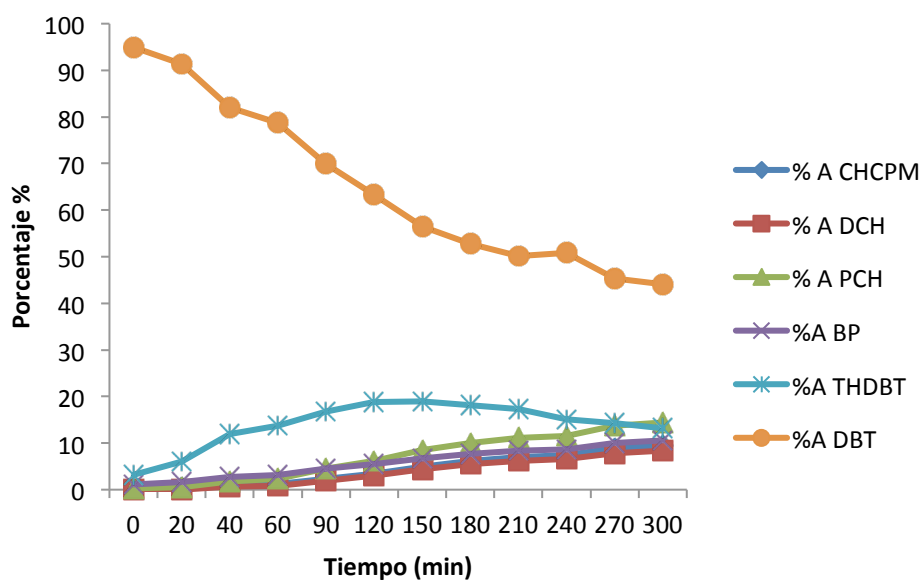
Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores de sulfuro de molibdeno promovido (CoMS-R) y no promovidos (MS-R), obtenidos por descomposición *in situ* de los tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio se utilizó como modelo la reacción de HDS del DBT.

El cálculo de selectividad de los catalizadores se menciona en la sección 3.7 de la parte experimental, en donde se especifican los productos de la HDS del DBT los cuales son los siguientes: THDBT, BF, PCH, DCH y CHCPM, este último observado por primera vez por Romero y col<sup>41</sup>, cuya estructura fue confirmada por espectrometría de masas.

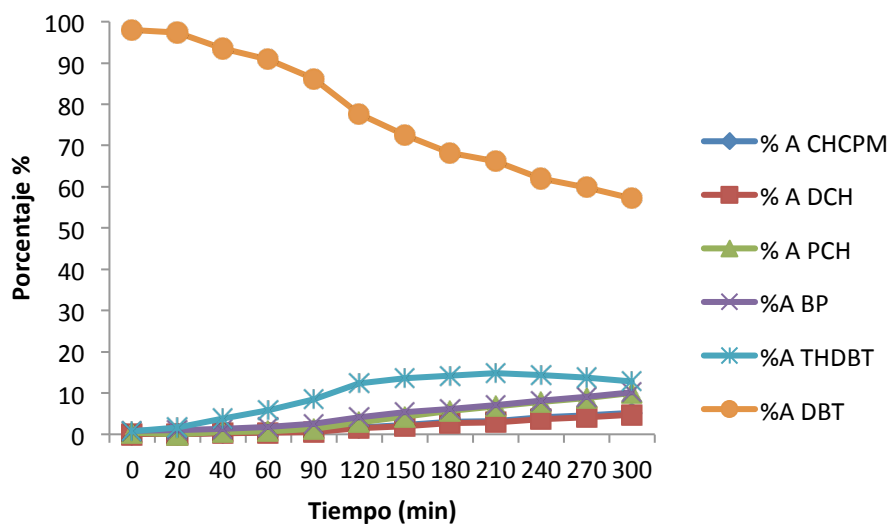
**Tabla X.** Composición de productos en la HDS de DBT con los catalizadores de la serie MS.

