

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS E INGENIERIA



**“ESTUDIO DEL SISTEMA CATALITICO SULFURO DE MOLIBDENO-
HIERRO EN LA REACCION DE HIDRODESULFURACION DEL
DIBENZOTIOFENO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE QUIMICO INDUSTRIAL
PRESENTA**

JOSE RAUL PRIETO GARCIA

DIRECTORES DE TESIS:

DR. JUAN CRUZ REYES

DR. SERGIO FUENTES MOYADO

TIJUANA, B.C.

SEPTIEMBRE DE 2019

Agradecimientos

A mis directores de tesis, Juan Cruz Reyes y Sergio Fuentes Moyado por su apoyo, confianza y paciencia que me permitieron desarrollar este trabajo.

A mis padres, por su incondicional apoyo durante toda mi carrera universitaria, por permitirme estudiar lo que me apasiona, brindándome su cariño y ánimos a dar siempre lo mejor de mí en todo momento.

A mi hermana y familiares que me acompañaron durante todo este proceso, que estando a distancia, siempre estuvieron conmigo.

A Andrea Muñoz, por ser siempre mi compañía en este y cada uno de los retos a los que nos enfrentamos, por su cariño y atención.

A mis amigos Jorge Rodríguez, Octavio Rentería, Francisco Horta y Edgar Iribe por ser como hermanos para mí.

A mis sinodales, por su atención, interés y consejos que me ayudaron a hacer de éste un mejor trabajo.

Al equipo del laboratorio de catálisis (Mario del Valle, Karla Vega, Lilian Romero, Raúl Romero) por recibirme de forma muy agradable y ayudarme a familiarizarme con el área de investigación.

A mis profesores por sus enseñanzas y experiencias que me reafirmaron que había elegido el camino correcto.

A La Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería y a la UABC por proporcionarnos las instalaciones y recursos materiales necesarios para llevar a cabo este proyecto.

A los doctores Gabriel Alonso Nuñez, J. Noé Díaz de León del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) y al doctor Francisco Paraguay Delgado del CIMAV, por su apoyo en los análisis de caracterización de los materiales.

Índice

Capítulo 1. Introducción.....	1
Capítulo 2. Antecedentes.....	3
2.1 Aspectos generales del petróleo	4
2.2 Compuestos azufrados	7
2.3 La industria del petróleo y la catálisis.	9
2.3.1 Hidrotratamiento.....	10
2.3.2 Hidrodesulfuración	11
2.4 La catálisis	14
2.4.1 Principio de Sabatier	15
2.4.2 Principio de los sitios activos	16
2.5 Tipos de catálisis.....	17
2.5.1 Catálisis heterogénea	17
2.6 La ciencia de materiales	19
2.6.1 Anisotropía	19
2.7 Sulfuros de los metales de transición.....	20
2.8 Sulfuro de molibdeno y actividad catalítica.....	21
2.9 Catalizadores promovidos con metales de transición.....	24
2.10 Síntesis de sulfuros de metales de transición	26
2.10.1 Síntesis en estado sólido	26
2.10.2 Precipitación homogénea de sulfuros (HSP)	27
2.10.3 Síntesis por combustión (metátesis en estado sólido)	27
2.10.4 Síntesis a partir de óxidos	28
2.10.5 Síntesis hidrotermal	28
2.10.6 Descomposición de tiosales	28
2.11 La influencia del carbón en los catalizadores, tipo $\text{MoS}_{(2-x)}\text{C}_{(x)}$...	29
Capítulo 3. Hipótesis.....	31
3.1 Objetivo de la investigación.....	32

3.2	Objetivos específicos	32
Capítulo 4.	Desarrollo experimental	33
4.1	Síntesis de tiosal de tetratiomolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	34
4.2	Síntesis del precursor Fe:Mo por el método de impregnación mediante $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ como promotor	36
4.3	Síntesis de tetratiomolibdato de hexiltrimetilamonio.	37
4.4	Síntesis del tetratiomolibdato de hexiltrimetilamonio con impregnación de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	38
4.5	Síntesis de sulfuro de hierro.	39
4.6	Síntesis de los catalizadores, descomposición in-situ de precursores.	39
4.7	Tratamiento térmico final.....	43
4.8	Caracterización de los catalizadores.	43
Capítulo 5.	Resultados y discusión	45
5.1	Difracción de rayos X y microscopia de barrido.....	46
5.2	Microscopía electrónica de barrido	47
5.3	Fisisorción.	49
5.4	Actividad catalítica.	52
Capítulo 6.	Conclusiones.....	56
Capítulo 7.	Anexos.....	59
7.1	Anexo I. Difracción de rayos X (XRD)	60
7.2	Anexo II. Área superficial y fisisorción.....	63
7.3	Anexo III. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	65
7.4	Anexo IV. EDX	67
7.5	Anexo V. Datos de actividad catalítica.....	69
Capítulo 8.	Referencias	74

Lista de figuras

Figura 1. Diferentes alcanos encontrados en el petróleo.	6
Figura 2. Algunos compuestos aromáticos del petróleo.	6
Figura 3. Modelo hipotético de un asfalteno.....	7
Figura 4. Diagrama de flujo de proceso típico de una refinería.....	10
Figura 5. Diagrama del proceso de hidrotratamiento	12
Figura 6. Cadena de reacciones del dibenzotiofeno en hidrodesulfuración	13
Figura 7. Gráfica tipo volcán para la entalpía de formación en función de la temperatura	15
Figura 9. Estructura tridimensional del MoS ₂	22
Figura 10. Componentes de la partícula catalítica de MoS ₂ según el modelo rim-edge.....	23
Figura 11. Sistema empleado en la síntesis de ATM.	35
Figura 12. Precursor ATM filtrado y lavado.....	35
Figura 13. Impregnación de ATM con promotor de Fe.....	36
Figura 14. Precursor de Fe-ATM seco.....	36
Figura 15. Síntesis de precursor HTATM.	37
Figura 16. Precursor seco recuperado por filtración.....	38
Figura 17. Síntesis de precursor Fe-HTATM.....	38
Figura 18. Precursor Fe-HTATM recuperado por filtración.....	39
Figura 19. Reactor de alta presión Parr 452HC.....	40
Figura 20. Reactor en operación durante medición de actividad catalítica.	41
Figura 21. Difractogramas de los catalizadores Mo-1, Mo-2, Mo-3, Mo-4.	46
Figura 22. Imágenes de microscopia de barrido de los catalizadores.	47
Figura 23. Curvas de fisisorción de los catalizadores.....	49
Figura 24. Grafica del diámetro promedio de poros de Mo-1 y Mo-2.....	50
Figura 25. Avance de reacción de la HDS del DBT utilizando Mo-4.....	55
Figura 26. Espectro de rayos X del molibdeno.	60
Figura 28. Esquema de difracción de la ley de Bragg.	62
Figura 30. Tipos de isothermas de adsorción Tomado de	64
Figura 31. Imagen tomada al microscopio electrónico de barrido. Partículas de plomo	66
Figura 32. Diagrama simplificado de un microscopio electrónico de barrido comercial.....	67

Capítulo 1. Introducción

Actualmente, los combustibles fósiles son la principal fuente de energía, representando hasta el 85% de la energía que se consume anualmente en el mundo. En el 2010, se produjeron 31 billones de barriles de petróleo. Las reservas de petróleo se estiman en 1236 billones de barriles. ¹

Existen yacimientos en los cuales se pueden extraer al menos 500 millones de barriles durante su vida útil. Estos depósitos se encuentran en países como Arabia Saudita, Venezuela, Canadá, Irak, Rusia, México, Estados Unidos, Kuwait y Egipto; los cuales son los principales países productores de este recurso. Esta distribución de los principales campos petrolíferos se asocia a la separación de las masas continentales en la antigüedad las cuales compartían espacio geográfico cerca de una zona donde la cantidad de petróleo se concentró significativamente. ²

A pesar de los efectos ambientales y del esfuerzo por la búsqueda de energías alternas, la industria del petróleo continúa en progreso ante la demanda energética que la sociedad requiere para sobrellevar el incremento poblacional e industrial. Dichas medidas consisten en explorar reservas potenciales en diferentes regiones, así como el desarrollo de nuevas y mejores tecnologías de extracción de estos recursos de fuentes no convencionales, como las arenas bituminosas o las fracciones extrapesadas del petróleo.

Para atender a estas necesidades tecnológicas, se ha incrementado el estudio de procesos y materiales que permitan obtener mayor utilidad de las fracciones del petróleo durante su refinación. Una rama importante que ha sido ampliamente desarrollada en esta industria, es la catálisis enfocada al hidrotratamiento. Numerosos estudios actualmente buscan desarrollar catalizadores más eficientes con un menor costo.

Este trabajo, en esa dirección, busca ampliar el conocimiento que se ha desarrollado a través de la investigación de las últimas décadas en hidrodesulfuración, con el objetivo de dilucidar el comportamiento de los materiales de interés catalítico bajo ciertas modificaciones escasamente estudiadas.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Aspectos generales del petróleo

El petróleo y el gas natural son producidos por la descomposición de materia orgánica en condiciones de altas presiones y temperaturas moderadas a consecuencia de procesos geológicos y biológicos en el interior de las capas del suelo a lo largo del tiempo.

Se conoce de la existencia del petróleo desde algunas civilizaciones antiguas que lo descubrieron en yacimientos naturales, utilizándolo para obtener luz y calor, incluso atribuyéndole propiedades medicinales. Hasta el desarrollo de tecnologías capaces de extraerlo del subsuelo y la invención del motor de combustión interna fue que esta industria alcanzó el impacto global que actualmente posee.

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos formada por gas natural, crudo y el bitumen natural. Se compone principalmente de hidrocarburos alifáticos, aromáticos y cíclicos de peso molecular variable, combinados en menor proporción con heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno. Estos compuestos van desde compuestos orgánicos volátiles de bajo peso molecular hasta resinas de alto peso molecular.

Se definen como fracciones ligeras las fracciones que tienen un punto de ebullición debajo de los 420 K (147°C) entre los que se encuentran la gasolina ligera, nafta y el keroseno. Las fracciones pesadas son aquellas cuyo punto de ebullición es superior a los 440 K aproximadamente, entre ellos se encuentra el diésel, el combustóleo y fuel oil.³

La variedad de compuestos orgánicos y la diferente concentración de cada uno, confiere propiedades fisicoquímicas particulares a las diferentes fuentes de petróleo alrededor del mundo, principalmente su peso específico, viscosidad, punto de ebullición, contenido de H/C y heteroátomos.⁴

Dado que la densidad, viscosidad e índice de refracción cambian de acuerdo con la diferente proporción entre alcanos, cicloalcanos y aromáticos, el Buró de Minas de los Estados Unidos, estableció un índice de correlación que estima la composición de la mezcla con base en su punto de ebullición (en Kelvin) y peso específico (G a 60°F).⁵

$$CI = \frac{48640}{K} + 473.7G - 456.8$$

Otro indicador para clasificar a los diferentes crudos es el grado API, el cual es un valor relativo a la densidad de la mezcla a 60°F (15.6°C). Se calcula mediante la siguiente expresión

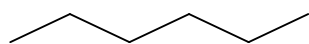
$$^{\circ}API = \frac{141.5}{PE} - 131.5$$

Donde PE es el peso específico del crudo.⁶

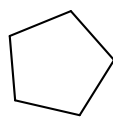
Principales compuestos

La distribución de los compuestos presentes en el petróleo se puede dividir en tres grupos de acuerdo a sus propiedades en común, no obstante, algunos compuestos pueden ser una combinación de al menos dos grupos de los cuales se enlistan a continuación:

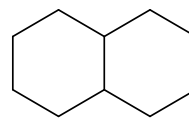
Hidrocarburos saturados: se componen de alcanos saturados lineales o ramificados, así como los cicloalcanos saturados, también conocidos como naftenos. Los alcanos lineales van desde cadenas de longitud desde C₁ hasta C₄₀, presentándose en mayor concentración las cadenas de C₅-C₇. La mayoría de cicloalcanos se encuentran distribuidos en cadenas de hasta C₁₀, siendo abundantes los derivados de ciclopentano y ciclohexano. También se encuentran anillos policíclicos como la decalina (Figura 1).



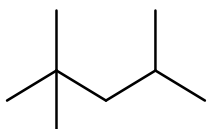
n-Hexano



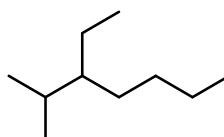
Ciclopentano



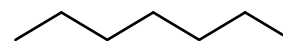
Decalina



2,2,4-trimetilpentano (isooctano)



3-etil-2-metilheptano



n-heptano

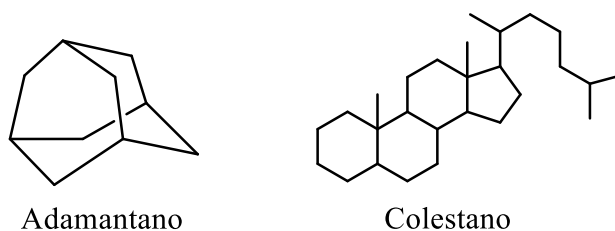


Figura 1. Diferentes alcanos encontrados en el petróleo.

Hidrocarburos aromáticos: los cuales engloban los compuestos aromáticos puros (presentan uno o varios anillos de benceno), cicloalcanos aromáticos, compuestos aromáticos azufrados. Algunos compuestos son el benceno, la tetralina y el benzotiofeno (Figura 2).⁵

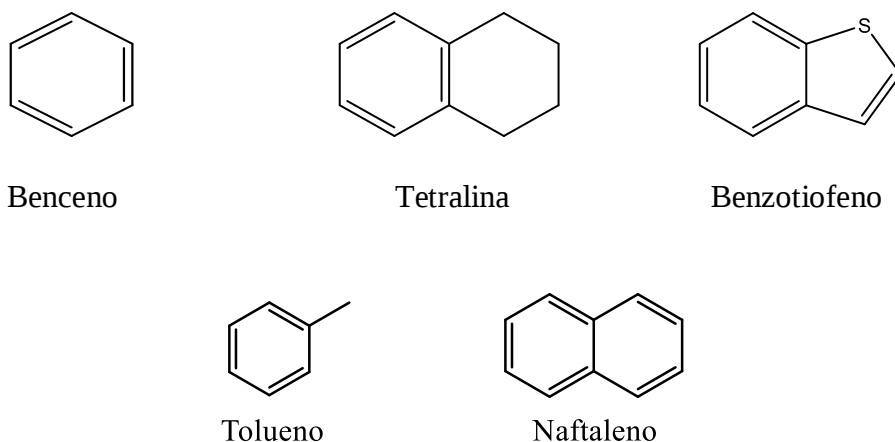


Figura 2. Algunos compuestos aromáticos del petróleo.

Resinas y asfaltenos: son compuestos policíclicos de alto peso molecular, los cuales contienen heteroátomos como S, N, O y metales como Ni y V formando complejos organometálicos.³ Estos compuestos contienen en sus estructuras anillos aromáticos, cadenas ramificadas y heteroátomos. Los asfaltenos son compuestos insolubles poliméricos que forman estructuras macromoleculares apiladas (Figura 3), encontrándose en suspensión en los componentes líquidos del petróleo.

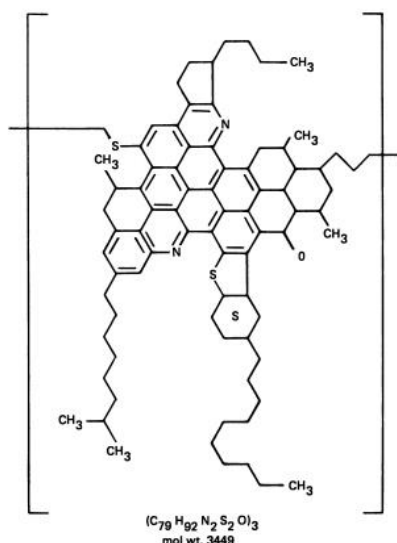


Figura 3. Modelo hipotético de un asfalteno.⁷

Generalmente, la abundancia de estos grupos se encuentra en orden descendente de acuerdo con la lista anterior en los crudos con mayor valor comercial, ya que las fracciones aromáticas y de alto peso molecular requieren etapas posteriores de tratamiento hasta su conversión a combustibles y derivados de interés industrial.

2.2 Compuestos azufrados

El azufre es el tercer elemento más abundante en el petróleo después del carbono e hidrógeno. Puede encontrarse en concentraciones en peso de azufre desde 0.05 hasta 14% en el crudo y bitumen natural, no obstante, el petróleo de interés comercial generalmente no excede del 4% en peso de azufre.⁸

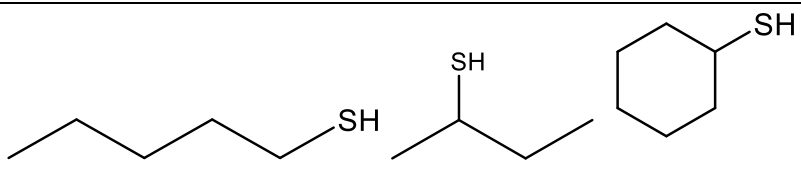
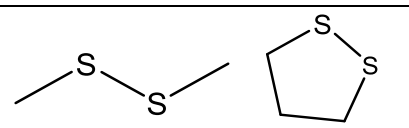
El origen de dichos compuestos se asocia a reacciones de reducción del azufre presente en las rocas, el cual produjo sulfuro de hidrógeno H_2S , que posteriormente reaccionó con las diferentes moléculas presentes en el petróleo, formando compuestos organoazufrados.

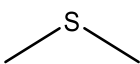
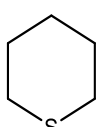
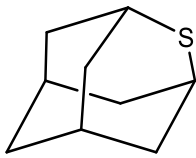
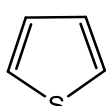
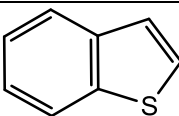
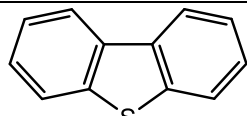
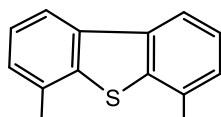
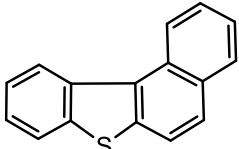
El contenido de azufre varía según la fuente del crudo, repercutiendo directamente en la calidad y el valor de dicho recurso.

Tabla I. Composición en peso de azufre de algunos crudos en el mundo ⁹		
Nombre del crudo	País de origen	Porcentaje en Peso de S
Bu Attifel	Libia	0.10
Bonny Light	Nigeria	0.13
Siberian Light	Rusia	0.57
Istmo	México	1.25
Arabian Light	Arabia Saudi	1.80
East MS Mix	Estados Unidos	2.10
Maya	México	3.33
Cyrus	Irán	3.48
Cold Lake	Canadá	3.70
Boscan	Venezuela	5.40

Este elemento se encuentra en las sustancias orgánicas formando compuestos con funcionalidades características de cada fracción del petróleo, siendo los más sencillos los tioles, sulfuros y disulfuros, los cuales se encuentran en las fracciones más volátiles y líquidas del crudo. Los compuestos azufrados en las fracciones pesadas son los derivados del tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno.¹⁰

Algunos de los compuestos encontrados en estas fracciones se presentan en la siguiente tabla

Tabla II. Algunos compuestos organoazufrados encontrados en el petróleo ^{5, 8}	
Tioles	 1-pentanotiol 2-butanotiol Ciclohexanotiol
Disulfuros	 2,3-ditiabutano 1,2-ditiolano

Sulfuros	 Sulfuro de dimetilo  Tiaciclohexano  2-tiadamantano
Tiofeno y derivados	 Tiofeno  Benzotiofeno  Dibenzotiofeno  4,6-dimetildibenzotiofeno  9-tia-1,2-benzofluoreno

2.3 La industria del petróleo y la catálisis.

Para obtener los productos de interés en el petróleo, se han desarrollado diferentes procesos industriales, desde extracción hasta transporte y almacenamiento de los derivados del mismo. Una de estas etapas es la refinación del petróleo crudo, la cual se encarga de separar los diferentes componentes de la mezcla en fracciones de características definidas con una utilidad económica e industrial.

Las refinerías han optimizado el proceso de la separación del petróleo crudo a lo largo de su historia, la cual inicia a mediados del siglo XIX. No fue hasta 1917 cuando apareció un elemento fundamental en las refinerías que permanece hasta la actualidad, las torres de destilación fraccionada o torres de fraccionamiento.¹¹

Un diagrama de flujo de procesos de una refinería convencional está compuesto de las siguientes operaciones.