Catalizador	CHCPM %	DCH %	PCH %	BP %	THDBT %	DBT %
MS-H	9.45	8.306	14.463	10.592	13.139	44.045
MS-C6	5.279	4.687	9.989	10.146	12.762	57.137
MS-C8	4.73	3.923	11.586	11.717	11.471	56.573
MS-C10	2.665	2.268	7.998	8.876	12.635	65.559

La tabla X muestra el porcentaje de los productos obtenidos por la HDS del DBT utilizando los precursores no promovidos (serie MS-R) después de 5 h de reacción. Las figuras 30-33 corresponden a las gráficas de avance de reacción de los mismos catalizadores, donde se puede apreciar el THDBT como producto mayoritario, lo que indica que para esta familia de catalizadores se favorece la ruta de hidrogenación (HYD), confirmando estudios realizados previamente en el laboratorio por Romero y col<sup>41</sup>.

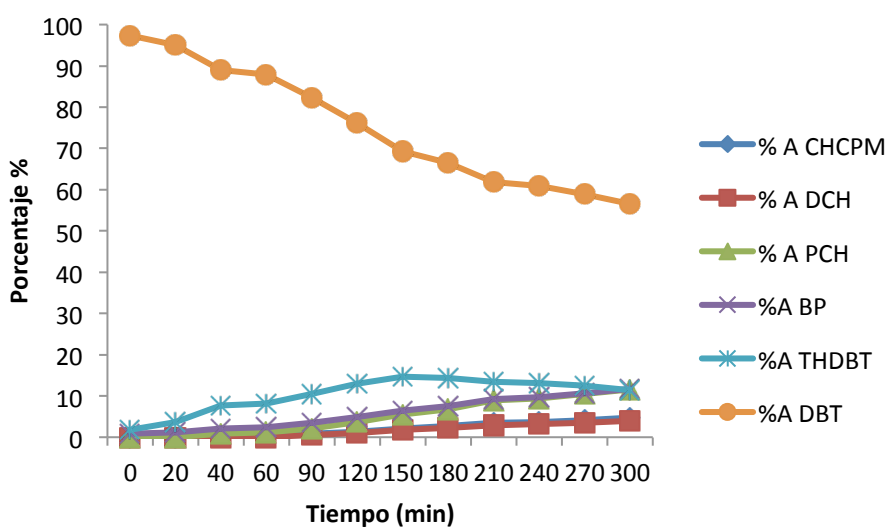


**Figura 30.** Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-H, producido por descomposición *in situ* de TTMA.

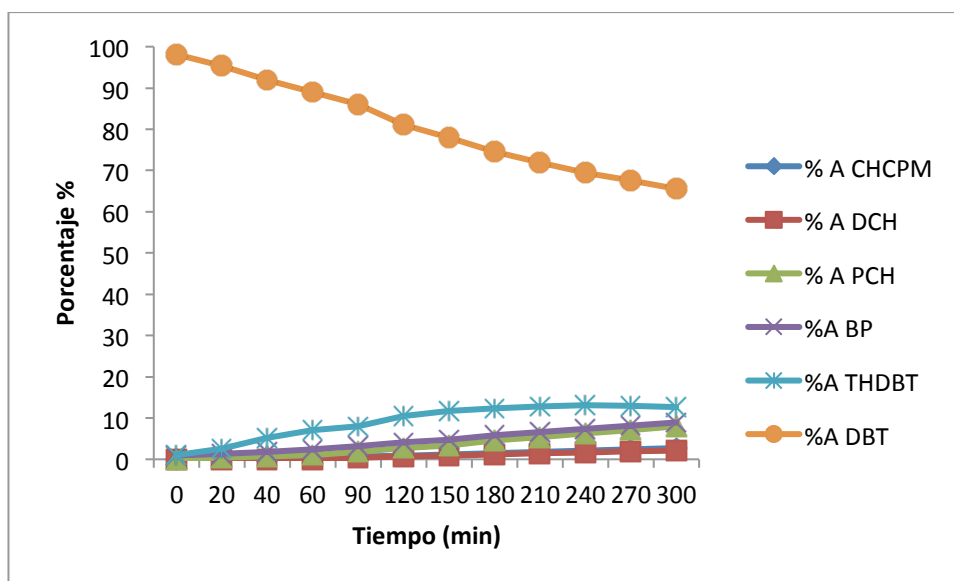


**Figura 31.** Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-C6, producido por descomposición *in-situ* de HTAT.

El catalizador con mayor actividad catalítica es MS-H (ver Tabla XII). Aparentemente el carbón de la serie MS-C6, MS-C8 y MS-C10 no influye para aumentar la velocidad de reacción o la conversión del DBT. Se encuentra que el catalizador MS-H es 1.36, 1.29 y 1.72 veces más activo que MS-C6, MS-C8 y MS-C10, respectivamente. Posiblemente al añadir carbón proveniente de la cadena alifática, se produce un bloqueo de los sitios activos, responsables de la actividad catalítica. Esta tendencia se ajusta a la encontrada anteriormente por L. Alvarez y *col*<sup>53</sup>, al estudiar otra familia de tiometalatos de tetraalquilamonio (tiomolibdato de tetrametilamonio, TMATM, tiomolibdato de tetrapropilamonio, TPATM).



**Figura 32.** Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-C8, producido por descomposición *in-situ* de OTAT.



**Figura 33.** Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador MS-C10, producido por descomposición *in-situ* de DTAT.

La tabla XI muestra el porcentaje de los productos obtenidos por la HDS del DBT utilizando los precursores promovidos con Co (serie CoMS) después de 5 h de reacción, Las figuras 33 a la 36 corresponden a las gráficas de los mismos catalizadores, donde se puede apreciar que a diferencia de la serie MS, estos tienen como producto principal el BP, lo que nos indica que para esta familia de catalizadores se favorece la DDS. Esto se atribuye directamente a la presencia de Co en la serie. El hecho sugiere una notable formación de sitios activos, denominados CoMoS, responsables de la actividad catalítica, constituidos por la presencia de cobalto atómico en los bordes del MoS<sub>2</sub>. La marcada tendencia hacia la ruta de sulfuración está en coincidencia con la reportada por L. Alvarez y col<sup>53</sup>. Es interesante resaltar el notable aumento en la constante de velocidad específica de reacción, en los catalizadores CoMSC, diferencia del L. Alvarez y col, esta diferencia posiblemente –en nuestro caso- se deba a una mejor dispersión del cobalto en el MoS<sub>2</sub>, como lo indican los resultados de XRD y HREM.

**Tabla XI.** Composición de productos en la HDS de DBT con los catalizadores de la serie CoMo.

Catalizador	CHCPM %	DCH %	PCH %	BP %	THDBT %	DBT %
CoMS-H	0.799	0	7.821	28.823	3.903	58.655
CoMS-C6	2.959	2.161	23.758	58.526	1.095	10.501
CoMS-C8	2.127	1.515	20.172	54.536	1.581	20.069
CoMS-C10	2.086	1.483	20.075	56.829	1.329	21.187