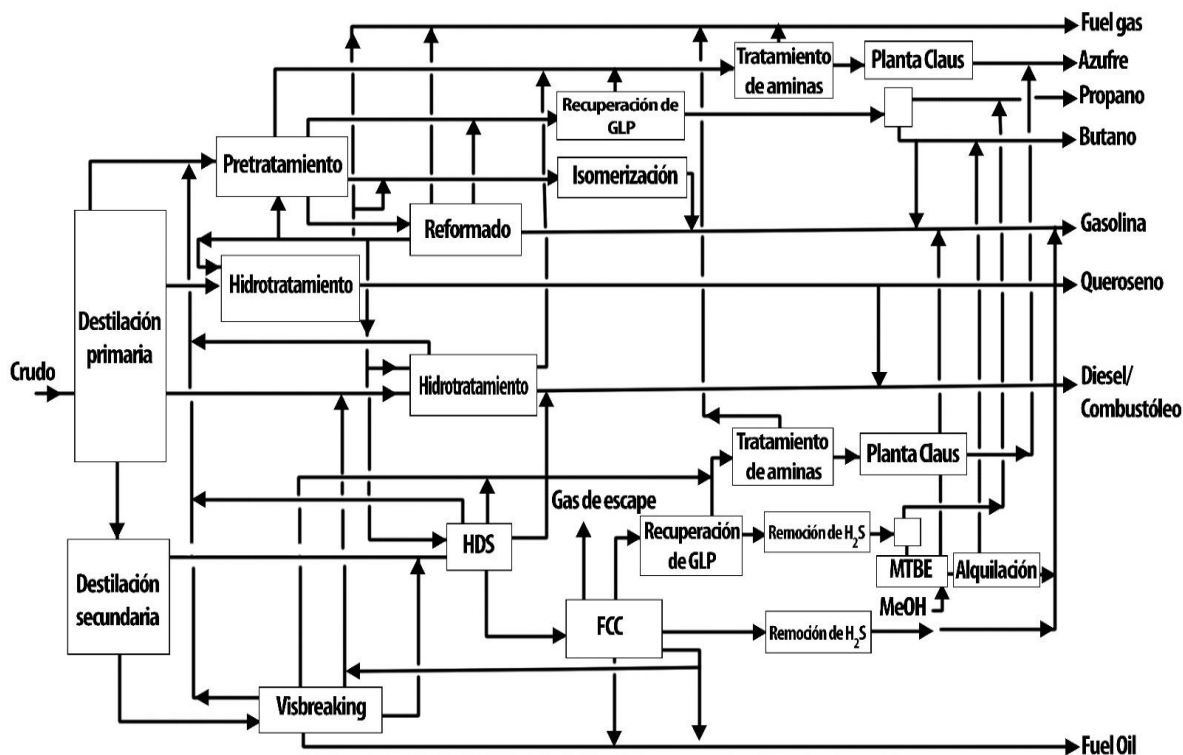


Figura 4. Diagrama de flujo de proceso típico de una refinería.^{9a}

Además de la separación, durante la refinación existen procesos que modifican la composición de la mezcla para mejorar su valor agregado y utilidad en una etapa posterior o proceso.

2.3.1 Hidrot ratamiento

Los hidrot ratamientos son un tipo de procesos de hidrogenación catalítica utilizados en la industria de la refinación del petróleo, los cuales se utilizan para remover los contaminantes principales en los hidrocarburos que son el oxígeno, nitrógeno, azufre y metales como níquel y vanadio.⁵

El hidrot ratamiento consiste en hacer reaccionar Hidrógeno gas (H_2) con ciertas fracciones del petróleo en condiciones de altas temperaturas y presiones moderadas en presencia de un catalizador adecuado, con el fin de convertir los contaminantes mencionados anteriormente en sustancias más fáciles de remover por métodos físicos.

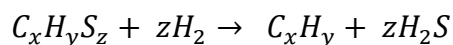
Idealmente, se espera sustituir los heteroátomos en la molécula por átomos de hidrógeno, sin embargo, también pueden ocurrir reacciones secundarias como reacciones de hidrogenación sobre insaturaciones y craqueo catalítico que en ciertos procesos es de interés que estas reacciones ocurran, pero en algunas como la hidrodesulfuración resultan en una pérdida en la eficiencia del proceso por el incremento en consumo de hidrógeno de alto valor.

Debido a que los productos derivados del petróleo dedicados al sector energético deben cumplir con las regulaciones ambientales actuales para reducir la emisión de contaminantes dañinos para la salud y la calidad del aire como los óxidos de azufre y de nitrógeno (SO₂, NO₂), los esfuerzos por minimizar la concentración de heteroátomos presentes en combustibles han llevado al desarrollo e investigación en hidrotratamiento. Estos esfuerzos han sido impulsados también por el incremento en la demanda de compuestos ligeros como combustible para el transporte y la exploración de alternativas para aprovechar las fracciones pesadas de los hidrocarburos.

2.3.2 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es un caso particular de hidrotratamiento dedicado a la remoción del azufre presente en los hidrocarburos utilizando hidrógeno gas, produciendo sulfuro de hidrógeno en la reacción. Este proceso es importante ya que además de reducir la emisión de gases contaminantes a la atmósfera y reducir la corrosión de las tuberías, previene el envenenamiento de los catalizadores utilizados en la reformación del petróleo, los cuales tienen un costo elevado por componerse de metales como el platino.¹²

Se puede describir el proceso mediante la siguiente reacción general:



A pesar de que las reacciones de hidrodesulfuración son exotérmicas, a las temperaturas de operación industriales (250-400°C), son termodinámicamente favorables.¹³

Un proceso de desulfurización está formado por un conjunto de operaciones que se muestran en la siguiente figura.³

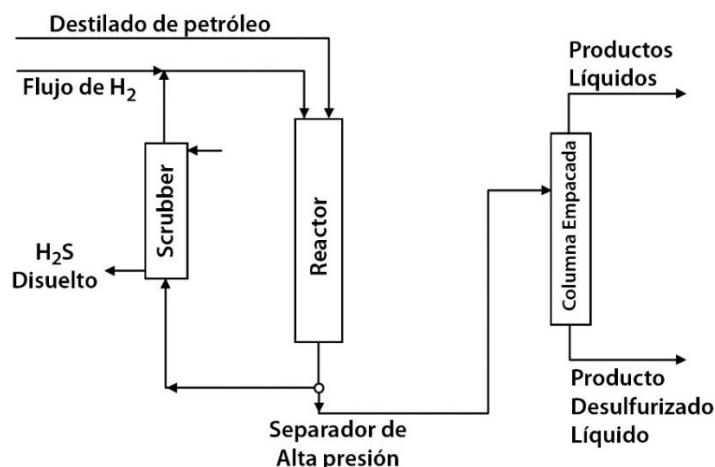


Figura 5. Diagrama del proceso de hidrotratamiento^{9a}.

El gas natural y el petróleo contienen compuestos azufrados, de los cuales el gas natural contiene principalmente sulfuro de hidrógeno y tioles en fase gaseosa. Estos compuestos son relativamente fáciles de remover por métodos establecidos en la industria y las reacciones que se involucran son conocidas.⁸

Por el contrario, dada la variedad de compuestos que se conocen presentes en las diversas fuentes de petróleo, realizar operaciones de hidrotratamiento implica utilizar sistemas capaces de remover el azufre de diferentes compuestos orgánicos de mayor complejidad, como los derivados del dibenzotiofeno, los cuales, en la mayoría de los casos, son cinéticamente menos reactivos y requieren mayor cantidad de catalizador para alcanzar un buen rendimiento. Es por esto que se han publicado numerosos artículos en donde se utiliza el dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo para HDS así como un derivado del mismo que es el 4,6-dimetildibenzotiofeno utilizado en la hidrodesulfuración profunda, proceso de interés en el desarrollo de catalizadores con mayor actividad catalítica.¹⁴

Para evaluar experimentalmente la actividad catalítica de cierto material, se utilizan las moléculas con mayor complejidad, como el DBT. Una mezcla al 0.8% de azufre se prepara disolviendo 4.4 g de DBT en decalina caliente.¹⁵

Estudios cinéticos previos han establecido las reacciones que ocurren bajo las condiciones de operación. A partir de los productos obtenidos del dibenzotiofeno, se puede conocer la conversión al final del proceso, así como la selectividad del catalizador. El dibenzotiofeno (DBT) se convierte a bifenilo (BF) cuando ocurre la reacción de

hidrodesulfuración; cuando sigue la ruta de hidrogenación, se convierte en tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), que posteriormente reacciona produciendo ciclohexilbenceno (CHB).¹⁶

Mediante espectrometría de masas se ha detectado al dicitclohexil (DCH) y el ciclohexilciclopentilmetano (CHCPM) como subproductos de hidrogenación del ciclohexilbenceno (Figura 6).¹⁷

Chianelli y colaboradores, proponen que bajo las condiciones de reacción al agregar bifenilo en la mezcla, no hay conversión por hidrogenación directa, por lo que el ciclohexilbenceno solo podría provenir de la hidrogenólisis del THDBT.¹⁸

Otros estudios indican que sí se presenta hidrogenación directa del bifenilo, sin embargo, la formación de este producto puede verse afectada por inhibición por los productos de la reacción global, así como las diferentes condiciones de reacción probadas en diferentes sistemas catalíticos de Co-Mo.¹⁹

Los productos se forman de acuerdo a la siguiente secuencia de reacciones:

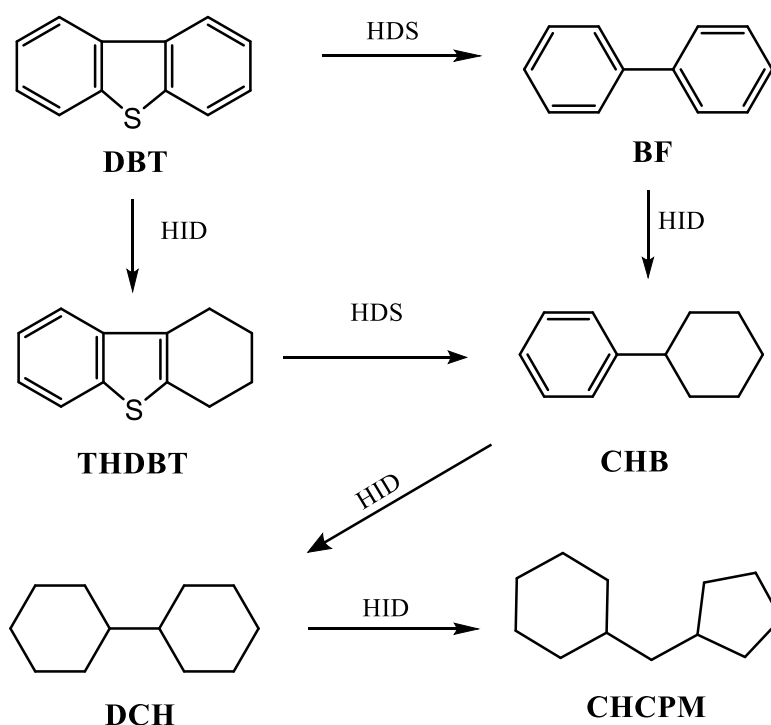


Figura 6. Cadena de reacciones del dibenzotiofeno en hidrodesulfuración.¹⁸⁻¹⁹

2.4 La catálisis

La catálisis es un fenómeno que ocurre cuando una sustancia (catalizador) se agrega a un medio de reacción para acelerar la velocidad de la misma, permaneciendo inalterada o recuperándose dicha sustancia al final de la reacción global.²⁰

Se conoce como catálisis a la disciplina que estudia los procesos catalíticos, las reacciones y las sustancias con dicha propiedad a fin de entender los mecanismos de reacción por los que proceden las reacciones catalizadas, la cinética de reacción, así como encontrar rutas de síntesis de dichos catalizadores y caracterizarlos estructuralmente.²¹

El estudio de esta área de la química ha permitido desarrollar gran parte de la industria química.

Los primeros fenómenos catalíticos se descubrieron como tal a principios del siglo XIX, donde los científicos de la época descubrieron que a temperatura ambiente el platino finamente dividido o en pequeños filamentos al entrar en contacto con ciertas sustancias orgánicas o gases inorgánicos, producía fenómenos de oxidación sin presencia de flama.²¹

Estas propiedades catalíticas fueron observadas por J. Berzelius quien explicaba que la catálisis modifica la composición de los reactivos manteniendo inalterada la composición del catalizador.

Solo con la presencia del catalizador, las afinidades de los reactivos incrementaban procediendo en una reacción electroquímica de neutralización, acelerando la reacción. Esta definición derivó en un concepto conocido como catálisis de contacto.²⁰

A finales del S. XIX, Ostwald definió la catálisis como un fenómeno que aceleraba la velocidad de reacción sin consumirse en el proceso, manteniendo inalterada la termodinámica de la misma, es decir, la reacción no era inducida por el catalizador. Este principio restringía las posibles reacciones catalizadas a aquellas que por sí mismas fueran termodinámicamente posibles.²²

2.4.1 Principio de Sabatier

Paul Sabatier propuso que los catalizadores heterogéneos forman un intermediario de reacción donde la molécula de sustrato se activa al unirse a la superficie del catalizador. Este complejo debe ser lo suficientemente inestable para que el sustrato continúe en la reacción química global y se libere de la superficie del catalizador, pero lo suficientemente estable para que dicho intermediario se produzca en cantidad suficiente.

Este principio ha permitido comprender el comportamiento de las curvas tipo volcán (Figura 7), las cuales son gráficas donde se observa una correlación entre una característica fisicoquímica y la posición en la tabla periódica de cada elemento en una serie. Un ejemplo se muestra en la figura 7 donde se relacionan las diferentes energías de formación del complejo metal-ligando a diferentes temperaturas con base en la distribución de estos elementos en la tabla periódica de cada elemento en una serie de metales de transición.²³

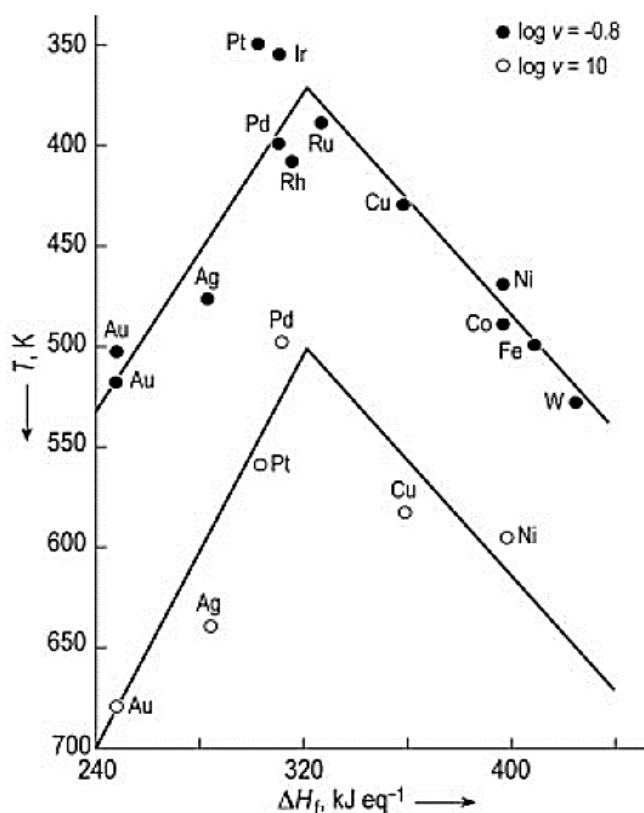


Figura 7. Gráfica tipo volcán para la entalpía de formación en función de la temperatura.²⁰

2.4.2 Principio de los sitios activos

Para que las moléculas de sustrato formaran intermediarios con la superficie del catalizador, es necesario que estos formen un enlace químico entre sí.

I. Langmuir fue pionero en el estudio de las superficies mediante su modelo de isotermas de adsorción. Este modelo consideraba que en la superficie del material se encontraban distribuidos los sitios activos que podían adsorber químicamente una molécula por sitio en una posición específica. Este modelo asumía que los sitios activos eran energéticamente iguales, que se distribuyen sobre una superficie plana y que estos no interactuaban entre sí. Estas simplificaciones facilitaban el estudio y desarrollo de un modelo que explicara los fenómenos asociados a la adsorción y la cinética de las reacciones en la superficie; así, una vez explicado el fenómeno en una superficie teóricamente plana, era posible extender dicho modelo a sistemas superficiales más complejos como los catalizadores finamente divididos y los materiales porosos, ya que estos poseen una mayor área superficial. Un incremento en el área superficial puede asociarse a una mayor cantidad y distribución de los sitios activos lo cual eleva la probabilidad de que dichos sitios estén disponibles para las moléculas.²⁴

Otra teoría sobre los sitios activos en las reacciones catalizadas fue propuesta por Taylor, quien a diferencia de Langmuir, establecía la hipótesis de que no todos los sitios activos en la superficie de un catalizador tenían la misma actividad, independientemente de su estructura, sino de la afinidad y termodinámica de cada reacción, dando escenarios donde muchos de los sitios activos pueden ser activos, así como otros donde sólo una pequeña fracción del total es catalíticamente activa.²⁵

La catálisis sólo acelera reacciones termodinámicamente favorables, reduciendo la energía de activación, sin modificar la constante de equilibrio. Para que una reacción pueda ocurrir es necesario que la diferencia de energía libre en el sistema sea menor al finalizar la reacción.

A pesar de que muchas reacciones son termodinámicamente favorables, éstas pueden llegar a ocurrir a una velocidad tan lenta que a niveles prácticos podría no apreciarse el avance

de la reacción. En este tipo de reacciones espontáneas es donde la catálisis manifiesta su acción acelerando la velocidad de conversión de reactivos en productos.²⁶

Se conocen como catalizadores negativos a las sustancias que tienen la capacidad de reducir la velocidad de una reacción en comparación a la velocidad que ésta tiene sin la presencia de dicha sustancia. Estas sustancias tienen aplicación en procesos donde se busca detener la reacción antes de que se formen subproductos, así como para estudiar los mecanismos de propagación en las reacciones químicas.

2.5 Tipos de catálisis

La catálisis se divide en catálisis homogénea y heterogénea dependiendo la fase en la que se presente el catalizador y los reactivos; también se subdivide en catálisis enzimática, donde se estudia el complejo sistema de enzimas que actúan a nivel celular en los sistemas vivos.

Un catalizador homogéneo es aquel que se encuentra en la misma fase que los reactivos o el sistema de reacción. Los catalizadores homogéneos más utilizados generalmente son sustancias líquidas o complejos de metales de transición disueltos en el medio de reacción. El funcionamiento de estos catalizadores involucra enlaces de coordinación entre el sustrato y el catalizador los cuales se rompen al finalizar el proceso catalítico, liberando los productos de reacción.

La catálisis enzimática o biocatálisis es un caso particular de catálisis homogénea, donde las proteínas (enzimas) actúan como catalizadores en los sistemas vivos. Las enzimas presentan alta especificidad sobre los sustratos, una elevada constante de velocidad, así como un sitio activo definido en su estructura molecular.

2.5.1 Catálisis heterogénea

Un catalizador heterogéneo es aquel que se encuentra en una fase diferente a los sustratos en el medio de reacción. Estos son principalmente sólidos empacados en columnas, sólidos divididos finamente o polvos soportados en una matriz sólida inerte. La actividad catalítica de estos materiales se asocia principalmente a fenómenos de adsorción superficial

de los sustratos sobre ciertas regiones del material llamadas sitios activos en donde se presenta la transformación de los reactivos en productos.

Dado que la reacción catalizada ocurre en la superficie, es también conocida como catálisis de contacto. En este proceso pueden diferenciarse cuatro etapas por las cuales ocurre la catálisis en superficies:

1. Adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador.
2. Activación de los reactivos adsorbidos.
3. Reacción de las sustancias activadas.
4. Desorción y difusión de los productos de la superficie hacia el sistema.

A partir de modelos teóricos es posible estudiar estas etapas para establecer la cinética y observar su contribución a la velocidad global de reacción. Uno de los primeros modelos importantes que se utilizaron fue el de la isoterma de adsorción de Langmuir, que establece que las moléculas de sustrato se encuentran adsorbidas en la superficie del material formando una capa o película de espesor de una sola molécula, por lo que también se le conoce como modelo de monocapa.

A partir de este concepto es posible desarrollar leyes de velocidad con base en la cantidad de sustrato adsorbido en la superficie. A esto se debe que un parámetro que se asocia con la eficiencia de un catalizador es su área superficial específica, la cual es directamente proporcional a la cantidad de moléculas que pueden adsorberse en la superficie en una sola capa.²⁶

La catálisis ha conectado la industria química con la investigación científica, permitiendo el desarrollo de nuevos productos y procesos industriales a gran escala. Los catalizadores heterogéneos tienen una gran importancia industrial por el menor costo que requiere separarlos de los productos de reacción ya que pueden ser removidos mediante filtración, centrifugación, entre otros, a diferencia de los catalizadores homogéneos los cuales requieren procesos más costosos de separación como destilación o extracción con disolventes.

2.6 La ciencia de materiales

Los materiales son los componentes a macro escala que forman las cosas a nuestro alrededor. El hombre ha utilizado los recursos de su entorno para realizar sus tareas básicas desde la antigüedad, pero con el avance tecnológico, ha surgido la necesidad de desarrollar nuevos materiales que posean propiedades características, que en la mayoría de los casos no se encuentran en la naturaleza.