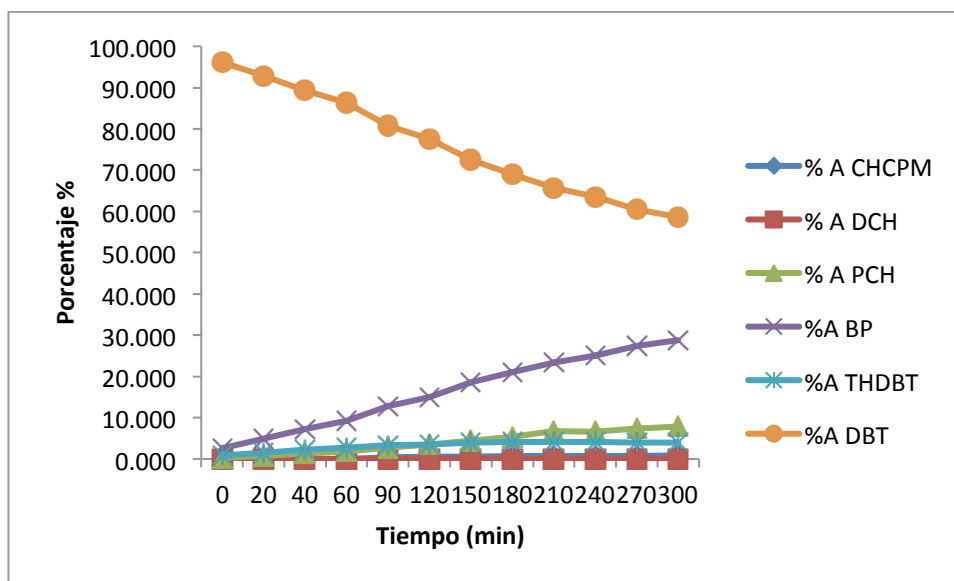
**Tabla XII.** Conversión de DBT, constantes de velocidad específica y selectividad de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> no promovidos obtenidos in situ en la HDS de DBT.

Precursor	Catalizador	Conversión DBT (%)	$k \times 10^7$ (mol/g · s)	$\frac{[HYD]}{[DDS]}$
TTMA	MS-H	56	15.2	2.6
HTAT	MS-C6	43	11.1	2.23
OTAT	MS-C8	43	11.7	1.96
DTAT	MS-C10	34	8.8	2.32

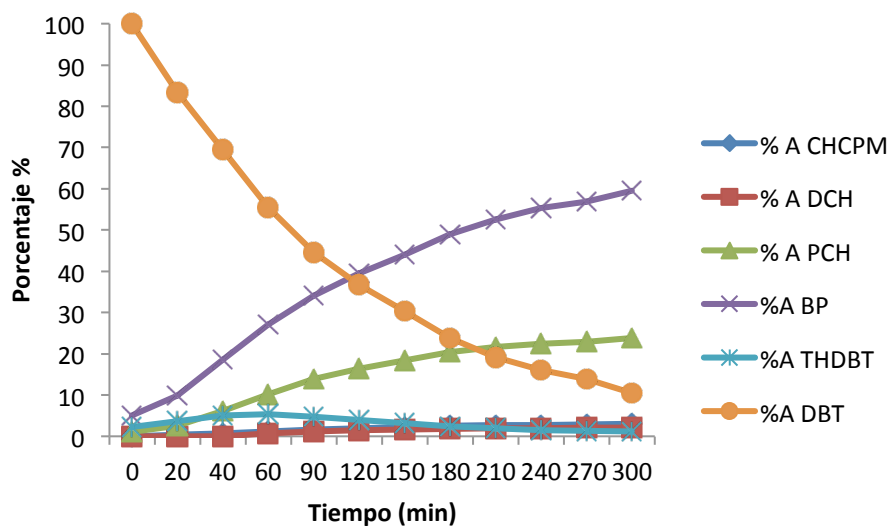
El catalizador con mayor actividad de esta serie fue el CoMS-C10 (ver tabla XIII) con una  $k = 171.79$  siendo 1.2 veces más activo que el CoMS-C8, 1.94 veces mejor que el CoMS-C6 y 5.07 veces que el CoMS-H. En comparación con el catalizador MS-C10 sin promotor, es 19.52 veces mejor, resaltando la importancia del sinergismo CoMoC reportado anteriormente por Chianelli y *col*<sup>14</sup>.

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

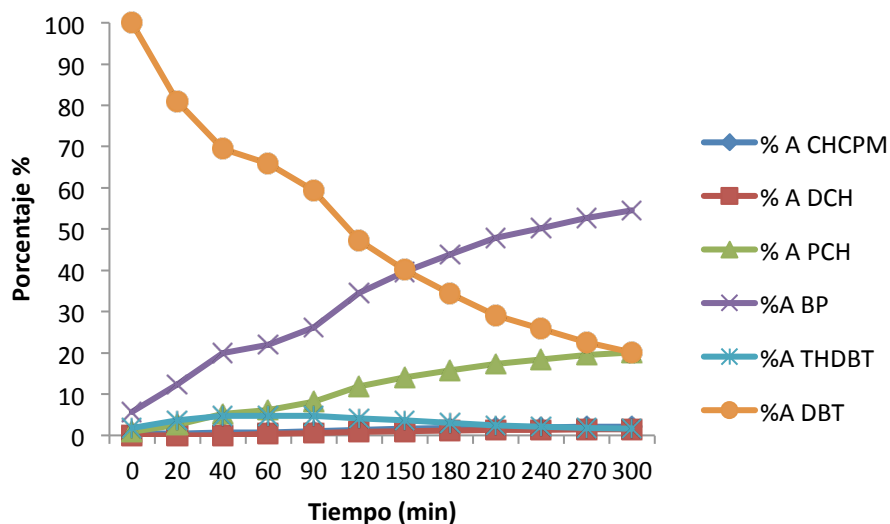
Precursor	Catalizador	Conversión DBT (%)	$k \times 10^7$ (mol/g · s)	$\frac{[HYD]}{[DDS]}$
CoTTMA	CoMS-H	41	30.9	0.41
CoHTAT	CoMS-C6	90	88.2	0.42
CoOTAT	CoMS-C8	80	142.4	0.40
CoDTAT	CoMS-C10	79	171.8	0.38



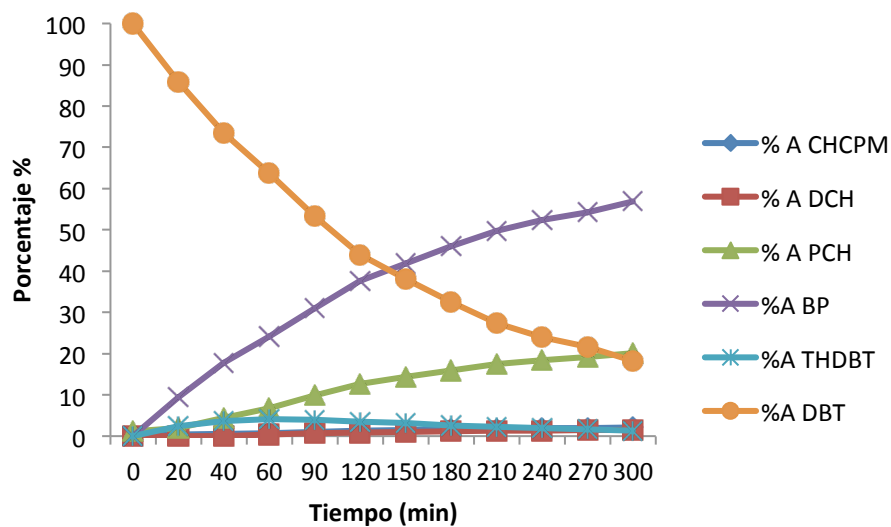
**Figura 34.** Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador CoMS-H, producido por descomposición *in-situ* de CoTTMA.



**Figura 35.** Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador CoMS-C6, producido por descomposición *in-situ* de CoHTAT.



**Figura 36.** Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador CoMS-C8, producido por descomposición *in-situ* de CoOTAT.



**Figura 37.** Gráfica de avance de reacción de la HDS de DBT con el catalizador CoMS-C10, producido por descomposición *in-situ* de CoDTAT.