La ciencia de los materiales es una disciplina que se encarga de estudiar las propiedades, estructura y procesos de obtención de los mismos. Esta información es importante en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades mecánicas, refractarias, abrasivas, eléctricas, ópticas o catalíticas, superiores.²⁷

Es importante la caracterización de los materiales, ya que permite asociar las propiedades macroscópicas con su estructura química a escala microscópica, con objetivo de optimizar alguna cualidad de interés. Las técnicas instrumentales más utilizadas en el estudio de materiales son: difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX), espectroscopía de fotoelectrones (XPS), microscopía de fuerza atómica (AFM), entre otras.

2.6.1 Anisotropía

En los sistemas cristalinos regulares, se presenta una propiedad conocida como invarianza traslacional, es decir que en todas las direcciones del espacio se encuentran distribuidos los átomos o moléculas de igual forma, por lo tanto, se le considera un sistema homogéneo. Cuando un sistema conserva sus propiedades fisicoquímicas en cualquier dirección que se evalúe, se dice que es isotrópico. Si las propiedades cambian al moverse a través de las diferentes direcciones se dice que es anisotrópico. La anisotropía en algunos casos puede complicar la correlación entre diferentes características de los materiales comparados con alguna propiedad fisicoquímica, como la actividad catalítica.²⁸

2.7 Sulfuros de los metales de transición.

Los sulfuros de metales de transición son compuestos cuya fórmula general es M_xS_y , donde M es un metal como catión y el azufre se encuentra en un estado de oxidación de 2-. Algunos de estos compuestos se encuentran en formaciones naturales o menas de metales de interés industrial, representando las principales fuentes para su extracción y purificación; tal es el caso del hierro que se encuentra en su forma natural en la pirita (FeS_2), así como de metales no ferrosos como el cinc en la esfalerita (ZnS) y el mercurio en el cinabrio (HgS). Estos minerales son materia prima para la obtención de los metales en su estado metálico (puro) mediante un proceso metalúrgico llamado tostación o tostado, en el cual el azufre es convertido a dióxido de azufre (SO_2) que, a su vez, puede utilizarse en la producción de ácido sulfúrico de gran interés industrial.

Los calcógenos, elementos del grupo 16 de la tabla periódica, donde se encuentra el oxígeno, azufre, selenio y telurio; pueden combinarse con metales de transición formando compuestos de estructura MQ_2 , donde Q es un calcógeno. De los cuatro elementos, el azufre, selenio y telurio comparten una estructura cristalina de prisma trigonal, lo cual les confiere propiedades similares entre cada serie para cada metal de transición.

Se ha encontrado una tendencia entre estas series de compuestos en las cuales el carácter covalente disminuye al bajar en el grupo, mientras que el carácter metálico y la deslocalización electrónica es mayor al descender en el grupo.

Estas características les confieren propiedades eléctricas y magnéticas útiles en el desarrollo de materiales semiconductores.²⁹

Los sulfuros de metales de transición han sido estudiados exhaustivamente en la reacción de hidrosulfuración por el grupo de Chianelli et Al. con el objetivo de encontrar la relación entre cada metal de transición en forma de sulfuro y su actividad catalítica.³⁰

Se encontró una tendencia en relación a la actividad catalítica en la reacción de HDS del DBT a 400°C y la posición de cada elemento en la tabla periódica, resultando en una gráfica tipo volcán (Figura 8).

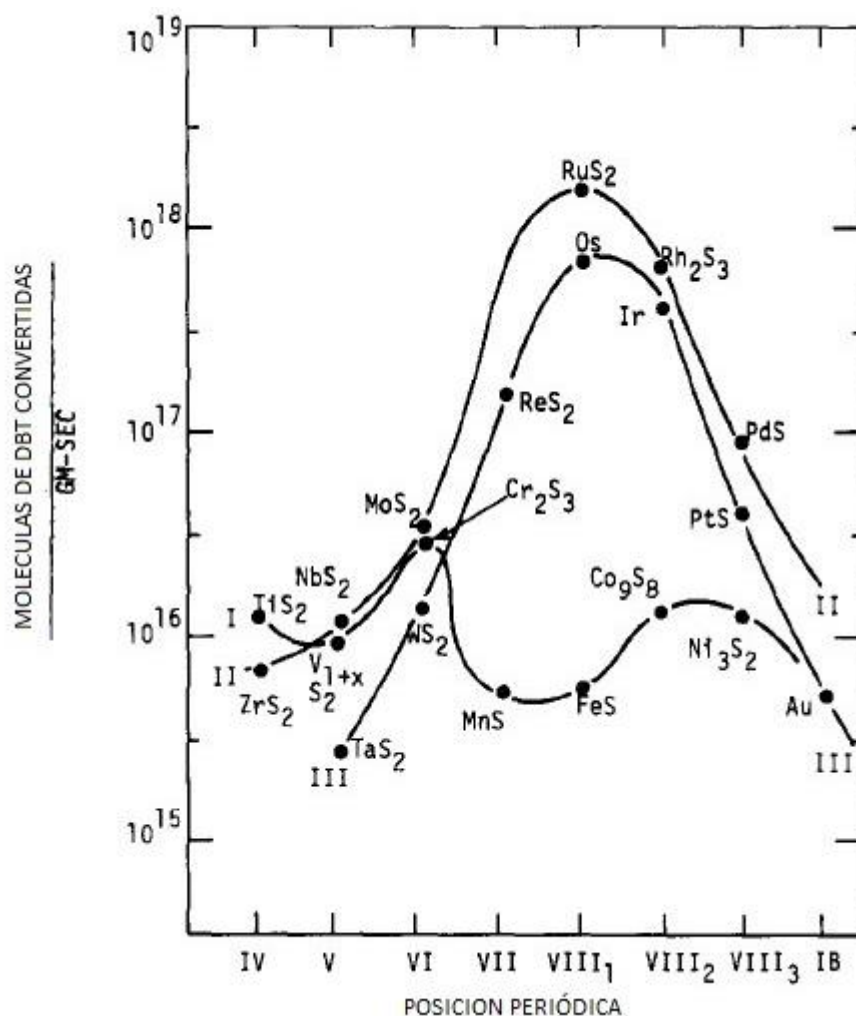


Figura 8. Grafica tipo volcán para la actividad catalítica de sulfuros de metales de transición³⁰

Esta tendencia mostró que los metales más activos son el Ru y el Os, sin embargo, estos metales son muy costosos y su capacidad se reduce por el envenenamiento posterior, por lo que a escala industrial se han utilizado sulfuros de metales más económicos, pero con buena actividad catalítica como el sulfuro de Molibdeno y Tungsteno (MoS₂ y WS₂, respectivamente).

2.8 Sulfuro de molibdeno y actividad catalítica

El sulfuro de molibdeno es utilizado en la industria como lubricante sólido donde tiene ventaja ante los lubricantes líquidos en condiciones de altas y bajas temperaturas así como a presiones extremadamente bajas como en el espacio.³¹

También se han realizado numerosas investigaciones sobre este material formando estructuras de monocapa, similares al grafeno, con intención de evaluar sus propiedades semiconductoras en nanoelectrónica.

Además de las aplicaciones antes mencionadas, desde décadas se conoce su funcionalidad como catalizador heterogéneo en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN), por lo cual su principal uso es en procesos de hidrotratamiento. Otras reacciones que utilizan estos catalizadores son la hidrogenación de olefinas, hidrodemetalación, así como la generación de hidrógeno en electrocatálisis.³²

Desde el siglo pasado se han publicado numerosos artículos sobre el molibdeno donde la fase que presenta actividad catalítica corresponde al sulfuro de molibdeno hexagonal denotada como 2H-MoS₂, que es la fase que se encuentra en forma natural, la molibdenita. Se ha sintetizado una fase romboédrica (3R-MoS₂) que no presenta actividad catalítica.³³

En gran medida las propiedades características de este material se deben a su estructura formada por un conjunto de láminas similar a la del grafito; cada lámina tiene un espesor de 3 átomos donde los átomos de azufre se encuentran en las caras de la lámina y el molibdeno entre cada capa de azufre, formando una estructura que se conoce como tipo “sándwich”, como se observa en la figura ###. A su vez cada lámina está apilada con otras capas que interactúan mediante fuerzas de Van der Waals, formando una red cristalina.

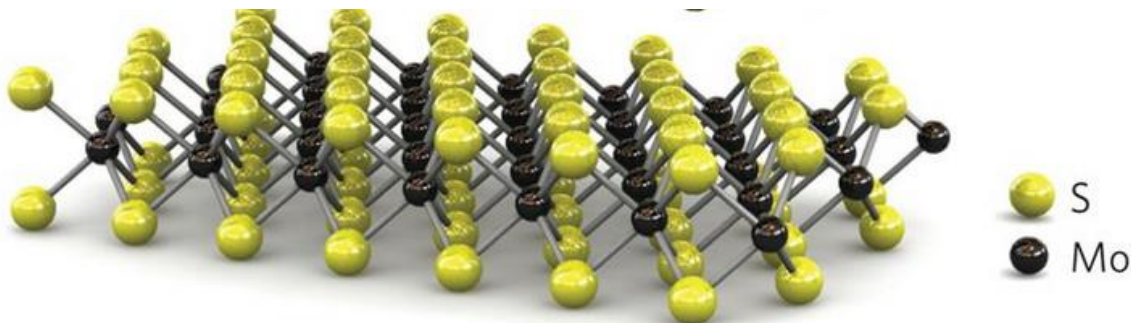


Figura 9. Estructura tridimensional del MoS₂.³⁴

Durante el crecimiento de la industria de los combustibles fósiles, se han estudiado diferentes materiales especialmente dedicados a la remoción de azufre en los hidrocarburos. Este enfoque generó numerosas publicaciones a principios de la década de 1930, donde se

encontró que particularmente los sulfuros de cobalto y de molibdeno presentaban una buena actividad catalítica en la remoción del azufre en una mezcla de tiofeno y benceno.³⁵

A pesar de que estos catalizadores mostraban ser eficientes en HDS, se había encontrado una relación entre el método de síntesis y cómo éste afectaba las propiedades microscópicas del material, tales como su estructura cristalina, área superficial específica y actividad catalítica, principalmente. Esto fomentó el desarrollo de nuevas técnicas de síntesis para mejorar estas propiedades y poder manipularlas mediante dichas rutas.

Ya que la actividad catalítica de los sistemas heterogéneos se relaciona con la cantidad de sitios activos presentes en la superficie catalítica, se busca producir catalizadores que posean una elevada área superficial específica para incrementar las probabilidades de que se presenten dichos sitios activos, sin embargo, se han realizado diferentes estudios donde se concluyó que no existe una correlación directa entre la actividad catalítica y el área superficial de los materiales en la reacción de HDS.³⁶

Los resultados obtenidos por el grupo de Chianelli y colaboradores, se han dirigido a la comprensión detallada de los sitios activos, de su química y su comportamiento al modificar los métodos de síntesis.

Se ha propuesto un modelo llamado el modelo “rim-edge” que describe la relación entre la selectividad y la microestructura del material en la reacción de HDS del DBT. Se le conoce como “rim” o canto, al borde adjunto directamente sobre el plano basal superior e inferior, y “edge” a los bordes contiguos situados entre los cantos de los planos basales. En la siguiente figura se ilustran dichas secciones.

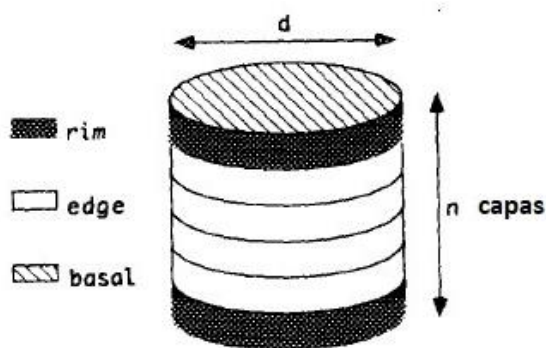


Figura 10. Componentes de la partícula catalítica de MoS₂ según el modelo rim-edge.¹⁸

Este modelo explica la selectividad de la hidrodesulfuración de moléculas grandes como el DBT, pero no la de moléculas más sencillas, debido a que las moléculas más grandes presentan impedimento estérico, además de la presencia de vacancias de un solo átomo en los bordes exteriores, lo cual favorece la HDS, mientras que múltiples vacancias en el centro de los bordes (edge) favorecen la hidrogenación. Por lo tanto, cuando disminuye el grado de apilamiento se encuentran más sitios activos.¹⁸

Desde el siglo pasado se han publicado numerosos artículos sobre el molibdeno donde la fase que presenta actividad catalítica corresponde al sulfuro de molibdeno hexagonal denotada como 2H-MoS₂, que es la fase que se encuentra en forma natural. Se ha sintetizado una fase romboédrica (3R-MoS₂) que no presenta actividad catalítica.³³

2.9 Catalizadores promovidos con metales de transición

A nivel industrial, los catalizadores son modificados para mejorar su desempeño. Una de estas modificaciones en hidrotratamiento consiste en agregar un metal de transición que cumpla con esta función; a estos se les conoce como promotores.

Los promotores son sustancias que incrementan la velocidad de reacción por sitio activo, o bien, mejoran la selectividad del catalizador minimizando o envenenando los sitios activos que catalizan reacciones laterales.²⁰

Históricamente, se descubrió la actividad promotora del cobalto en 1933 por el grupo de catálisis de la Universidad de Princeton. Posteriormente se realizaron estudios sobre el efecto del Níquel en catalizadores de Tungsteno y Molibdeno para la reacción de HDS. Entre estas combinaciones resulta mejor las combinaciones Ni-W y Co-Mo para HDS.³²

Estos catalizadores son sintetizados generalmente a partir de los óxidos de Mo o W, con el correspondiente óxido de Ni o Co, para posteriormente ser sulfurados en conjunto.

Fuentes et. Al ha reportado un método de síntesis conocido como impregnación de tiosales, la cual consiste en agregar el metal promotor mediante una sal soluble como el Ni(NO₃)₂ o el Co(NO₃)₂, en una mezcla poco soluble de tiosal de amonio en acetona; esta solución se deja en agitación hasta que se evapore el solvente. El sólido obtenido se descompone térmicamente en una etapa posterior.³⁷

Se sabe que el cobalto es un promotor del sulfuro de molibdeno, cuando se presenta en una relación atómica de Co/(Co+Mo) menor a 0.3.³⁸

R.R. Chianelli asocia el efecto del promotor sobre el catalizador a una interacción de carácter electrónico sobre los orbitales de los metales de transición.³²

Se han propuesto múltiples modelos para explicar el efecto del promotor sobre la fase activa, de los cuales 4 han sido estudiados con mayor detalle.

- Modelo de intercalación:

Este modelo fue presentado por Voorhoeve et al.; establece que los átomos de promotor (Co, Ni) se coordinan entre cada capa de azufre del MoS₂ (o WS₂) mediante fuerzas de van de Waals, sin embargo, este modelo presenta complicaciones de carácter termodinámico.³⁹

- Sinergia por contacto:

Este modelo propuesto por Delmon et al. establece que, para un sistema bifásico, la presencia del promotor induce un sinergismo a consecuencia del contacto entre las partículas del sulfuro del metal del grupo VIII con los cristales de sulfuro del grupo VI. Por sinergismo se refiere a una actividad catalítica superior del sistema bifásico, frente a la suma de las actividades catalíticas de cada componente individual.⁴⁰

- Incorporación de Co en el sulfuro de molibdeno:

El cobalto se agrega a la estructura del MoS₂, confiriéndole mayor estabilidad estructural bajo cierto rango de relación atómica. El cobalto se une directamente a los átomos de cada capa (no entre ellas) formando vacancias de azufre.⁴¹

- Formación de una fase mixta de Promotor-Elemento activo-S:
Propuesto por Topsøe et al., menciona la formación de una fase mixta donde el promotor se encuentra en los bordes interiores de los microcristales formando una estructura tipo pirámide tetragonal.⁴

Se conoce como rango sinérgico cuando la relación atómica de un promotor metálico ($r = \frac{M}{M+Mo}$), se encuentra entre $r = 0.2-0.4$, que es la región donde se presenta mayor efecto promotor por un metal del grupo VIII.⁴²

A diferencia de los catalizadores MoS_2 and WS_2 , que han sido ampliamente estudiados, el FeS_2 , lo ha sido menos, tanto sin soporte como con soporte, presentando una baja actividad catalítica en la reacción de HDS del DBT.^{30, 43}

Las primeras investigaciones en donde se estudió un catalizador del hierro con otro metal, fue en el sistema catalítico no soportado Fe-Mo como sulfuro, en donde se usaron como precursores compuestos tipo tiomolibdato de etilendiamina con hierro, partiendo de tiomolibdato de amonio y una mezcla de cloruro férrico con etilendiamina, teniendo como modelo de reacción la HDS del DBT, así como la de HDN.⁴⁴

En estos trabajos se encontró que dicho catalizador presentaba una mayor actividad en la reacción de hidrodesnitrogenación (HDN).⁴⁵

El grupo de M.A. Luis et al. estudiaron una serie de catalizadores promovidos con Hierro utilizando nitrato de Hierro mezclado con tiomolibdato de amonio en sulfuro de amonio como disolvente. Se encontró que para la reacción de HDS del DBT había una mayor actividad catalítica cuando la relación atómica de $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mo})$ es de 0.52.⁴⁶

Grange P. et al reportaron datos donde una relación de Fe-Mo de 0.25 mejoraba la actividad catalítica para la HDS del tiofeno a 400°C .⁴⁰

En estudios posteriores, A. Olivas et al estudiaron la influencia de los promotores Co, Ni y Fe en el MoS_2 usando como modelo de hidrotratamiento, la reacción de furfurilamina (FA) y del dibenzotiofeno donde la actividad catalítica fue medida en la conversión del DBT, usando un microreactor de flujo continuo en fase gaseosa.⁴⁷

2.10 Síntesis de sulfuros de metales de transición

Se han desarrollado múltiples métodos de síntesis de sulfuros de metales de transición, los cuales buscan obtener propiedades características en el material final, siendo de interés particular obtener materiales con una elevada área superficial específica, así como obtener una fase cristalina determinada. A continuación, se muestran algunos de los más conocidos:

2.10.1 Síntesis en estado sólido

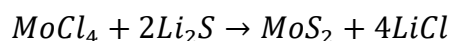
Este método permite obtener la fase hexagonal de sulfuro de molibdeno (2H-MoS_2) que es la fase que tiene actividad catalítica. El método consiste en colocar los materiales en

estado sólido en polvo dentro de un ampula de sílica que es sellada al vacío. La ampula es calentada a 500°C por 24 h y después a 1000°C por 192 h, dejando enfriar a una velocidad de 30°C/h.³³

2.10.2 Precipitación homogénea de sulfuros (HSP)

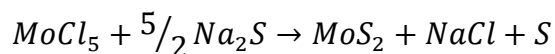
A diferencia de la mayoría de los métodos de síntesis, éste tiene la ventaja de realizarse a temperaturas relativamente bajas. Consiste en preparar una solución no acuosa de una sal soluble del metal de transición mezclándose con una fuente de ion sulfuro, tal como el sulfuro de sodio, litio o amonio (Na_2S , Li_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, respectivamente). Este método puede realizarse en solución acuosa o no acuosa, sin embargo los métodos que utilizan agua tienden a formar óxidos, hidróxidos y sulfuros parcialmente oxidados de los metales en solución.⁴⁸

Para el sulfuro de molibdeno, de acuerdo a un método reportado en solución no acuosa, se utiliza cloruro de molibdeno (MoCl_4) disuelto en tetrahidrofurano (THF) agregando sulfuro de litio (Li_2S) obteniendo el sulfuro de molibdeno de color oscuro precipitado en la solución.⁴⁹ La reacción global es:



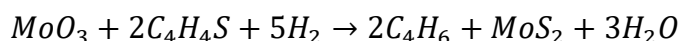
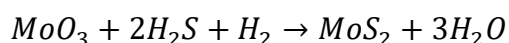
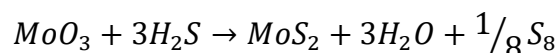
2.10.3 Síntesis por combustión (metátesis en estado sólido)

También conocida como síntesis de autopropagación de alta temperatura, es un método de síntesis en estado sólido en el cual dos precursores adecuados se mezclan para que reaccionen de forma exotérmica al proporcionarles una fuente de ignición mediante calor o una descarga eléctrica. El calor desprendido de la reacción y la estabilidad del producto generado sirven para autoalimentar la reacción hacia la formación del producto alcanzando temperaturas superiores a los 1000°C en cuestión de segundos. Para la síntesis de MoS_2 se ha reportado el siguiente sistema en trabajos anteriores⁵⁰:



2.10.4 Síntesis a partir de óxidos

Es uno de los métodos más comunes utilizados en primeras investigaciones del sulfuro de molibdeno. Partiendo del óxido de molibdeno, se hace reaccionar con sulfuro de hidrógeno a temperaturas moderadas. Puede utilizarse únicamente H₂S o bien, una mezcla de hidrogeno-sulfuro de hidrógeno (H₂-H₂S) la cual se utiliza con mayor frecuencia para activar el catalizador para hidrotratamiento⁵¹; también se ha utilizado directamente una molécula orgánica que contiene azufre, como el tiofeno, e hidrógeno⁴⁰. Las reacciones que siguen este mecanismo son las siguientes para cada caso:



Sin embargo, para este método de síntesis controlar las propiedades estructurales del material es difícil.