- Por medio de la reacción de metátesis entre el TTMA y las sales de alquiltrimetilamonio correspondientes se sintetizaron tres nuevos tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio: tiomolibdato de hexiltrimetilamonio,  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{MoS}_4$ , tiomolibdato de octiltrimetilamonio  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{MoS}_4$ , y el tiomolibdato de deciltrimetilamonio  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{MoS}_4$
- Los tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio preparados fueron caracterizados por las espectroscopias UV, IR, RMN-  $^1\text{H}$  y por EM, aplicándose esta última técnica por primera vez, en la caracterización de este tipo de precursores.
- La descomposición *in situ* de los tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio estudiados genera sulfuros de Mo, observándose en XRD la presencia de los planos de reflexión característicos del sulfuro de Mo hexagonal (tarjeta No. 37-1492).
- La descomposición *in situ* de los tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio estudiados produce sulfuros de Mo con alta área superficial, en particular el tiomolibdato de hexiltrimetilamonio (HTAT) el cual es un material con un área de  $240 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- Las reacciones de HDS de DBT con los sulfuros de Mo promovidos y sin promotor estudiados en esta investigación, siguen una cinética de primer orden.
- Los catalizadores de sulfuro de Mo de la serie MS-R, MS-H, MS-C6, MS-C8 y MS-C10 presentaron constantes de velocidad  $k \times 10^7$  de 15.2, 11.1, 11.7 y 8.8 mol/g.s, respectivamente, siendo el MS-H el catalizador más activo, mostrando que para esta serie el carbono no influye positivamente en la velocidad de reacción o sobre la conversión del DBT.
- Los catalizadores de la serie CoMS-R, CoMS-H, CoMS-C6, CoMS-C8 y CoMS-C10 presentaron altas constantes de velocidad, mayores conversiones del DBT y valores de selectividad de 0.41, 0.41, 0.40 y 0.38 respectivamente, por lo que la reacción de HDS de DBT sigue la ruta de desulfuración directa (DDS).

- Los valores de  $k \times 10^7$  para los catalizadores CoMS-H, CoMS-C6, CoMS-C8 y CoMS-C10 fueron de 33.8, 88.2, 142 y 172 mol/g's respectivamente, siendo el CoMS-C10 el catalizador más activo.
- Los espectros de difracción de rayos X de la familia CoMo muestran la presencia de dos fases: la de MoS<sub>2</sub> y la de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. Ésta última no es detectada por TEM, sólo se observan los apilamientos de la familia de planos (002) con distancia interplanar de 0.62 nm, específico de MoS<sub>2</sub>. Por lo que el cobalto mayoritariamente no está segregado, sino atómicamente disperso.
- Las micrografías de SEM muestran estructuras de apariencia porosa semejantes a esponjas con cavidades irregulares, propias de materiales mesoporosos, las cuales son características por la presencia de carbono en los catalizadores, las gráficas de distribución de tamaño de poro sugieren que la introducción de carbono indujo la formación de poros de distintos diámetros, en promedio entre 30 y 40 Å para la serie MS y entre 20 y 40 Å para la serie CoMS.