2.10.5 Síntesis hidrotermal

Este método es ampliamente investigado en el desarrollo de nanomateriales con estructuras de nanocapas y nanotubos. Consiste en colocar los reactivos dentro de un reactor también conocido como autoclave, donde se encuentran en una fase acuosa en el método hidrotermal, o bien, en una fase distinta al agua cuando es un método solvotermal. El reactor es sometido a calentamiento, incrementando la presión y temperatura en el interior que permiten la formación del producto.

Para el sulfuro de molibdeno, se ha reportado un método de síntesis en el cual es posible obtener nanotubos de MoS₂ a partir de óxido de molibdeno y sulfuro de sodio en medio acidificado con HCl 0.4 M a 260°C⁵². La reacción global es la siguiente:

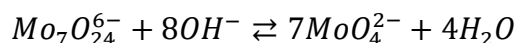


2.10.6 Descomposición de tiosales

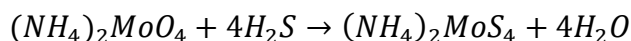
Este método de síntesis ha sido investigado ampliamente como método para sintetizar catalizadores soportados y no soportados. Estos materiales han demostrado tener una elevada actividad catalítica en la hidrodesulfuración del DBT.

Esta ruta de síntesis parte de tiosales de Molibdeno o Tungsteno, las cuales son preparadas de acuerdo al método reportado por Kruss⁵³ y Corleis⁵⁴ respectivamente, que para el molibdeno parte del heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que se disuelve en una solución alcalina de hidróxido de amonio. A esta solución se le burbujea sulfuro de hidrógeno por 3 horas, formando un precipitado de color rojizo en el fondo del recipiente, que corresponde a los cristales del tiomolibdato de amonio.

El ion heptamolibdato en medio básico se hidroliza de acuerdo a la siguiente ecuación⁵⁵:

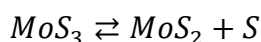
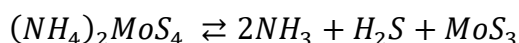


El molibdato de amonio reacciona con el sulfuro de hidrógeno:



El precursor de tiomolibdato de amonio se descompone térmicamente para producir sulfuro de molibdeno⁵⁶; dicho proceso puede realizarse in-situ o ex-situ.

Mediante la ruta ex-situ se coloca el precursor en un horno en atmósfera inerte de nitrógeno o helio, o bien, una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, en un incremento controlado de temperatura. Mediante este método se ha encontrado que el tiomolibdato de amonio se descompone en dos etapas, donde la primera forma un trisulfuro (MoS_3) cuando el calentamiento ocurre entre los 280°C y los 335°C, mientras en la segunda se pierde un átomo de azufre por molécula resultando en el disulfuro (MoS_2) cuando la temperatura alcanza los 350°C⁵⁷:



La descomposición térmica in situ se desarrolló utilizando tiosales de molibdeno que producen la fase activa del catalizador en las condiciones de hidrodesulfuración. Este método consiste en mezclar el precursor en una solución orgánica de un compuesto orgánico azufrado en un disolvente orgánico, dicha mezcla se presuriza con hidrógeno en un reactor a 350°C durante 5 horas⁵⁸.

2.11 La influencia del carbón en los catalizadores, tipo $\text{MoS}_{(2-x)}\text{C}_{(x)}$

Cuando las tiosales se descomponen in situ en un medio orgánico, parte del carbón reacciona y se incorpora a la fase estable del catalizador MoS_2 . Se encontró que el carbón

denominado “carbón estructural”, reemplaza los átomos de azufre que se encuentran en el borde formando el sistema conocido como tipo $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_x$ ⁵⁹, éste se encontró también en el sistema $\text{RuS}_{2-x}\text{C}_x$ ⁶⁰. Un aspecto sobresaliente es que el exceso de azufre en el molibdeno y sulfuros de rutenio al comienzo de la reacción llevó a establecer una fase estable en el sulfuro de molibdeno, en estos sistemas.⁶¹ Asimismo, se ha encontrado que un aumento en el área del borde del sulfuro de molibdeno⁶² y además que esta área y el contenido de carbón contribuyen a aumentar la actividad catalítica⁶³. En consecuencia, se buscó un camino alternativo para aumentar la actividad catalítica, esto se exploró utilizando precursores que contenga carbón y azufre. Por esta razón, los precursores denominados tiometalatos, tiomolibdato de amonio (ATM), $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, y tiotungstato de amonio (ATT), $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ sintetizados originalmente a finales del siglo⁵³⁻⁵⁴ han sido estudiados por distintos grupos de investigación agregando carbono a este precursor⁶⁴

Los tiometalatos de tetraalquilamonio, una variante de los tiometalatos de amonio, han sido inicialmente sintetizados por la reacción de metátesis entre el tetratiomolibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (ATM) con cloruros de tetraalquilamonio⁶⁵ o hidróxidos de tetraalquilamonio usando acetonitrilo como disolvente^{64a}.

Un notable avance en esta síntesis, fue realizada por Alonso et al quien sintetizó estos precursores $(\text{NR}_4)_2\text{MS}_4$, donde $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{o } \text{C}_4\text{H}_9$ (butil) y $\text{M} = \text{Mo o W}$ a partir del tetratiomolibdato de amonio y el bromuro de tetraalquilamonio en medio acuoso, produciendo precursores para los catalizadores MoS_2 y WS_2 ⁶⁶

Romero-Rivera et al. ha realizado diversas investigaciones utilizando tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio, donde solo una de las cadenas alquilo tiene una cantidad de carbonos variable ($\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$), la cual modifica el área superficial y el contenido de carbono estructural en la fase estable del catalizador.⁶⁷

Estos catalizadores han sido estudiados considerando el método de síntesis (in-situ vs ex-situ)⁶⁶, el efecto del promotor⁶⁸, así, como la influencia de la atmósfera en la descomposición del precursor, como sería el caso en la formación del sulfuro de tungsteno¹⁷.

Capítulo 3. Hipótesis.

Hipótesis

Dada la revisión bibliográfica en donde se establece que promotores, como son preferencialmente el cobalto y el níquel, han contribuido a modificar las propiedades fisicoquímicas, se considera que el hierro, puede también participar en la modificación de propiedades fisicoquímicas del sulfuro de molibdeno, tipo MoS_2 y $\text{MoS}_{(2-x)}\text{C}_x$.

3.1 Objetivo de la investigación

En este trabajo se estudia una serie de cuatro catalizadores sin soporte, obtenidos por el método *in-situ*, de la descomposición de los precursores tiomolibdato de amonio (ATM) y del precursor bimetálico con una relación atómica de $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mo})=0.5$; los catalizadores son denominados Mo-1 y Mo-2 respectivamente. Asimismo, los catalizadores de los precursores: tetratiomolibdato de hexiltrimetilamonio (HTATM) y del mismo con hierro (Fe-HTATM), son denotados como catalizadores Mo-3 and Mo-4 respectivamente, usando como modelo de prueba catalítica, la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. Este estudio se lleva a cabo en un reactor Batch.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar tetratiomolibdato de amonio, precursor de la serie de catalizadores en esta investigación.
- Estudiar el efecto del hierro en el catalizador, obtenido de la descomposición del precursor tetratiomolibdato de amonio con hierro.
- Estudiar el efecto de la cadena alquílica en el catalizador, $\text{MoS}_{(2-x)}\text{C}_x$, obtenido a partir del precursor tiomolibdato de hexiltrimetilamonio.
- Determinar el efecto del hierro en el sistema constituido por $\text{MoS}_{(2-x)}\text{C}_x$
- A fin de determinar la formación de las fases, así como propiedades texturales, los catalizadores son caracterizados por: difracción de rayos X, fisisorción y microscopia de barrido.
- Determinar actividad catalítica de estos catalizadores, mediante la obtención de la constante específica de velocidad de reacción para cada catalizador.

Capítulo 4. Desarrollo experimental

Se sintetizó una serie de cuatro catalizadores de sulfuro de molibdeno (MoS_2) no soportados a partir de precursores de tetratiomolibdato de amonio (ATM) por el método de descomposición térmica in situ. Los catalizadores, así como los precursores fueron denotados con la clave Mo-1, 2, 3 y 4 de acuerdo a la composición que se describe en la tabla III.

Se estableció dicha composición para evaluar los efectos del hierro, el contenido de carbono en el precursor y la combinación de ambos en el desempeño del catalizador.

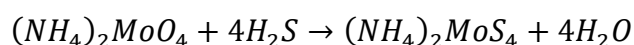
Dos de los catalizadores son bimetalicos utilizando Hierro como promotor en una relación atómica Fe-Mo de 0.5 (Mo-2 y Mo-4), así como dos catalizadores provenientes de una tiosal que contiene una cadena alquílica que aporta carbono al catalizador final (Mo-3 y Mo-4).

Tabla III. Resumen de reactivos utilizados en la síntesis de los precursores			
Precursor	Sustrato	Promotor $\frac{Fe}{Fe+Mo}$	Sal de amonio
Mo-1	$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (ATM)	--	--
Mo-2	$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (ATM)	r = 0.5	--
Mo-3	$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (ATM)	--	$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NBr}$ (HexTABr)
Mo-4	$(\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N})_2\text{MoS}_4$ (HexTATM)	r = 0.5	$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NBr}$ (HexTABr)

4.1 Síntesis de tiosal de tetratiomolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

Se pesan 15 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado, $(\text{H}_24\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, 99% pureza, Sigma-Aldrich) y se disuelven en 45 mL de agua destilada mediante agitación hasta homogenizar por completo la solución. Posteriormente se agregan 150 mL de hidróxido de amonio y se homogeniza la disolución. Esta es sometida a burbujeo constante de H_2S y agitación por 3 horas a temperatura ambiente. Se utilizó un sistema como el de la Figura 11.

La reacción llevada a cabo se describe a continuación



El producto se cristaliza en baño de hielo, se filtra al vacío y se lava con pequeñas cantidades de alcohol isopropílico. El producto se almacena en atmósfera de N_2 hasta su posterior descomposición térmica.

Se obtiene un producto de aspecto rojizo tornasol, donde el tamaño de los cristales varía según la velocidad de agitación y tiempo de crecimiento del cristal a baja temperatura (Figura 12). Esta reacción tiene un rendimiento superior al 90%.



Figura 11. Sistema empleado en la síntesis de ATM.



Figura 12. Precursor ATM filtrado y lavado.

4.2 Síntesis del precursor Fe:Mo por el método de impregnación mediante

Fe(NO₃)₃ como promotor

Para el precursor Mo-2 se parte del tiomolibdato de amonio fresco, (NH₄)₂MoS₄. Para obtener 1 g de catalizador MoS₂ se toman 1.6260 g de tiosal, 2.5720 g de nitrato férrico nonahidratado [Fe(NO₃)₃ • 9H₂O, 98% pureza, Sigma-Aldrich) y se colocan en 40 mL de acetona, la mezcla se homogeniza y se deja en agitación por 3 horas a 60°C en baño maría evitando proyecciones del producto (Figura 13). Durante la reacción es necesario agregar acetona conforme se vaya evaporando del medio. Se deja evaporar el disolvente y se recupera el sólido de aspecto café oscuro (Figura 14). Se almacena en atmosfera de nitrógeno hasta su carga al reactor.



Figura 13. Impregnación de ATM con promotor de Fe.

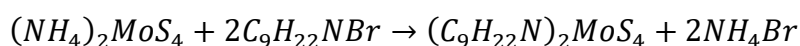


Figura 14. Precursor de Fe-ATM seco.

4.3 Síntesis de tetratiomolibdato de hexiltrimetilamonio.

El precursor Mo-3 se sintetiza a partir del tiomolibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, mediante una reacción de metátesis con una sal cuaternaria de amonio. Se pesan 1.5 g de tiomolibdato de amonio previamente sintetizado, se disuelven en 40 mL de agua hasta homogenizar. A la disolución se le agregan 2.6375 g de bromuro de hexiltrimetilamonio, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, 98% pureza, Sigma-Aldrich), y se deja en agitación a temperatura ambiente por 3 horas (Figura 15).

La reacción estequiométrica se muestra a continuación:



El producto se enfría en baño de hielo y el sólido sedimentado se recupera en papel filtro de 1 μm de poro mediante filtración al vacío (Figura 16). El producto se seca y almacena en atmósfera de nitrógeno hasta su descomposición térmica.



Figura 15. Síntesis de precursor HTATM.



Figura 16. Precursor seco recuperado por filtración.

4.4 Síntesis del tetratimolibdato de hexiltrimetilamonio con impregnación de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Para preparar el precursor Mo-4 se utiliza el producto previamente sintetizado Mo-3. Se toman 1.5 g de tiomolibdato de hexiltrimetilamonio, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$; 1.2073 g de nitrato Férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98% pureza, Sigma-Aldrich) y se disuelven en 40 mL de acetona homogenizando la mezcla. Se deja en agitación a 60°C por 3 horas, agregando acetona de forma regular para mantener el volumen de 40 mL en el medio hasta que transcurra el tiempo de agitación (Figura 17).

El producto se filtra y seca al vacío, se lava con pequeñas cantidades de alcohol isopropílico y se almacena en atmósfera de Nitrógeno hasta su descomposición térmica. El producto tiene una apariencia de polvo oscuro fino (Figura 18).



Figura 17. Síntesis de precursor Fe-HTATM



Figura 18. Precursor Fe-HTATM recuperado por filtración.

4.5 Síntesis de sulfuro de hierro.

Para determinar la actividad catalítica individual del promotor de hierro, se colocan 1.0308 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en el reactor de igual manera que los precursores anteriores. Se colocan 4.4 g de dibenzotiofeno y 100 mL de decalina y el reactor se carga con hidrogeno a 450 psi de acuerdo al procedimiento previamente descrito. Se deja en operación por 5 horas a 350 °C y se toman muestras durante todo el proceso.

4.6 Síntesis de los catalizadores, descomposición in-situ de precursores

Los catalizadores se sintetizan a partir de los precursores previamente preparados, colocando una cantidad estequiométrica en el reactor de acuerdo con la descomposición de la tiosal en MoS_2 .

Tabla IV. Relación de precursor necesario para la síntesis del catalizador MoS_2		
Precursor	Fórmula	Cantidad para obtener 0.3 g de MoS_2
Mo-1	$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	0.4878 g
Mo-2	$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 \cdot \text{Fe}$	0.5925 g
Mo-3	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$	0.9599 g
Mo-4	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4 \cdot \text{Fe}$	1.0646 g

La cantidad de precursor previamente pesada, se coloca en un reactor de acero inoxidable de alta presión Parr 452HC (Figura 19). Se agregan 4.4 g de dibenzotiofeno ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$, 98% pureza, Sigma-Aldrich) como molécula modelo para la reacción de HDS y se

colocan 100 mL de decalina ($C_{10}H_{18}$, 98% pureza, Sigma-Aldrich) como disolvente. La disolución resultante contiene un 0.8% en peso de azufre.

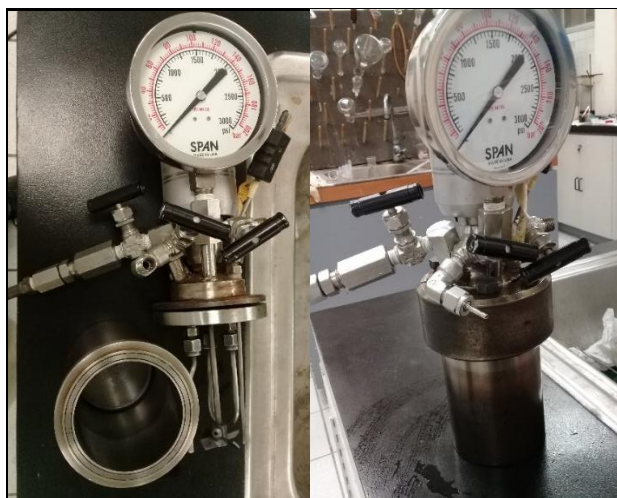


Figura 19. Reactor de alta presión Parr 452HC.

El reactor se cierra y carga con hidrógeno (H_2) a 500 psi, asegurando ausencia de fugas; acto seguido se descarga casi por completo, para posteriormente volver a cargarse con Hidrógeno. Esta operación se repite 4 veces para purgar el aire contenido al interior del reactor. La carga final se realiza ajustando la presión en 450 psi.

El reactor se coloca en la base del dispositivo, se enciende ajustando una velocidad de agitación de 200 rpm y luego se va incrementando la temperatura en intervalos de $50^{\circ}C$ hasta alcanzar una temperatura de $350^{\circ}C$, ajustándose la agitación a 600 rpm. A partir de esta temperatura, comienza a contar el tiempo del proceso el cual se detiene al transcurrir las cinco horas.



Figura 20. Reactor en operación durante medición de actividad catalítica.

De manera simultánea a la descomposición del precursor, se sigue la actividad catalítica a partir del tiempo cero mediante la toma de pequeñas muestras a través de una válvula en el reactor, para su medición en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) Agilent 7890A utilizando una columna HP-5 (5% phenyl Methyl siloxan, 30 m $\times$ 320 μ m $\times$ 0.25 μ m) y el método siguiente

Tabla V. Condiciones del método analítico usado en el cromatógrafo de gases.	
Flujo del gas acarreador	1 mL / min
Volumen de muestra	1 μ L
Split	30:1
Temperatura de entrada	250 $^{\circ}$ C
Horno	T inicial 100 $^{\circ}$ C (0 min); r_1 = 15 $^{\circ}$ C/min hasta 250 $^{\circ}$ C (1 min)
	Temp. max = 325 $^{\circ}$ C
Temperatura del detector	300 $^{\circ}$ C
Flujo H ₂	30 mL/min
Flujo Aire	270 mL/min

Las muestras se toman a partir del tiempo 0 cada 20 minutos durante la primera hora de operación; durante las siguientes 4 horas se toman en intervalos de 30 minutos. El volumen inyectado al equipo es de 1 μ L para todas las muestras.

Los productos de conversión del DBT son analizados de acuerdo con su tiempo de retención previamente obtenido utilizando las condiciones del método descrito anteriormente, así como estándares puros para los compuestos mayoritarios resultantes de las reacciones de HDS e HID.

Tabla VI. Tiempos de retención de compuestos presentes en el sistema	
Compuesto	Tiempo (min)
CHCPM	5.31
DCH	5.55
CHB	5.67
BF	6.11
THDBT	8.87
DBT	9.08

Los datos obtenidos son procesados para determinar el porcentaje de conversión del DBT, la selectividad del catalizador para las reacciones de HID y HDS, así como para obtener la constante de velocidad de la reacción.

La actividad catalítica se expresa en términos de porcentaje de conversión de DBT en función del tiempo de reacción; de estos datos se evalúa la constante de velocidad de reacción. La desviación estándar en estas mediciones fue de un 2.5 %.

La constante específica de velocidad de reacción, k' , se calculó siguiendo un modelo de orden 0.

$$X = k't$$

En donde X es la fracción de DBT a un determinado tiempo (t). Una gráfica de X contra (t), para una reacción de orden 0 corresponde a una función lineal de la forma $y=mx+b$, donde x es (t) y la pendiente m corresponde a la constante específica de velocidad de reacción k' , que para el catalizador se calcula mediante la siguiente expresión:

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

En donde n_{DBT} es la cantidad inicial de DBT en moles y w_{cat} es la masa de catalizador recuperado en gramos.

La reacción de HDS del DBT produce principalmente bifenilo (BF) mediante la ruta de desulfuración directa (DDS) y ciclohexilbenceno, CHB) y tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) por la ruta de hidrogenación (HID); también es posible detectar ciclohexilciclopentilmetano (CHCPM) y dicitclohexil (DCH) por la ruta de (HID). A partir de estos datos es posible determinar la selectividad, considerando los productos directos de la reacción del DBT, mediante la expresión:

$$HID/DDS = \frac{[CHB] + [THDBT]}{[BP]} \quad 69$$

4.7 Tratamiento térmico final

Una vez recuperado el catalizador del reactor por filtración, el catalizador es sometido a un tratamiento térmico con el fin de eliminar remanentes del disolvente y de los productos de la reacción modelo.

Se coloca el catalizador sobre una canoa de porcelana y se introduce en un horno tubular en donde se hace pasar Nitrógeno gas a un flujo de 40 mL/min a presión atmosférica durante 2 horas con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Una vez finalizado el tiempo, se deja enfriar el horno, se extrae la canoa, se pesa el catalizador y se guarda en un frasco de vidrio bajo atmósfera de N₂.

4.8 Caracterización de los catalizadores.

Las imágenes de microscopia, fueron tomadas con un microscopio JEOL, modelo JEM2200FS, el cual permite la adquisición de imágenes en modo de microscopia de barrido.