1. <http://www.industriapetroleramexicana.com/2012/03/datos-que-debes-saber-acerca-del-petroleo-y-la-industria-petrolera/>
2. <http://www.industriapetroleramexicana.com/2013/04/pemex-en-cifras/>
3. <http://www.industriapetroleramexicana.com/2013/04/historia-de-la-refinacion-en-mexico/>
4. NORMA Oficial Mexicana NOM-085-SEMARNAT-2011, Contaminación atmosférica- Niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición.
5. Speight James G. The chemistry and technology of petroleum 4th edition. (2007) Pág.178
6. R.R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres *Catalysis Today* 147 (2009) 275-286
7. T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli *J. Catal.* 67 (1981) 430.
8. R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, U.S. Patent 4,528,089 (1985).
9. R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, U.S. Patent 4,288,422 (1981).
10. R. L. Seiver, R.R. Chianelli, U. S. Patent 4,508,847 (1984).
11. S.P. Kelty et. al/ *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 9-15.
12. R.R. Chianelli, M. Daage, M. J. Ledoux, *Adv. Catal.* 40 (1994) 177.
13. G. Berhault, L. Cota Araiza, A. Duarte Moller, A. Mehta, R. R. Chianelli, *Catal. Lett.* 78 (2002) 81.
14. R. R. Chianelli, G. Berhault, *Catal. Today* 53 (1999) 357.
15. R.N. Pease, W.B. Keithon Jr., *Ind. Eng. Chem.* 25 (1933) 1012.
16. H. Beuther, R.A. Flinn, J.B. McKinley, *Ind. Eng. Chem.* 51 (1959) 1349.
17. R.W. Phillips, A.A. Fote, *J. Catal.* 41 (1976) 168.
18. S. Harris, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 86 (1984) 400.
19. M.J. Ledoux, O. Michaux, G. Agostini, P. Panissod, *J. Catal.* 102 (1986) 275.
20. R.R. Chianelli, *Int. Rev. Phys. Chem.* 2 (1982) 127.

H. Topsøe, B.S. C

21. J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.*, 197 (2001).
22. The chemistry and Technology of petroleum. Fourth edition (Speight G. J. 2007)
23. Schüth F. 2008.
24. O. Weisser, Landa, *Sulfide Catalysts: Their properties and applications*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
25. P. Grange, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 21 (1980) 135.
26. M. Zdrzil, *Catal. Today* 3 (1988) 269.
27. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer-Verlag, Germany, 1996, p.11.
28. *Petroleum refining* William L. Lefner 4th edition. Pag. 158.
29. (Whitehurst T. 1998).
30. T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian, *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation* Wiley-VCH, Tokyo (1999).
31. X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida, *Prepr.- Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* 39(4)(1994) 622.
32. R. Z. Lee, F. T. Ng, *Catal. Today*, 116 (2006) 505-511.
33. (Speight, J.G. 2002).
34. P. Arnoldy, J. A. M van den Heijkant, G. D. de Bok, J. A. Moulijn, *J. Catal.* 92 (1985) 35.
35. G. Hagenbach, P. Couty, B. Delmon, *J. Catal.* 31 (1973) 264.
36. R. Candia, B. S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* 77 (1982) 564.
37. P. Afanasiev, *et al.* *Chem. Mater.*, 11(1999)3216-3219.
38. G. Alonso, *et al.* *Applied Catal. A: gene.* 197 (2000) 87-97.
39. G. Alonso *et al.* / *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 1045-1055.
40. S.P. Kelty *et al.* / *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 9-15.
41. Romero-Rivera R. *et al.* / *Top Catal* (2011) 54:561–567.
42. Kruss G. 1884. *Justos Liebigs Ann Chem.* 225:29.
43. G. Alonso *y col.* *Inorganic Chimica Acta* 325 (2001) 193-197.
44. Alonso *et al* *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 1045-1055).
45. G. Alonso *et al* *Journal of Catalysis* 208, 359-369 (2002).

46. Alonso *y col.* Materials Research Bulletin 38 (2003) 1045-1055.
47. K.S. Liang and R.R. Chianelli, F.Z. Chien and S.C. Moss 79 (1986) 251-273.
48. L. Alvarez, G. Berhault, G. Alonso, Catal. Lett. 125 (2008) 35–45.
49. R. Candia, B. J. Clausen and H. Topsoe, Bull. Soc. Chim. Belg. 90 (1981).
50. J. Cruz-Reyes, M. Avalos-Borja, M. H. Farias, and S. Fuentes, Journal of Catalysis 137, 232-242 (1992).
51. W. Trakarnpruk and B. Seentrakoon, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 46, Mo 7, 2007 1879.
52. S. Lowell, Joan E. Shields martin A. Thomas and Matthias Thommes, Springer, pag. 44-45.
53. L. Alvarez *y col.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 210 (2004) 105–117.