La medición de las áreas superficiales se realizó mediante un equipo, de la empresa Quantachrome AUTOSORB-1 en donde se usó al N₂ como gas adsorbente.

La adsorción se llevó a cabo a la temperatura de 77 K, en donde el modelo de la isoterma BET, es usada para determinar el área superficial, para este análisis se usó una masa de catalizador de 0.2 – 0.3 g. Las muestras fueron previamente sujetas a un tratamiento térmico a fin de eliminar impureza, esto fue, en flujo de argón a la temperatura de 473 K por 2 h antes

de ser sometidas al proceso de adsorción con N_2 . La distribución del diámetro promedio de los poros y el volumen total, se obtuvo mediante los datos de desorción, usando el método denominado, BJH. La desviación estándar promedio de los valores de las áreas superficiales fue de un 2%.

El estudio de difracción de rayos X, se llevó a cabo con un equipo Philips X'Pert, equipado con un blanco de cobre el cual produce rayos X, con una radiación $Cu\ K\alpha$. Los datos obtenidos son comparados con los obtenidos con una base de datos de referencia, *Powder Diffraction File* (PDF).

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.1 Difracción de rayos X y microscopia de barrido.

En la Fig. 21 se presentan los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores solidos (Mo-1, Mo-2, Mo-3 y Mo-4) obtenidos de la descomposición de los precursores.

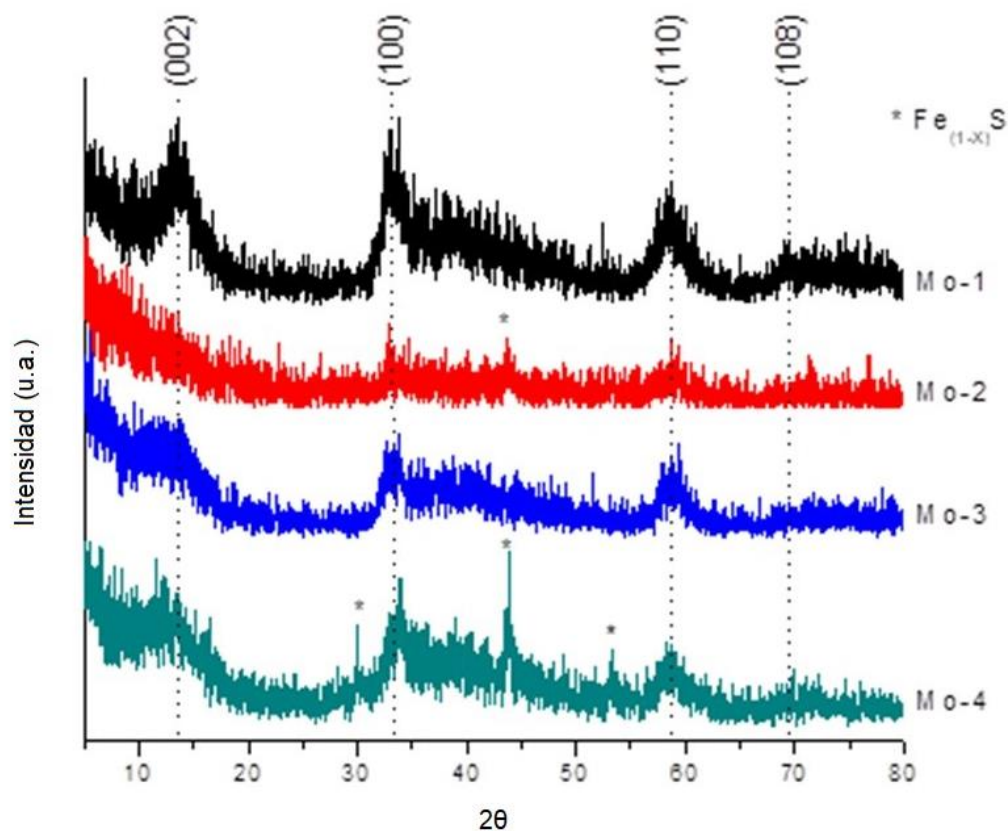


Figura 21. Difractogramas de los catalizadores Mo-1, Mo-2, Mo-3, Mo-4.

La descomposición del precursor ATTM condujo a la formación de la fase 2H-MoS₂ en donde las principales reflexiones se encuentran en $2\theta = 13.7$ (002), 33.07 (100), 37.92 (103), 58.45 (110) y 69.12 (108), las cuales son asociadas con la tarjeta de referencia (JCPDS: 37-1492). Estas reflexiones correspondientes a la fase 2H-MoS₂, también se encuentran en los distintos catalizadores (Mo-2, Mo-3 y Mo-4), por lo que podemos señalar que la fase 2H-MoS₂ pobremente cristalina, es la que se obtiene en la descomposición de este conjunto de precursores, siguiendo el método in-situ, corroborando lo reportado por otros autores⁷⁰.

En esta fase, resalta la reflexión (002), la cual se relaciona con el apilamiento de los planos (002) en la dirección “c”. El ancho de los picos sugiere que estos materiales están compuestos de cristales muy pequeños o de material amorfo.

Este comportamiento de exfoliación, se tiene también en el catalizador Mo-2, en donde no hay carbón, por lo que se presupone que el hierro induce la formación de microcristalitos, generando un aumento en el área superficial. Asimismo, puede detectarse la presencia de las reflexiones (205), (2010), (200) y (220) correspondientes a la fase $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$; hecho que sugiere una notable sulfuración en la descomposición de los precursores Fe-Mo por el método in-situ; a diferencia de otros métodos de síntesis en donde es posible encontrar más de una fase⁴⁷.

5.2 Microscopía electrónica de barrido

En la Fig. 22 se presentan las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la serie de catalizadores. En el caso del catalizador Mo-1 puede observarse que forma cristales de hasta 50 μm alargados en forma irregular, semejantes a los reportados por otros grupos de investigación, en este tipo de catalizadores⁷¹

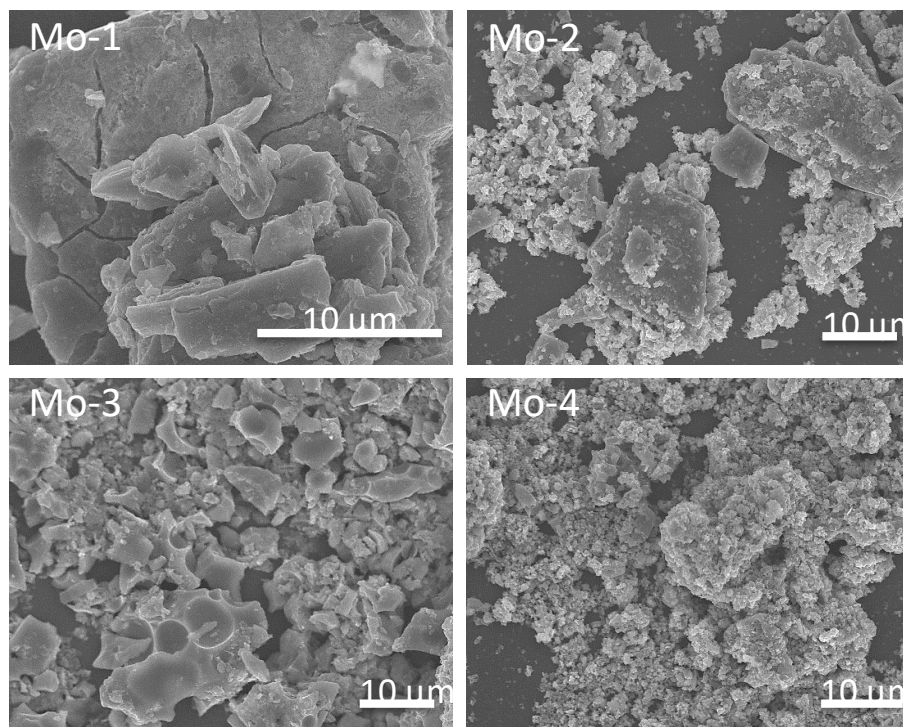


Figura 22. Imágenes de microscopía de barrido de los catalizadores.

En el caso del catalizador Mo-2 puede observarse la presencia de partículas irregulares, más pequeñas que en el caso de el catalizador Mo-1, este cambio de morfología puede deberse a la presencia del hierro en su fase de sulfuro de hierro.

El efecto del carbono en la morfología del catalizador Mo-3, puede observarse en la formación de partículas pequeñas (10 μm) de forma irregular, algunas de ellas con grietas y con cavidades en su superficie, con apariencia de un queso suizo, esta apariencia fue encontrada en precursores con cadena alquílica larga. Esta morfología se produce posiblemente por la vaporización de los grupos alquil, durante la descomposición del precursor el cual se encuentra bajo presión del hidrogeno y a alta temperatura⁶⁸.

Finalmente, en el catalizador Mo-4 presenta partículas con un tamaño menor a 10 μm que forman aglomerados irregulares. las partículas con habito hexagonal son más pequeñas, por lo que podemos sugerir que el hierro induce la formación de partículas más pequeñas, situación observada en el catalizador Mo-2.

5.3 Fisisorción.

En la Figura 23 se presentan las gráficas correspondientes al estudio de fisisorción, en estas se ha graficado el volumen adsorbido con respecto a la presión relativa del nitrógeno,

$$\frac{P}{P_0}.$$

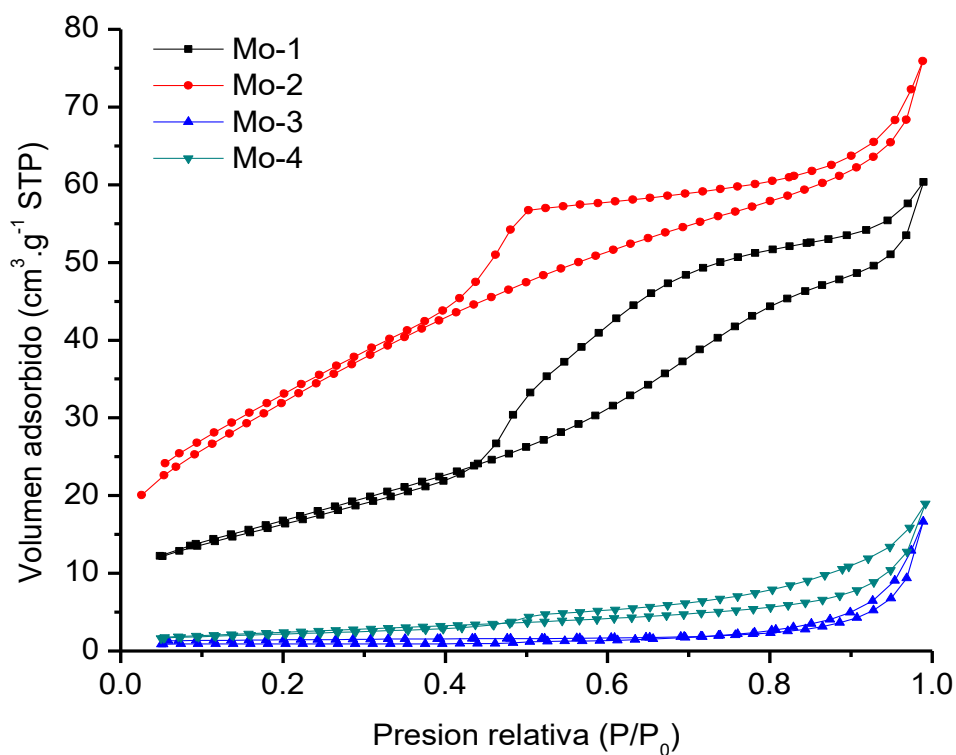


Figura 23. Curvas de fisisorción de los catalizadores.

Asimismo, se presenta la Figura 24, en donde se traza el diámetro del poro con respecto a una función de distribución. Estos resultados de fisisorción, juntos, con los de microscopia electrónica de barrido son mostrados en la tabla I.

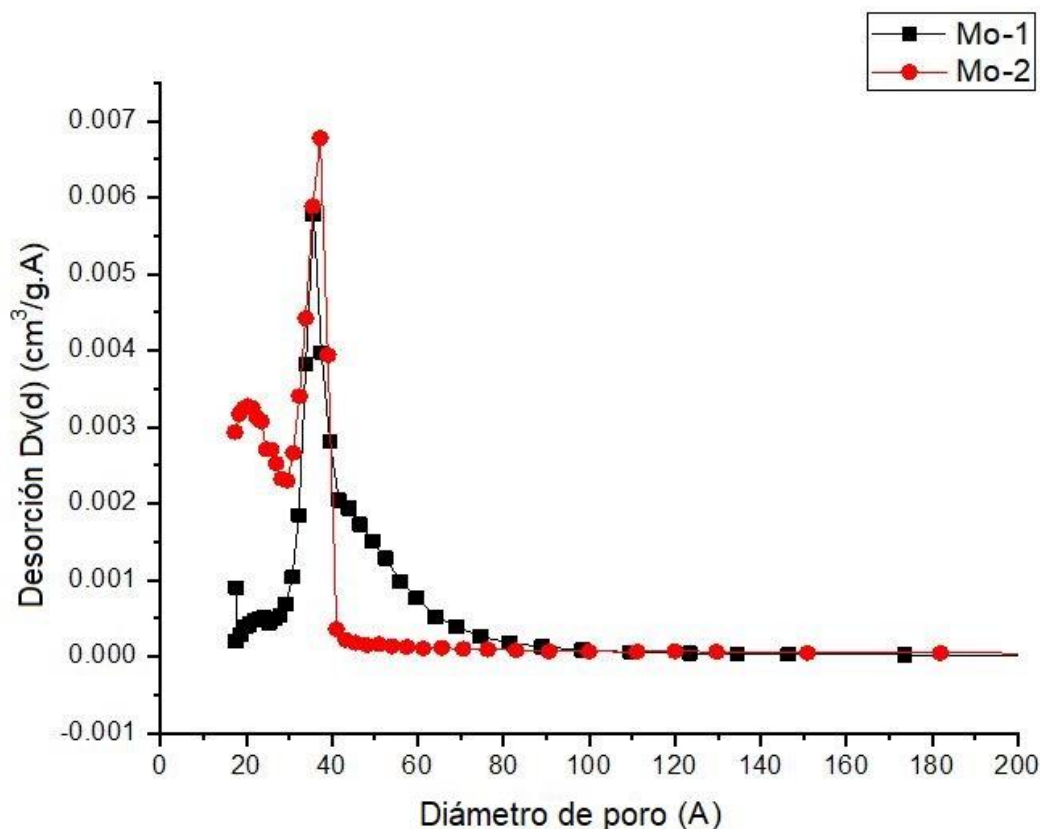


Figura 24. Grafica del diámetro promedio de poros de Mo-1 y Mo-2.

A fin de determinar la influencia de la cadena alquílica (en el tetratimolibdato de hexiltrimetilamonio, HexTAT), y del promotor, en las propiedades texturales, se determinó el área superficial), el volumen total de poro, mostrados en la tabla VII; así, como la distribución del diámetro de los poros. El catalizador Mo-1 del precursor (ATM) muestra un área de $62.24 \text{ m}^2/\text{g}$ con un volumen total de poro de $0.094 \text{ cm}^3/\text{g}$, valores que concuerdan con el de otros autores⁷².

Este valor de área se modifica sustancialmente en el catalizador Mo-2 (ATM con el promotor Fe), ya que se presenta un aumento del orden de Mo-2/Mo-1 de 1.96, este hecho sugiere que el promotor hierro tiene el efecto de inducir la formación de microcristales, con un ligero aumento en el volumen total de poro, ($0.117/0.094$) del orden de 1.24; también, puede observarse que las isotermas de fisisorción son del tipo IV, cuya característica es el presentar un ciclo de histéresis, el cual está asociado con la condensación capilar, la cual se

lleva a cabo en los mesoporos, hasta valores altos de ($\frac{p}{p_0}$); en donde en la parte inicial de esta isoterma tipo IV, se atribuye al proceso de adsorción de capa-multicapa. La forma de la curva de histéresis -asociada con la condensación capilar en estructuras mesoporosas- puede tener una variedad de formas. En este caso las curvas de histéresis son del tipo H4, el cual es relacionado con poros estrechos en forma de hendidura⁷³.

A diferencia en el caso de los catalizadores Mo-3 y Mo-4, estos muestran un sistema poroso escasamente desarrollado, con valores de área y volúmenes totales de poro más bajos. Este comportamiento se asocia al de una curva de histéresis tipo H3, el cual se observa en sistemas con agregados constituidos por partículas placas separadas con la presencia de poros con hendiduras⁷⁴.

En este sistema se tiene la contribución de dos especies de carbón: El que proviene de la solución orgánica (decalina), principalmente coque y el de la cadena alquílica. En este caso, el efecto del carbón de la cadena alquílica induce un efecto, en donde posiblemente el carbón amorfo que resulta de la descomposición forma depósitos bloqueando los poros del sulfuro de molibdeno.

En la tabla VII, se presenta un resumen de los resultados de microscopia de barrido y de fisisorción de los catalizadores.

Tabla VII: Resultados de microscopia de barrido y de fisisorción de los catalizadores, preparados por el método, in-situ.					
<i>Catalizador</i>	<i>Relaciones atómicas</i>	S/Mo	C/Mo	Área superficial, m ² /g	Volumen total de poro, cm ³ /g
Mo-1	MoS _{2.18} C _{2.18} MoS _{1.80} C _{1.89}	2.18 1.8	2.18 1.90	62.4	0.094
Mo-2	MoS _{3.5} Fe _{1.56} C _{2.5} MoS ₂ /FeS/C _{2.5}	2	2.5	122.0	0.117
Mo-3	MoS _{2.6} C _{2.93} MoS _{2.27} C _{2.39}	2.27	2.39	4.4	0.025
Mo-4	MoS _{3.5} Fe _{1.22} C _{2.34} MoS _{3.52} Fe _{1.21} C _{2.78} MoS _{2.1} /Fe _{1.6} /C _{2.34}	2.1	2.34	9.03	0.0297

5.4 Actividad catalítica.

Los resultados de actividad catalítica se resumen en la siguiente tabla, donde se comparan las constantes de velocidad, conversión y selectividad para cada catalizador.

Tabla VIII. Actividad catalítica y selectividad en la reacción de HDS de la serie de catalizadores								
Catalizadores	Selectividad (%)					Conversión DBT (%)	HID/DDS	$k (\times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1})$
	CHCPM	DCH	CHB	BF	THDBT			
Mo-1	15	9	23	17	36	51	3.38	17.2
Mo-2	4	2	21	37	36	23	1.53	7.1
Mo-3	14	11	26	18	30	50	3.05	18.9
Mo-4	13	10	35	34	8	79	1.82	31.4

El análisis de los datos cinéticos por el método de integración para los distintos catalizadores condujo a señalar que estos catalizadores siguen un modelo cinético de orden cero, siendo la constante de velocidad para el catalizador, Mo-1, semejante con la reportada por R. Romero-Rivera et al⁶⁷. A fin de determinar el efecto del hierro como promotor, se determinó el cociente de la relación de las constantes específicas de velocidad de reacción Mo-2/Mo-1, siendo este de 0.45; por lo que podemos señalar que el hierro induce una desactivación catalítica; comportamiento semejante al reportado por Olivas et al⁴⁷

Este comportamiento es diferente al mostrado por otros promotores, como, son el cobalto y el níquel, los cuales muestran un efecto de sinergia para reacciones de hidrodesulfuración, en sistemas tipo Co-Mo.⁷⁵

Es interesante notar que el catalizador presenta la mayor área superficial, sin embargo, esta no guarda una relación con la actividad catalítica, hecho detectado en este tipo de compuestos laminares.⁷⁶

El efecto de la cadena alquílica, genera un ligero incremento, de un nueve por ciento, al obtener el cociente de las constantes de velocidad, de los catalizadores Mo-3/Mo-1. Este ligero aumento puede asociarse a una mayor dispersión, producida por el carbón estructural,

que sustituye a los átomos de molibdeno, y posiblemente por la materia orgánica derivada de la descomposición in-situ de los precursores Mo-3 y Mo-4^{59c}

Un notable aumento en la actividad catalítica puede observarse en el catalizador Mo-4 con respecto al Mo-1, ya que la relación HID/DDS es de 1,82; este hecho sugiere la influencia del carbono en dispersar el sulfuro de molibdeno, y luego de la presencia del hierro, generando un efecto de sinergia, con la posibilidad de generar la fase responsable de la actividad catalítica (FeMoS).

De acuerdo a los resultados de selectividad mediante el cociente HID/DDS, se observa que en los catalizadores Mo-1 y Mo-3 una mayor tendencia hacia la hidrogenación, siendo un 77.2% de la actividad catalítica hacia la hidrogenación, mientras que un 22.8% hacia la HDS, para el catalizador Mo-1, mientras que para el Mo-3 las cifras son 75.3% y 24.7% respectivamente. La conversión que ambos catalizadores muestran es de 51% y 50%, por lo que prácticamente la presencia de carbono no afecta la conversión del DBT.

Para el catalizador Mo-2 se muestra un incremento en la selectividad, ya que ésta incrementa hacia la HDS un 16.72% en relación al catalizador Mo-1, pero dicho sistema presentó una conversión baja (23%), hecho debido posiblemente a que solo cierta parte del azufre del DBT se utiliza para sulfurar el promotor de Hierro.

El caso del catalizador Mo-4 es notable, ya que presentó un aumento tanto de selectividad como de su conversión, teniendo un 35.46% de toda la actividad hacia la HDS, por lo que aumenta un 12.66% la selectividad hacia HDS, disminuyendo el consumo de hidrógeno en reacciones de hidrogenación. La conversión de este sistema alcanzó un 79% del DBT.

El desempeño de los catalizadores considerando selectividad y conversión se muestran en la siguiente tabla:

Tabla IX. Comparación de rendimiento de catalizadores Mo-1 y Mo-4								
Cat.	Moles DBT inicial	Conv.	Moles convertidos	Selectividad HDS	Mol BF (10^{-3})	Mol HID (10^{-3})	Actividad de HDS relativa	Consumo de H ₂ (HID) relativo
Mo-1	0.0239	0.51	0.0121	0.228	2.76	9.34	1	1
Mo-2	0.0239	0.23	0.0055	0.395	2.17	3.33	0.79	0.36
Mo-3	0.0239	0.50	0.0120	0.247	2.96	9.04	1.07	0.97
Mo-4	0.0239	0.79	0.0189	0.355	6.70	12.19	2.43	1.30

De acuerdo a los resultados anteriores, se observa que el catalizador Mo-2 presenta un descenso de la conversión a HDS y un menor consumo de hidrógeno en reacciones laterales, por el efecto envenenador del promotor de hierro. Mientras tanto Mo-3 modifica muy poco estas cantidades.

Al comparar Mo-1 y Mo-4 se observa que la conversión vía HDS es 1.43 veces mayor que la del catalizador de referencia. Es posible ver que por su conversión del 0.79 el consumo de H₂ en reacciones de tipo HID es 0.30 veces mayor, sin embargo, dicho aumento del 0.30 es menor que el consumo que tendría el utilizar dos catalizadores Mo-1 separados para obtener el equivalente en HDS que proporciona el catalizador Mo-4.

Durante la medición de actividad catalítica, se observó, en más de una ocasión una tendencia en el gráfico de conversión en función del tiempo, donde se detectó que hay un tiempo constante en el que la selectividad aparentemente incrementa hacia la HDS. Dicho momento puede observarse en la gráfica que se muestra a continuación.

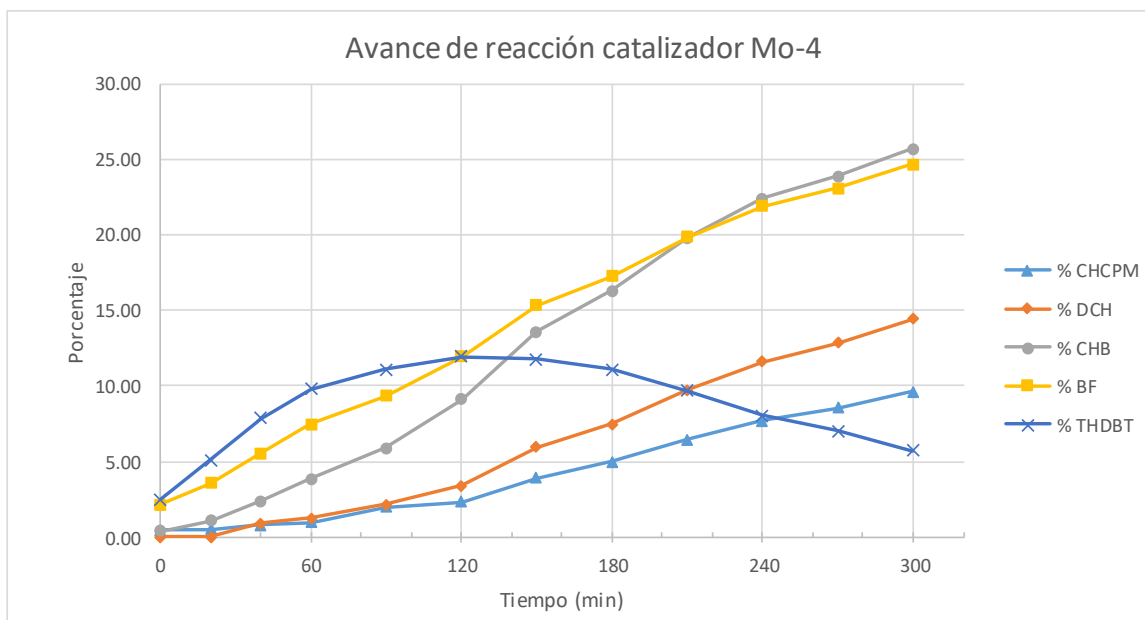


Figura 25. Avance de reacción de la HDS del DBT utilizando Mo-4.

Se observa que a partir del minuto 120 (11% de concentración de THDBT), el porcentaje de THDBT comienza a disminuir, por lo que la hidrogenación directa del DBT pareciera inhibirse o desactivarse. Este hecho podría asociarse a que el precursor de tetratimolibdato de hexiltrimetilamonio impregnado con hierro alcance su fase estable y catalíticamente activa, después de dos horas de descomposición. Dicha transición podría influenciar el rendimiento del catalizador en esa etapa de activación, por lo que un estudio donde se realice la síntesis del catalizador vía ex-situ o analizando por segunda vez la actividad de catalizador recuperado del reactor.

Al evaluar la actividad catalítica del promotor sin la tiosal, se observó una conversión de apenas el 3% por lo que estos datos se descartaron concluyendo que el Hierro por sí mismo no presenta actividad catalítica.

Capítulo 6. Conclusiones

Se logró comparar la actividad catalítica entre la serie de catalizadores obtenidos a partir de la descomposición de tetratimolibdato de amonio sintetizado previamente. Los resultados se resumen a continuación:

- El catalizador Mo-1, formado únicamente por el producto de descomposición del ATM, presentó una constante de velocidad similar a la que se ha reportado en trabajos anteriores, así como una isoterma de adsorción característica del material y una fase cristalina determinada por difracción de rayos X correspondiente al esperado.
- El catalizador Mo-2, preparado para estudiar el efecto del hierro como promotor, mostró un descenso en la actividad catalítica, reduciendo la constante específica de velocidad un 58.7%, hecho que demuestra que el Hierro actúa como veneno para el catalizador, por lo que por sí solo no favorece la reacción de HDS cuando se encuentra en una relación atómica de $\frac{Fe}{Fe+Mo} = 0.5$.

Asimismo, el hierro a nivel estructural incrementó el área superficial en un factor de 1.96, sin embargo, dicho resultado no tiene una correlación directa con la actividad catalítica que mostró, ya que, a pesar de ser el catalizador con mayor área de la serie, presentó la menor actividad, así que este parámetro no es determinante en dicho catalizador.

- Para el catalizador Mo-3, se observó que los resultados de actividad catalítica son similares a los mostrados por Mo-1, donde la conversión permanece constante, la selectividad y la actividad catalítica incrementan un 9% en Mo-3; la conversión permanece prácticamente constante. Esto indica que la cantidad de carbono que agrega la cadena alquílica en el precursor, no modifica de forma considerable el desempeño del catalizador como en otros trabajos cuando se utilizan cadenas con mayor longitud.

A nivel estructural se presentan los mismos planos que en Mo-1, con un descenso en el área superficial de 93% con respecto a Mo-1, hecho posiblemente a causa de un colapso de los poros por el tratamiento térmico.

- En Mo-4 se puede observar que hay un incremento en la actividad catalítica en todos los aspectos, siendo un 1.55 veces mayor la conversión de DBT y la selectividad a HDS en

Mo-4; mientras que la constante específica de velocidad “ k ”, es 1.82 veces superior a la de Mo-1, por lo que se puede asociar un efecto de sinergia entre el Hierro y la fase estable del catalizador con carbono, ya que ambos componentes disminuyeron la actividad en Mo-2 o bien, la mantuvieron relativamente constante en Mo-3.

A nivel estructural, se observan los planos correspondientes al MoS_2 , así como la presencia de la fase $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$.

De la serie de catalizadores, éste es el que presenta mejores características respecto a su selectividad y constante de velocidad específica, lo cual le permite convertir una mayor cantidad de sustrato en un tiempo dado y que los productos de dicha conversión sigan la ruta deseada, es decir, la hidrodesulfuración. Estos factores demuestran el efecto sinérgico que el hierro puede aportar cuando está presente durante la descomposición de una tiosal de alquiltrimetilamonio bajo las condiciones de reacción.

Se concluye que el Hierro puede actuar como promotor en una relación de 0.50 cuando se impregna la tiosal tetratimolibdato de hexiltrimetilamonio, en la síntesis del catalizador de sulfuro de molibdeno.

Esta ruta de síntesis aún puede desarrollarse en búsqueda de diferentes relaciones atómicas de promotor, así, como en el estudio de tiosales de amonio modificadas con cadenas alquílicas de diferente longitud para dilucidar con mayor claridad el efecto que ocasiona que el hierro actúe o no como un promotor.

Capítulo 7. Anexos.

7.1 Anexo I. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica de caracterización utilizada para conocer la estructura atómica de los materiales, descubierta en 1912 por Max von Laue y que se basa en el fenómeno de difracción explicado por W.L. Bragg y W.H. Bragg en 1913.

Los rayos X son producidos en un tubo de rayos X que se encuentra al alto vacío, dentro del cual se encuentra un cátodo de tungsteno el cual al calentarse aplicando una diferencia de potencial entre ambos electrodos, emite electrones. Los electrones impactan en el ánodo de un elemento metálico, el cual puede variar de acuerdo con el metal utilizado. Generalmente se utiliza como ánodo en difracción de rayos X el Molibdeno, el Cobre o el Tungsteno. Cuando los electrones impactan el ánodo pierden energía, la cual se manifiesta como rayos X de diferente longitud de onda dependiendo la cantidad de energía que pierden los electrones. La radiación que se utiliza en difracción de rayos X se encuentra en el rango de los 0.05 y 0.25 nm de longitud de onda.

Los rayos X dependiendo la diferencia de potencial aplicado entre los electrodos producen un espectro continuo, esto debido a que cada electrón pierde diferente cantidad de energía al interactuar con los átomos del ánodo, produciendo un espectro de diferentes longitudes de onda. Para el molibdeno se produce un espectro continuo como el que se ilustra en la figura 26:

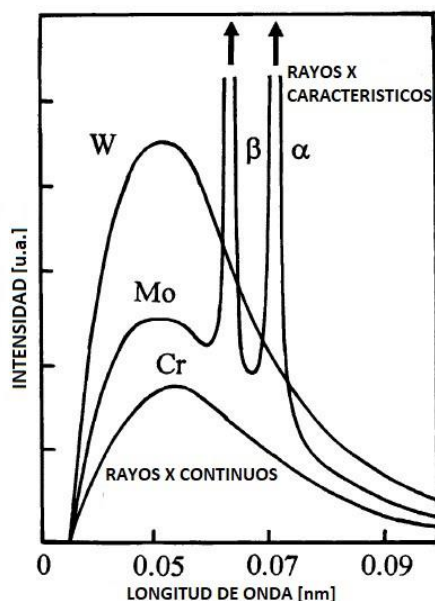


Figura 26. Espectro de rayos X del molibdeno.

Cuando un electrón con suficiente energía expulsa un electrón de una capa interna del átomo, se produce una vacancia en dicho nivel energético y el átomo adquiere un estado excitado. El hueco del electrón expulsado es ocupado por un electrón de una capa exterior, liberando la diferencia de energía entre ambos niveles energéticos en forma de rayos X. Estos rayos X son característicos para cada elemento y tienen un rango de longitud de onda estrecha o puntual en el espectro continuo, llamadas líneas características.⁷⁷

Cada nivel energético se denomina K, L, M, etc. De acuerdo al modelo atómico de Bohr donde K es el orbital interno más próximo al núcleo, L el siguiente más próximo y así sucesivamente. Los rayos X provenientes de un electrón que descendió de la capa L a la capa K, se etiquetan como K_{α} , siendo K el nivel energético en el cual ocurre la vacancia y a donde el electrón desciende; α denota la transición más probable que es donde la diferencia entre niveles energéticos es de 1, β cuando la diferencia es de dos, por ejemplo, cuando un electrón de M ocupa la vacancia en K, la radiación liberada sería K_{β} (Figura 27).

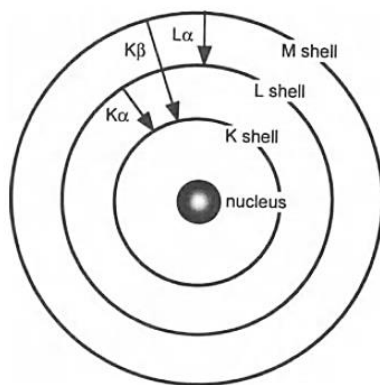


Figura 27. Transiciones electrónicas para los primeros tres niveles energéticos.

Las ondas de rayos X utilizadas normalmente con fines estructurales son las K_{α} y K_{β} . Para el caso del Cobre se denota $\text{Cu } K_{\alpha}$ a la radiación electromagnética que tiene una longitud de onda de 0.15418 nm. Estas longitudes de onda son características para cada elemento.

Una vez generados los rayos X, por su longitud de onda, estos pueden interactuar a escala atómica produciendo el fenómeno de difracción. Es posible obtener patrones regulares de difracción para estructuras cristalinas dado que estas poseen planos cristalinos en los que los átomos se ordenan periódicamente a lo largo de una red tridimensional.

Los rayos X solo se difractan solo en algunos ángulos que dependen de la longitud de onda del haz y de la distancia entre los espacios interplanares del material. Esto se reduce en la ecuación de Bragg⁷⁸:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

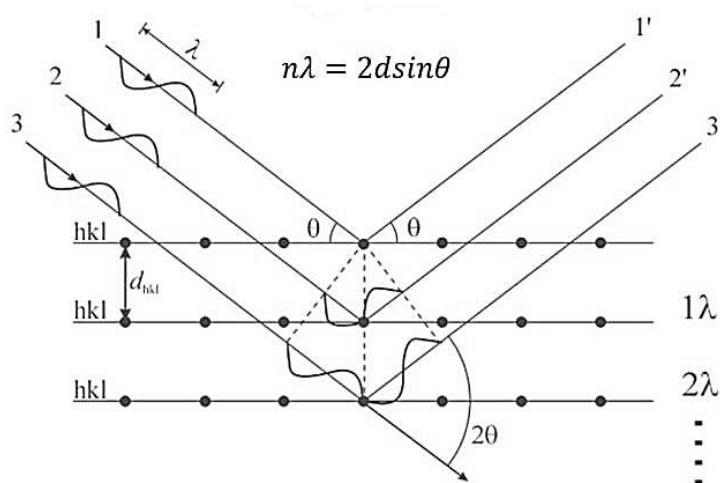


Figura 28. Esquema de difracción de la ley de Bragg.

En un difractograma se obtiene la información de los diferentes ángulos que producen la difracción con los planos cristalinos, por lo que, a partir de estos valores y la longitud de onda conocida, es posible obtener las distancias interplanares y así indexar la familia de planos con sus correspondientes índices de Miller a los que corresponden dichas distancias.

La indexación de patrones de difracción se realiza utilizando las distancias interplanares, ya que los ángulos de difracción son función de la longitud de onda del metal utilizado para generar los rayos X. En cambio, las distancias interplanares para cada material deben ser las mismas independientemente de que longitud de onda se utilice para producir el difractograma.

Los difractogramas de materiales cristalinos presentan bandas estrechas y agudas en ángulos discretos, mientras que los materiales amorfos presentan bandas amplias y difusas con mayor grado de ruido de fondo en ocasiones impidiendo establecer los ángulos de difracción de alguna familia de planos. Hay materiales que tienen cierto grado de cristalinidad y presentan ambas características.

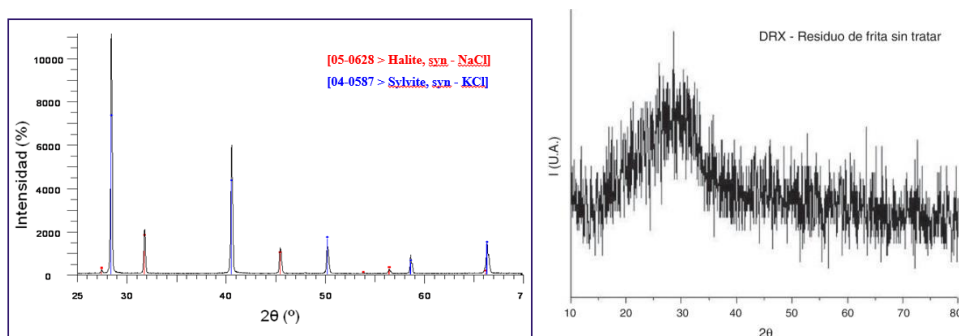


Figura 29. Diferentes difractogramas de rayos X para un material cristalino (izquierda) y uno amorfo (derecha).

7.2 Anexo II. Área superficial y fisisorción

Todos los objetos a escala microscópica presentan imperfecciones, partículas y poros que incrementan el área superficial específica que ocuparían dichos objetos en una figura geométrica ideal. Esta variación es más notable en materiales que se encuentran finamente divididos o que poseen una elevada porosidad.

Para analizar el área superficial de los materiales y la distribución de tamaño de poro, se utiliza el fenómeno de adsorción, el cual ocurre cuando las moléculas de un líquido o un gas interactúan en una superficie uniéndose a ella. Esta unión se conoce como fisisorción cuando el enlace es de tipo físico y es reversible, mientras que la quimisorción corresponde a un tipo de enlace irreversible que modifica la estructura de la superficie y del adsorbato.

Al proceso inverso se le conoce como desorción, que ocurre cuando la cantidad de moléculas adsorbidas disminuye.

La adsorción ocurre en la superficie de los materiales bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, siendo favorecida cuando hay presiones elevadas y bajas temperaturas. La cantidad de gas que se adsorbe al elevar la presión a temperatura constante, se conoce como isoterma de adsorción. Cuando la curva de adsorción es diferente a la curva de desorción se conoce como histéresis.

A principios del siglo XX, I. Langmuir proponía el modelo de monocapa, donde consideraba que las moléculas de determinado adsorbato podían cubrir por completo una superficie con una capa de espesor de una molécula, siendo el área superficial proporcional a la cantidad adsorbida hasta el punto de saturación de dicha superficie.

El modelo de Langmuir fue pionero en la comprensión de la adsorción. Un trabajo que derivó de este concepto fue el de la teoría de Brunauer, Emmet y Teller (modelo BET), el cual parte de que las superficies no son homogéneas y que poseen sitios con diferentes energías potenciales que dan lugar a que estos sean cubiertos primero por una capa de gas; dichos puntos pueden dar lugar a que otras moléculas se adsorban sobre la capa previamente unida, formando una multicapa.

Existen 6 tipos diferentes de isothermas de adsorción, las cuales se muestran a continuación:

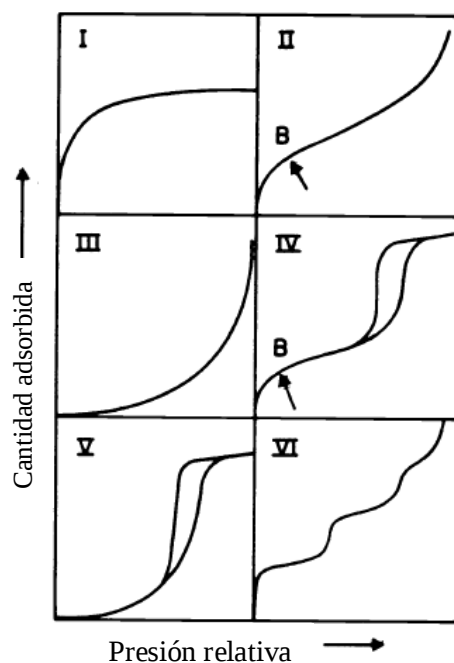


Figura 30. Tipos de isothermas de adsorción Tomado de

La curva tipo 1 representa la isoterma tipo Langmuir donde la cantidad adsorbida se limita a unas cuantas capas. Este tipo de isoterma se observa en todos los fenómenos de quimisorción ya que el enlace es directo entre la superficie y las moléculas únicamente.

Las isoterma tipo II se observa en materiales no porosos o en los cuales el diámetro de poro es mayor a los microporos.

Una isoterma tipo III, se caracteriza en sistemas donde la entalpía de adsorción es menor a la entalpía de licuefacción donde, el adsorbato tiene más afinidad por las moléculas adsorbidas que por la superficie.

La isoterma tipo IV presenta una curva de histéresis, característica de los materiales que presentan mesoporos, donde al alcanzar altas presiones relativas se produce una condensación del gas en los poros, que se manifiesta por la curva de histéresis en la desorción. Este comportamiento es frecuente en materiales adsorbentes de uso industrial.

Las isotermas tipo V son poco comunes y se encuentran en pocos materiales, es una variante de la isoterma tipo III.

La isoterma tipo VI es típica de la adsorción en multicapa sobre superficies no porosas, donde cada salto en el gráfico representa la saturación de cada capa con el gas cuya longitud depende de la capacidad de adsorción de la multicapa.

7.3 Anexo III. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Esta herramienta es una técnica analítica que permite obtener imágenes de la microestructura superficial de los materiales en una escala nanométrica.

Un microscopio electrónico de barrido se diferencia de un microscopio óptico en que la imagen obtenida proviene de la información obtenida de los electrones de la muestra, cuya resolución es superior a la obtenida a la longitud de onda de la luz visible. Dado que la imagen proviene de electrones, carecen de color, por lo que se muestran como imágenes en escala de grises, donde las diferentes tonalidades corresponden a fases diferentes o a cavidades de mayor profundidad superficial.

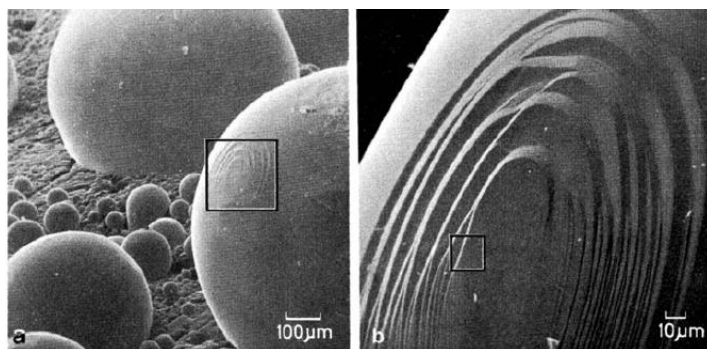


Figura 31. Imagen tomada al microscopio electrónico de barrido. Partículas de plomo.⁷⁹

Este instrumento está formado por un cañón de electrones que funciona mediante un circuito de alto voltaje (1-50 keV), cuyo flujo pasa a través de un complejo de lentes magnéticas que pueden modificar el tamaño del haz, así como enfocar selectivamente el objeto y reducir los defectos ópticos similares al microscopio común, también permiten realizar un barrido del haz sobre una determinada área de la muestra. Cuando el flujo de electrones interactúa con el espécimen a analizar, se producen muchas interacciones electrónicas similares a las producidas por los rayos X.

Los electrones sufren de colisiones elásticas con el núcleo, las cuales sólo modifican la dirección de los mismos sin una pérdida considerable de energía. En las colisiones inelásticas con los electrones de los átomos de la superficie, éstos son expulsados y reemplazados por los del haz incidente con una menor energía. Estos electrones se denominan electrones secundarios. En ocasiones estos electrones se dispersan en direcciones aleatorias tomando direcciones erráticas dando lugar a los conocidos como electrones retrodispersados. Estas variedades de electrones emitidos son los principales utilizados en la formación de imágenes topográficas de la superficie de los materiales con alta nitidez, aumento y resolución.

Estos electrones son detectados mediante diferentes sensores colocados en la cámara de la muestra, donde son transformados en señales que posteriormente se procesan en un equipo.

79

Esta técnica ha incrementado su rango de aplicaciones combinando la información colectada por el resto de señales emitidas por los rayos X y electrones al grado que en la actualidad es posible obtener análisis elementales con este tipo de equipos, así como otros tipos de espectroscopías.

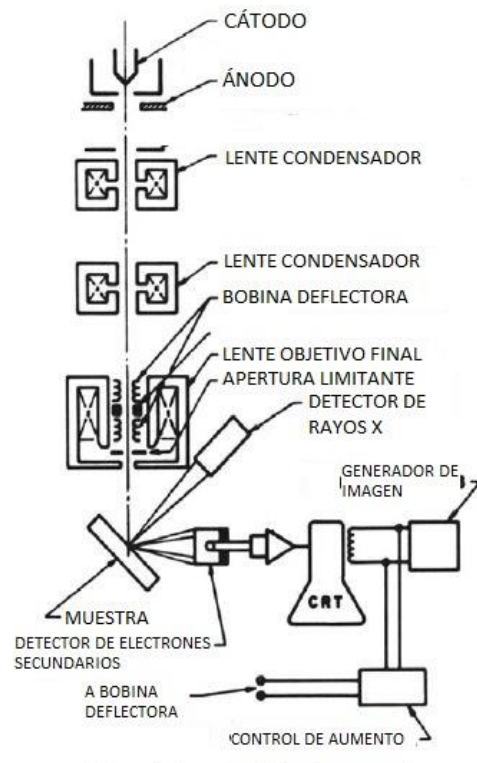


Figura 32. Diagrama simplificado de un microscopio electrónico de barrido comercial.

Sus principales aplicaciones son en el estudio de materiales, ya sea con propiedades mecánicas avanzadas, como las aleaciones, donde se estudian los patrones de propagación de fracturas y defectos; así como en materiales porosos de interés catalítico en la caracterización de la superficie catalíticamente activa.

7.4 Anexo IV. EDX

También conocido como EDS por sus siglas en inglés de Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. Esta técnica de análisis permite estudiar la composición elemental de la superficie de los materiales, así como determinar la proporción de cada elemento. A diferencia de otras técnicas de análisis elemental donde se analiza la muestra completa, ésta es específica para la superficie, por lo que es una herramienta recurrente en el estudio de catalizadores heterogéneos.

Este análisis se lleva a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido al cual se le ha agregado un detector especial para EDX. Cuando el flujo de electrones incide sobre

los átomos de la muestra, éstos se excitan y emiten rayos X característicos de cada elemento químico, los cuales se analizan selectivamente. Se puede realizar este análisis de forma cualitativa determinando sólo la composición química, o bien, cuantitativamente utilizando la intensidad de las señales en cada punto del barrido; mediante este último método es posible determinar la relación atómica entre los elementos, es decir, su fórmula empírica.

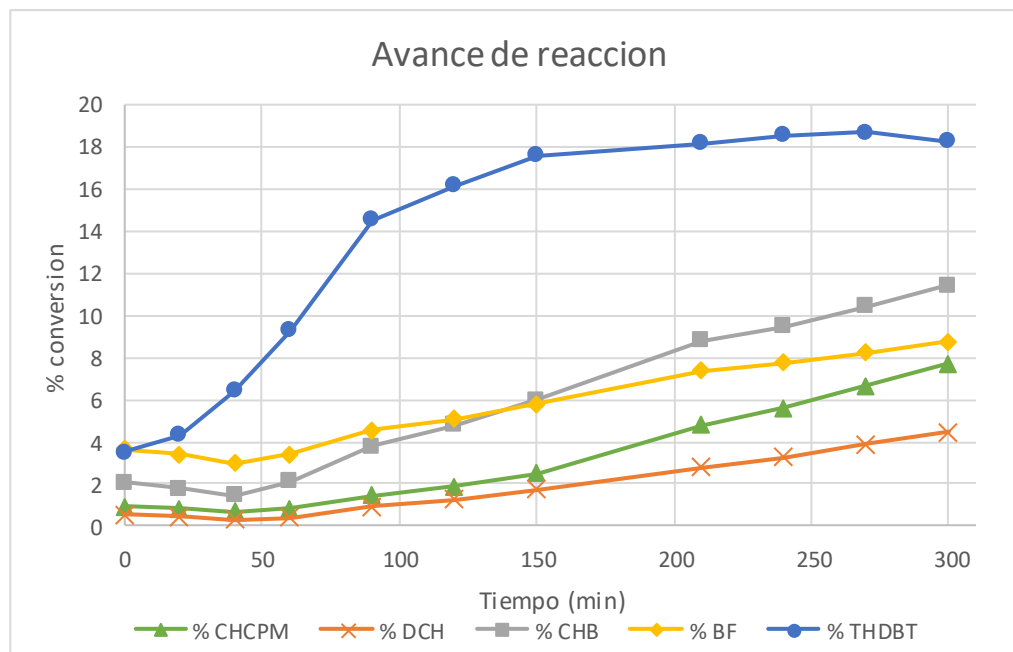
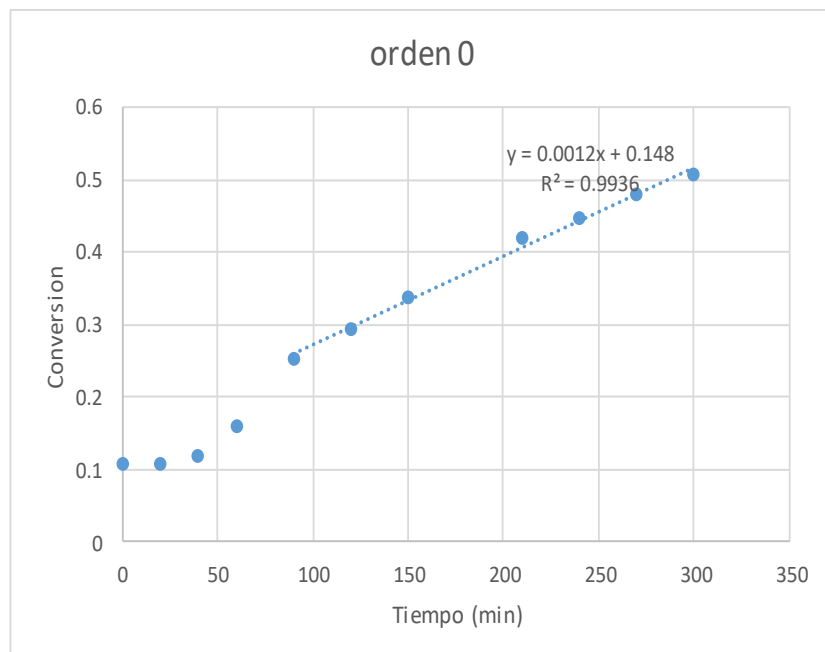
Sus aplicaciones son el estudio de materiales, análisis de fallas mecánicas, control de calidad e incluso análisis forenses.⁸⁰

7.5 Anexo V. Datos de actividad catalítica

Catalizador Mo-1

Tabla X. Concentración de productos de HDS catalizada por Mo-1 en función del tiempo.

Tiempo	% CHCPM	% DCH	% CHB	% BF	% THDBT	% DBT	X conversión
0	0.90	0.53	2.07	3.67	3.50	89.34	0.11
20	0.84	0.44	1.79	3.38	4.30	89.25	0.11
40	0.66	0.30	1.43	2.95	6.42	88.24	0.12
60	0.83	0.41	2.11	3.40	9.27	83.98	0.16
90	1.42	0.90	3.80	4.54	14.56	74.78	0.25
120	1.87	1.25	4.80	5.10	16.19	70.78	0.29
150	2.48	1.73	6.00	5.80	17.61	66.38	0.34
210	4.79	2.77	8.82	7.39	18.18	58.04	0.42
240	5.61	3.26	9.47	7.76	18.59	55.30	0.45
270	6.64	3.88	10.42	8.25	18.71	52.09	0.48
300	7.73	4.44	11.42	8.78	18.29	49.34	0.51



Catalizador Mo-2

Tabla XI. Concentración de productos de HDS catalizada por Mo-2 en función del tiempo.

tiempo	% CHCPM	% DCH	% CHB	% BF	% THDBT	% DBT	X conversión
0	1.38	0.89	2.25	2.77	3.62	89.09	0.11
20	0.95	0.52	1.30	2.14	2.05	93.04	0.07
40	0.73	0.35	0.87	2.05	1.63	94.37	0.06
60	0.56	0.00	0.63	2.24	1.78	94.79	0.05
90	0.50	0.00	0.68	2.85	2.51	93.46	0.07
120	0.48	0.00	1.00	3.79	3.73	91.00	0.09
150	0.52	0.00	1.35	4.39	4.42	89.32	0.11
180	0.57	0.29	1.91	5.27	5.39	86.58	0.13
210	0.63	0.28	2.53	6.12	6.25	84.20	0.16
240	0.75	0.36	3.26	6.99	7.05	81.59	0.18
270	0.86	0.44	4.09	7.95	7.72	78.94	0.21
300	0.96	0.51	4.86	8.60	8.27	76.80	0.23

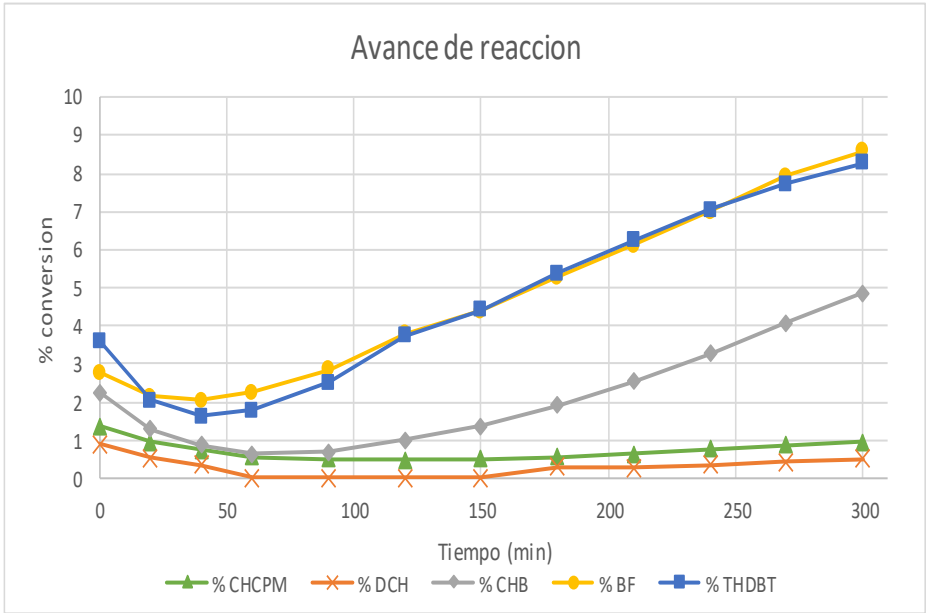
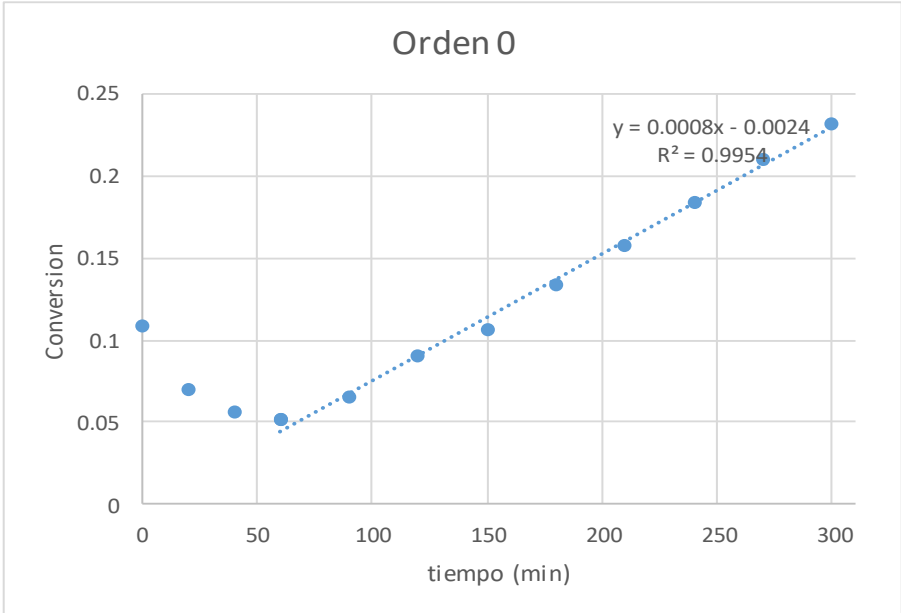


Tabla XII. Concentración de productos de HDS catalizada por Mo-3 en función del tiempo.

tiempo	% CHCPM	% DCH	% CHB	% BF	% THDBT	% DBT	X conversión
0	0.64	0.26	1.85	3.95	4.85	88.45	0.12
20	0.54	0.00	1.17	2.81	4.19	91.28	0.09
40	0.64	0.29	1.36	2.85	5.34	89.52	0.10
60	0.84	0.45	1.81	3.09	7.19	86.61	0.13
90	1.13	0.68	2.43	3.45	8.85	83.45	0.17
120	1.60	1.09	3.45	4.11	11.04	78.71	0.21
150	2.26	1.61	4.81	4.82	12.66	73.85	0.26
180	3.42	2.58	7.00	5.91	14.22	66.86	0.33
210	4.32	3.31	8.51	6.69	14.98	62.18	0.38
240	5.31	4.10	10.16	7.59	15.29	57.55	0.42
270	6.22	4.83	11.59	8.36	15.23	53.78	0.46
300	7.21	5.62	13.09	9.17	14.85	50.06	0.50

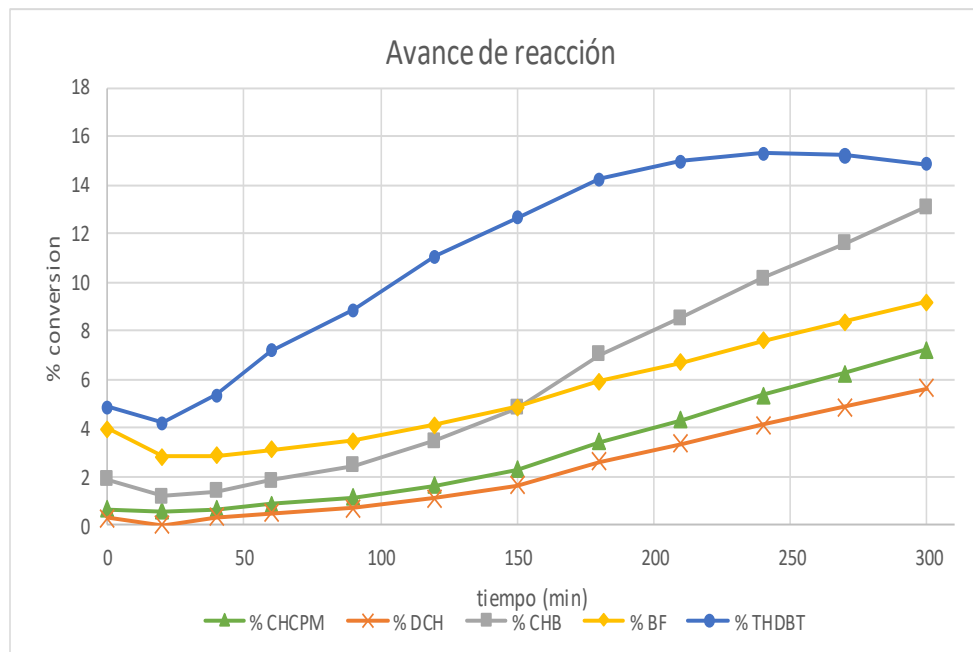
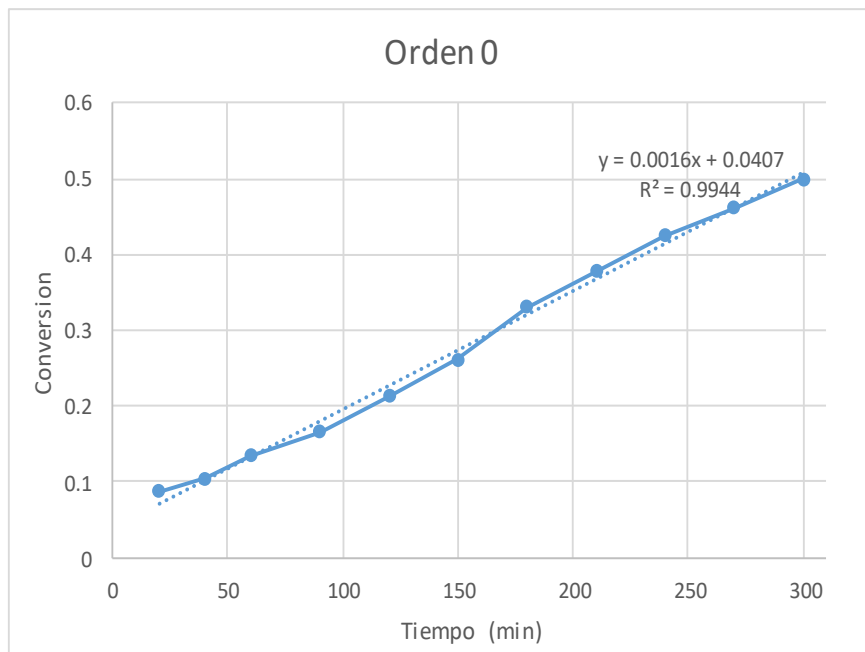
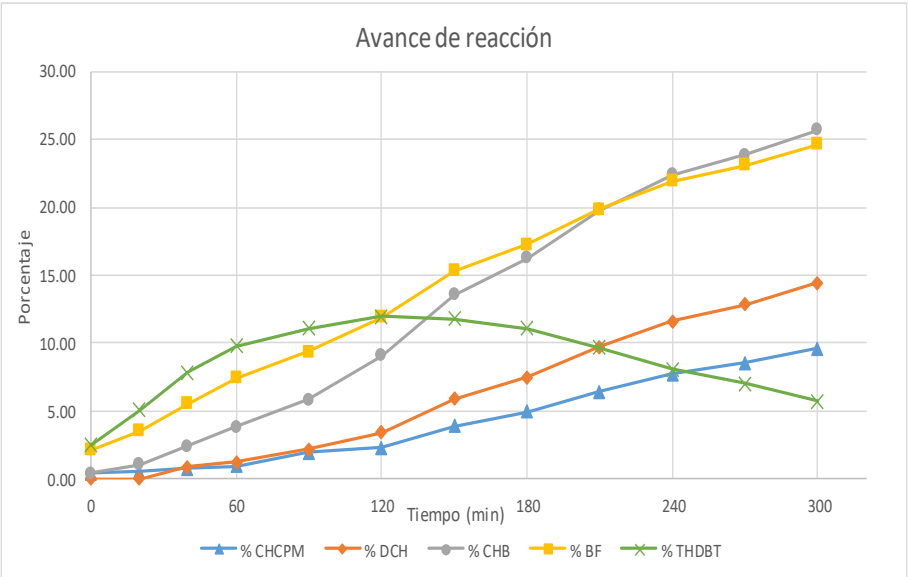
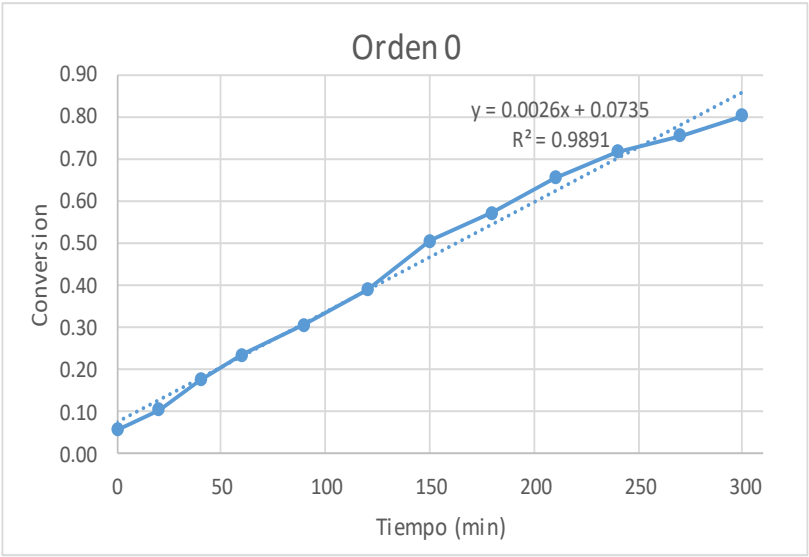


Tabla XIV. Concentración de productos de HDS catalizada por Mo-4 en función del tiempo.

tiempo	% CHCPM	% DCH	% CHB	% BF	% THDBT	% DBT	X (conversión)
0	0.41	0.00	0.41	2.12	2.50	94.56	0.05
20	0.51	0.00	1.08	3.55	5.08	89.77	0.10
40	0.77	0.87	2.39	5.53	7.86	82.58	0.17
60	0.97	1.22	3.85	7.45	9.81	76.70	0.23
90	1.96	2.15	5.86	9.36	11.07	69.60	0.30
120	2.31	3.39	9.09	11.93	11.94	61.34	0.39
150	3.92	5.91	13.56	15.32	11.80	49.50	0.51
180	4.96	7.48	16.30	17.29	11.11	42.86	0.57
210	6.44	9.71	19.80	19.90	9.65	34.50	0.65
240	7.71	11.60	22.42	21.90	8.05	28.30	0.72
270	8.56	12.84	23.89	23.11	7.01	24.60	0.75
300	9.61	14.43	25.69	24.66	5.72	19.88	0.80



Capítulo 8. Referencias

1. *Fossil Energy*. 1 ed.; Springer-Verlag New York: New York, 2013; p 634.
2. Nehring, R., *Campos petroleros gigantes y recursos mundiales de petróleo*. CONACYT: México, 1979; p 196.
3. Schuit, G. C. A.; Gates, B. C., Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization. *AIChE Journal* **1973**, 19 (3), 417-438.
4. Boudart, J. R. A. M., *Catalysis Science and Technology*. 1 ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, 1996; Vol. 11, p 312.
5. Welte, B. T. D., *Petroleum Formation and Occurrence*. 1 ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, 1978.
6. *Handbook of Petroleum Processing*. 1 ed.; Springer Netherlands: Dordrecht 2006; p 1353.
7. Speight, J. G.; Moschopedis, S. E., On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes. In *Chemistry of Asphaltenes*, American Chemical Society: 1982; Vol. 195, pp 1-15.
8. Orr, W. L.; Sinninghe Damsté, J. S., Geochemistry of Sulfur in Petroleum Systems. In *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*, American Chemical Society: 1990; Vol. 429, pp 2-29.
9. (a) Wauquier, J.-P., *Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets*. Institut Francais du petrole: Paris, 1995; Vol. 1, p 492; (b) Awadh, S.; Al-Mimar, H., *Statistical Analysis of the Relations between API, Specific Gravity and Sulfur Content in the Universal Crude Oil*. 2013; Vol. 4, p 4-438.
10. Angelici, R. J., An overview of modeling studies in HDS, HDN and HDO catalysis. *Polyhedron* **1997**, 16 (18), 3073-3088.
11. Berger, K. E. A. B. D., *Modern Petroleum: A Basic Primer of the Industry*. 3 ed.; PennWell Books: 1992.
12. Schuman, S. C.; Shalit, H., HYDRODESULFURIZATION. *Catalysis Reviews* **1971**, 4 (1), 245-318.
13. Ali, S. A., Thermodynamic Aspects of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *Petroleum Science and Technology* **2007**, 25 (7), 841-852.
14. (a) Vrinat, M. L., The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review. *Applied Catalysis* **1983**, 6 (2), 137-158; (b) Yoosuk, B.; Hyung Kim, J.; Song, C.; Ngamcharussrivichai, C.; Prasassarakich, P., *Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene*. 2008; Vol. 130, p 14-23.

15. Chianelli, R. R., Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts. *Catalysis Reviews* **1984**, 26 (3-4), 361-393.
16. Tye, C.; Smith, K., *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over exfoliated MoS₂ catalyst*. 2006; Vol. 116, p 461-468.
17. Romero-Rivera, R.; Berhault, G.; Alonso-Núñez, G.; Del Valle, M.; Paraguay-Delgado, F.; Fuentes, S.; Salazar, S.; Aguilar, A.; Cruz-Reyes, J., Tungsten disulfide catalysts from tetraalkylammonium thiotungstates by ex situ activation, their properties and HDS activity. *Applied Catalysis A: General* **2012**, 433-434, 115-121.
18. Daage, M.; Chianelli, R. R., Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. *Journal of Catalysis* **1994**, 149 (2), 414-427.
19. Houalla, M.; K. Nag, N.; Sapre, A.; H. Broderick, D.; Gates, B., *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃-Al₂O₃: The reaction network*. 1978; Vol. 24, p 1015-1021.
20. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
21. Niemantsverdriet, R. A. v. S. H. W., *Chemical Kinetics and Catalysis*. 1 ed.; Springer U.S: New York, 1995.
22. Catalysis1. *Nature* **1902**, 65 (1692), 522-526.
23. Santen, R. A. v., *Modern Heterogeneous Catalysis: An Introduction* Wiley-VCH Verlag: Weinheim 2017; p 564.
24. Langmuir, I., Chemical reactions on surfaces *Trans. Faraday Soc.* **1922**, 17, 607-620.
25. Taylor Hugh, S.; Armstrong Edward, F., A theory of the catalytic surface. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1925**, 108 (745), 105-111.
26. Prutton, S. H. M. C. F., *Fundamentos de Fisicoquímica*. Editorial Limusa S.A. de C.V.: México, D.F., 1993.
27. Smith, W. F., *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de materiales*. 3 ed.; McGraw-Hill Interamericana de España S.A.U. : Madrid, España, 1998.
28. González-Viñas, W.; Mancini, H., *Ciencia de los materiales / W. González Viñas, H.L. Mancini*. 2019.
29. *Transition Metal Sulphides*. 1 ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1998; p 356.
30. Pecoraro, T. A.; Chianelli, R. R., Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis* **1981**, 67 (2), 430-445.
31. Cizaire, L.; Vacher, B.; Le Mogne, T.; Martin, J. M.; Rapoport, L.; Margolin, A.; Tenne, R., Mechanisms of ultra-low friction by hollow

- inorganic fullerene-like MoS₂ nanoparticles. *Surface and Coatings Technology* **2002**, 160 (2), 282-287.
32. Chianelli, R. R.; Berhault, G.; Torres, B., Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catalysis Today* **2009**, 147 (3), 275-286.
 33. Viswanath, R. N. R. S., Preparation and isochronal sintering behaviour of molybdenum disulphide compound. *J. Mater Sci.* **1989**, 25 (12), 5029-5035.
 34. Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, V.; Kis, A., Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology* **2011**, 6, 147.
 35. Holmes, H. N.; Beeman, N., Removal of Thiophene from Benzene. *Industrial & Engineering Chemistry* **1934**, 26 (2), 172-174.
 36. Tauster, S. J.; Pecoraro, T. A.; Chianelli, R. R., Structure and properties of molybdenum sulfide: Correlation of O₂ chemisorption with hydrodesulfurization activity. *Journal of Catalysis* **1980**, 63 (2), 515-519.
 37. Fuentes, S.; Diaz, G.; Pedraza, F.; Rojas, H.; Rosas, N., The influence of a new preparation method on the catalytic properties of CoMo and NiMo sulfides. *Journal of Catalysis* **1988**, 113 (2), 535-539.
 38. Lindner, J.; Sachdev, A.; Garcia, M. A. V.; Schwank, J., Preparation and activity of solid-state hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis* **1989**, 120 (2), 487-492.
 39. Voorhoeve, R. J. H., *Electron Spin Resonance Study of Active Centers in Nickel-Tungsten Sulfide Hydrogenation Catalysts*. 1971; Vol. 23, p 236-242.
 40. Grange, P., Catalytic Hydrodesulfurization. *Catalysis Reviews* **1980**, 21 (1), 135-181.
 41. Ratnasamy, P.; Sivasanker, S., Structural Chemistry of Co-Mo-Alumina Catalysts. *Catalysis Reviews* **1980**, 22 (3), 401-429.
 42. Thakur, D. S.; Grange, P.; Delmon, B., A comparison of some catalytic, structural and textural properties of unsupported MoS₂ and WS₂ hydrodesulfurization catalysts promoted by Group VIII metals. *Journal of the Less Common Metals* **1979**, 64 (2), 201-211.
 43. (a) Ramselaar, W. L. T. M.; Hadders, R. H.; Gerkema, E.; De Beer, V. H. J.; Van Oers, E. M.; Van Der Kraan*, A. M., Sulfidation of carbon-supported iron oxide catalysts. *Applied Catalysis* **1989**, 51 (1), 263-283; (b) Ramselaar, W. L. T. M.; Crajé, M. W. J.; Hadders, R. H.; Gerkema, E.; de Beer, V. H. J.; van der Kraan, A. M., Sulfidation of alumina-supported iron and iron-molybdenum oxide catalysts. *Applied Catalysis* **1990**, 65 (1), 69-84.
 44. (a) Chianelli, T. C. H. A. R. Y. A. J. J. R. R. Hydrotreating catalysts comprising supported, mixed metal sulfide of iron promoted Mo and W and

- their uses. 1986; (b) Ho, T. C.; Chianelli, R. R.; Jacobson, A. J., Promotion effects in bulk metal sulfide catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1994**, 114 (1), 127-139.
45. Ho, T. C.; Jacobson, A. J.; Chianelli, R. R.; Lund, C. R. F., Hydrodenitrogenation-selective catalysts I. Fe promoted Mo/W sulfides. *Journal of Catalysis* **1992**, 138 (1), 351-363.
46. Luis, M. A.; Rives, A.; Hubaut, R.; Embaid, B. P.; Gonzalez-Jimenez, F.; Scott, C. E., HDS of dibenzothiophene and vanadyl porphyrin HDP on bulk Fe-Mo mixed sulphides. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Delmon, B.; Froment, G. F.; Grange, P., Eds. Elsevier: 1999; Vol. 127, pp 203-210.
47. Olivas, A.; Zepeda, T. A.; Villalpando, I.; Fuentes, S., Performance of unsupported Ni(Co,Fe)/MoS₂ catalysts in hydrotreating reactions. *Catalysis Communications* **2008**, 9 (6), 1317-1328.
48. Chianelli, R. R.; Dines, M. B., Low-temperature solution preparation of Group 4B, 5B and 6B transition-metal dichalcogenides. *Inorganic Chemistry* **1978**, 17 (10), 2758-2762.
49. M.J., A. J. J. B. Y. L. H. K. J. S. D. M. M., Amorphous Molybdenum Sulfide Electrodes for Nonaqueous Electrochemical Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134 (3), 580-587.
50. Bonneau, P. R.; Jarvis, R. F.; Kaner, R. B., Solid-state metathesis as a quick route to transition-metal mixed dichalcogenides. *Inorganic Chemistry* **1992**, 31 (11), 2127-2132.
51. Afanasiev, P., *Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials*. 2008; Vol. 11, p 159-182.
52. Li, W.-J.; Shi, E.-W.; Ko, J.-M.; Chen, Z.-z.; Ogino, H.; Fukuda, T., Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanowires. *Journal of Crystal Growth* **2003**, 250 (3), 418-422.
53. Krüss, G., Ueber die Schwefelverbindungen des Molybdäns. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1884**, 225 (1), 1-57.
54. Corleis, E., Ueber die Schwefelverbindungen des Wolframs. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1886**, 232 (2), 244-270.
55. Aveston, J.; W. Anacker, E.; S. Johnson, J., *Hydrolysis of Molybdenum(VI). Ultracentrifugation, Acidity Measurements, and Raman Spectra of Polymolybdates*. 1964; Vol. Vol. 3.
56. Prasad, T. P.; Diemann, E.; Müller, A., Thermal decomposition of (NH₄)₂MoO₂S₂, (NH₄)₂MoS₄, (NH₄)₂WO₂S₂ and (NH₄)₂WS₄. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1973**, 35 (6), 1895-1904.

57. Srinivasan, B.; Dhuri, S.; Naik, A.; Näther, C.; Bensch, W., *Crystallographic and thermal investigations of organic ammonium tetrathiomolybdates*. 2008; Vol. 27, p 25-34.
58. Alonso, G.; Del Valle, M.; Cruz-Reyes, J.; Petranovskii, V.; Licea-Claveríe, A.; Fuentes, S., *Preparation of MoS₂ catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates*. 1998; Vol. 43, p 117-122.
59. (a) Chianelli, T. A. P. R. R. Hydrogenation processes using carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts 1985; (b) Berhault, G.; Mehta, A.; Pavel, A. C.; Yang, J.; Rendon, L.; Yácaman, M. J.; Araiza, L. C.; Moller, A. D.; Chianelli, R. R., The Role of Structural Carbon in Transition Metal Sulfides Hydrotreating Catalysts. *Journal of Catalysis* **2001**, 198 (1), 9-19; (c) Kelty, S. P.; Berhault, G.; Chianelli, R. R., The role of carbon in catalytically stabilized transition metal sulfides. *Applied Catalysis A: General* **2007**, 322, 9-15.
60. Pecoraro, R. R. C. T. A. 1981.
61. Chianelli, R. R.; Berhault, G., Symmetrical synergism and the role of carbon in transition metal sulfide catalytic materials. *Catalysis Today* **1999**, 53 (3), 357-366.
62. Chianelli, R. R.; Daage, M.; Ledoux, M. J., Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials. In *Advances in Catalysis*, Eley, D. D.; Pines, H.; Haag, W. O., Eds. Academic Press: 1994; Vol. 40, pp 177-232.
63. Berhault, G.; Cota Araiza, L.; Duarte Moller, A.; Mehta, A.; Chianelli, R. R., Modifications of Unpromoted and Cobalt-Promoted MoS₂ During Thermal Treatment by Dimethylsulfide. *Catalysis Letters* **2002**, 78 (1), 81-90.
64. (a) McDonald, J. W.; Friesen, G. D.; Rosenhein, L. D.; Newton, W. E., Syntheses and characterization of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates and thiotungstates. *Inorganica Chimica Acta* **1983**, 72, 205-210; (b) H.F., M. R. W. R. K. T. H. 1986; (c) Brito, J. L.; Ilija, M.; Hernández, P., Thermal and reductive decomposition of ammonium thiomolybdates. *Thermochimica Acta* **1995**, 256 (2), 325-338; (d) Alonso, G.; Chianelli, R. R., WS₂ catalysts from tetraalkyl thiotungstate precursors and their concurrent in situ activation during HDS of DBT. *Journal of Catalysis* **2004**, 221 (2), 657-661.
65. Wolff, T. E.; Berg, J. M.; Hodgson, K. O.; Frankel, R. B.; Holm, R. H., Synthetic approaches to the molybdenum site in nitrogenase. Preparation and structural properties of the molybdenum-iron-sulfur "double-cubane" cluster complexes [Mo₂Fe₆S₈(SC₂H₅)₉]³⁻ and [Mo₂Fe₆S₉(SC₂H₅)₈]³⁻. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101 (15), 4140-4150.

66. (a) Alonso, G.; Del Valle, M.; Cruz, J.; Petranovskii, V.; Licea-Claverie, A.; Fuentes, S., Preparation of MoS₂ catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates. *Catalysis Today* **1998**, 43 (1), 117-122; (b) Alonso, G.; Petranovskii, V.; Del Valle, M.; Cruz-Reyes, J.; Licea-Claverie, A.; Fuentes, S., Preparation of WS₂ catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiotungstates. *Applied Catalysis A: General* **2000**, 197 (1), 87-97.
67. Rivera, R.; Camacho, A.; Del Valle, M.; Alonso, G.; Fuentes, S.; Cruz-Reyes, J., *HDS of DBT with Molybdenum Disulfide Catalysts Prepared by In Situ Decomposition of Alkyltrimethylammonium Thiomolybdates*. 2011; Vol. 54, p 561-567.
68. Nava, H.; Ornelas, C.; Aguilar, A.; Berhault, G.; Fuentes, S.; Alonso, G., Cobalt-Molybdenum Sulfide Catalysts Prepared by In Situ Activation of Bimetallic (Co-Mo) Alkylthiomolybdates. *Catalysis Letters* **2003**, 86 (4), 257-265.
69. Duayne Whitehurst, D.; Isoda, T.; Mochida, I., Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds. In *Advances in Catalysis*, Eley, D. D.; Haag, W. O.; Gates, B.; Knözinger, H., Eds. Academic Press: 1998; Vol. 42, pp 345-471.
70. Alonso, G.; Berhault, G.; Paraguay, F.; Rivera, E.; Fuentes, S.; Chianelli, R. R., Mesoporous carbon-containing MoS₂ materials formed from the in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates. *Materials Research Bulletin* **2003**, 38 (6), 1045-1055.
71. Romero, L.; Del Valle, M.; Romero-Rivera, R.; Alonso, G.; Ávalos-Borja, M.; Fuentes, S.; Paraguay-Delgado, F.; Cruz-Reyes, J., MoS₂ catalysts derived from n-methylenediammonium thiomolybdates during HDS of DBT. *Catalysis Today* **2015**, 250, 66-71.
72. Alonso, G.; Berhault, G.; Aguilar, A.; Collins, V.; Ornelas, C.; Fuentes, S.; Chianelli, R. R., Characterization and HDS Activity of Mesoporous MoS₂ Catalysts Prepared by in Situ Activation of Tetraalkylammonium Thiomolybdates. *Journal of Catalysis* **2002**, 208 (2), 359-369.
73. M., L. S. S. J. E. T. M. A. T., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. 1 ed.; Springer Netherlands: 2004; p 350.
74. K.S.W., S., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure & Appl. Chem* **1985**, 57 (4), 603-619.
75. Alvarez, L.; Espino, J.; Ornelas, C.; Rico, J. L.; Cortez, M. T.; Berhault, G.; Alonso, G., Comparative study of MoS₂ and Co/MoS₂ catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium

- thiomolybdates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 210 (1), 105-117.
76. Chianelli, R. R., The Role of Solid State Chemistry in Catalysis by Transition Metal Sulfides. In *Solid State Chemistry in Catalysis*, American Chemical Society: 1985; Vol. 279, pp 221-234.
77. K., W. Y. M. E. S., *X-Ray Diffraction Crystallography* 1ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, 2011; p 310.
78. J.H., L. K. J. M., *Fisicoquímica*. Compañía Editorial Continental S.A. de C.V. : México, 1997.
79. L, R., *Scanning Electron Microscopy*. 2 ed.; Springer: New York, 1998; p 538.
80. Bergström, J., 2 - Experimental Characterization Techniques. In *Mechanics of Solid Polymers*, Bergström, J., Ed. William Andrew Publishing: 2015; pp 19-114.

