

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO



**División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química**



Tesis

**Síntesis de catalizadores trimetálicos de CoNiMoC_x para
la HDS de DBT por descomposición térmica de tiosales**

Presenta:

I.Q. Sergio Sanabria Gutiérrez

**Para obtener el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería
Química**

Asesor:

Dr. Rafael Huirache Acuña

(FIQ, UMSNH)

Co Asesor:

Dr. Gabriel Alonso Núñez

(CNYN-UNAM)

Morelia Michoacán, Mayo 2018.

Dedicatoria

A mi familia en cuyo seno crecí feliz, a los amigos que me comparten su tiempo.

A mi natal Uruapan y a todo México de península a península.

Agradecimientos

Con estas palabras expreso mi sincero agradecimiento a los doctores Gabriel Alonso Núñez, Rafael Huirache Acuña, José Noé Díaz de León, al M. C. Enrique Contreras, al Dr. Enrique Rodríguez Castellón y a todas aquellas personas que me ayudaron en este proyecto ya sean profesores, técnicos o compañeros que de algún modo u otro me facilitaron su ayuda durante la realización de este trabajo.

También quiero agradecer a las instituciones cuyos recursos me permitieron culminar este proyecto: Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología; Instituciones mediante las cuales la sociedad mexicana permite y facilita la realización de actividades docentes y de investigación. También agradezco al proyecto SENER-CONACyT (117373) y SENER-CONACyT, (CeMie-Sol/P28).

CONTENIDO

Dedicatoria.....	i
Agradecimientos.....	i
Lista de figuras.....	1
Lista de tablas.....	2
RESUMEN.....	3
Capítulo 1. Introducción.....	4
1.1. Generalidades.....	4
1.2. Justificación.....	5
1.3. Hipótesis.....	5
1.4. Objetivo General.....	6
1.5. Objetivos Particulares.....	6
Capítulo 2. Marco Teórico.....	7
2.1 El petróleo.....	7
2.1.1. Usos.....	7
2.1.2. Valoración del petróleo.....	7
2.1.2. Composición y calidad del petróleo.....	8
2.1.4 Compuestos azufrados en el petróleo.....	10
2.2 Inconvenientes del contenido de azufre en los combustibles.....	12
2.2.1. Precipitación ácida.....	12
2.2.2 Efectos directos sobre la salud.....	13
2.2.3 Desempeño de los vehículos.....	13
2.3 Normatividad.....	14
2.3.1. Normas de Estados Unidos de América.....	14
2.3.2. Normas de Europa.....	14
2.3.3. Normas de México.....	15
2.4 Hidrotratamiento del petróleo.....	17
2.4.1 El proceso de hidrodeshulfuración (HDS).....	18
2.5 Catalizadores para HDS: desarrollo y descubrimientos.....	20
2.5.1 Sulfuros de metales de transición en la industria.....	20

2.5.2 Desarrollo de los sulfuros y metales de transición como catalizadores	22
2.5.3 Sulfuro de molibdeno como catalizador	23
2.5.4 Estructura y teorías sobre el origen de la actividad catalítica	25
2.5.5 Carbono en los catalizadores	27
2.6 Métodos de preparación de sulfuros	28
2.6.1 Sulfuración de óxidos, metales y sales	28
2.6.2 Síntesis en fase líquida.....	29
2.6.3 Aleado mecánico	30
2.6.4 Descomposición térmica de tiosales	30
2.7 Tiomolibdatos	31
2.7.1 Métodos de obtención.....	31
2.7.2 Estructura y propiedades químicas	32
2.7.3 Usos de los tiometalatos	34
Capítulo 3. Metodología	36
3.1 Síntesis.....	36
3.1.1 preparación del tiomolibdato de amonio.....	36
3.1.2 Síntesis de las tiosales de tetraalquilamonio	37
3.1.3 Síntesis de las sales trimetálicas (precursores)	38
3.1.4 Obtención de los catalizadores	39
3.2 Caracterización	41
3.2.1 Análisis termogravimétrico	41
3.2.2 Difracción de rayos X.....	42
3.2.3 Fisisorción de nitrógeno	44
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido.....	45
3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión.....	47
3.2.6 Espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo con espectrofotómetro de emisión óptico (ICP-OES)	48
3.2.7 Análisis de contenido de carbono por análisis termogravimétrico.....	49
3.2.8 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	50
3.2.9 Evaluación de actividad catalítica	52
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	53
4.1. Análisis termogravimétrico	53

4.2. Fisisorción de nitrógeno.....	59
4.3 Difracción de rayos X.....	61
4.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	63
4.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	64
4.6 Análisis ICP-OES (espectroscopía de plasma inductivo con espectrofotómetro de emisión óptico acoplado).....	67
4.7 Cuantificación del contenido de carbono en los catalizadores por medio de análisis termogravimétrico.....	68
4.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	69
4.9 Prueba de actividad catalítica.....	73
4.10 Discusión general de resultados.....	76
Capítulo 5. Conclusiones.....	79
6. Bibliografía.....	80

Lista de figuras

Figura 2.1. El primer paso en el tratamiento del petróleo es la destilación atmosférica	7
Figura 2.2. Ejemplos de compuestos azufrados.....	9
Figura 2.3. Reacciones del dióxido de azufre en la atmosfera	12
Figura 2.4. Esquema de reacción de la HDS del DBT	19
Figura 2.5 a. Actividad de los metales de transición según su ubicación en la Tabla periódica.....	20
Figura 2.5 b. Actividad de los metales de transición según su ubicación en la Tabla periódica.....	20
Figura 2.6. Comparación de los precios de diferentes metales de transición	20
Figura 2.7. Arreglo laminado del sulfuro de molibdeno.....	23
Figura 2.8. Representación del modelo borde-arista del sulfuro de molibdeno	23
Figura 2.9. Modelo de actividad por contacto sinérgico	25
Figura 2.10. Ilustración del mecanismo de control remoto	25
Figura 2.11. Diagrama hipotético de fases Co-Mo.....	26
Figura 2.12. Estructura del tetratiomolibdato de amonio.....	30
Figura 2.13. Estructura del $[W_3OS_8(H_2O)]^{2-}$ formada al acidificar una solución de WS_4^{2-} ..	32
Figura 2.14. Estructura del ión $Mo_3S_9^{2-}$	32
Figura 2.15. Estructura del ión $[Ni(WS_4)_2]^{2-}$	33
Figura 2.16. Estructura de puente del MoS_4^{2-} en el ión complejo.....	33
Figura 3.1 Sistema de burbujeo para síntesis de $(NH_4)_2MoS_4$	35
Figura 3.2 Cristales de tiomolibdato de amonio	35
Figura 3.3 Filtración a vacío del tiomolibdato de tetrahexilamonio.....	37
Figura 3.4 Tiomolibdato de tetrahexilamonio obtenido.....	37
Figura 3.5 Horno tubular	38
Figura 3.6 Catalizadores obtenidos después de la calcinación. De izquierda a derecha cat-sc, cat-met, cat-bu	38
Figura 3.7 Síntesis de los catalizadores presentada en forma esquemática.....	39
Figura 3.8 Diagrama elemental de un equipo.....	41
Figura 3.9 Equipo termogravimétrico	41
Figura 3.10 Representación del fenómeno	42
Figura 3.11 Equipo Phillips X'per	43
Figura 3.12 Tipos de isotermas de	44
Figura 3.13 Diagrama de un microscopio electrónico de barrido	45
Figura 3.14 Diagrama de un microscopio electrónico de transmisión	47
Figura 3.15 Diagrama de un espectrómetro de plasma acoplado por inducción	48
Figura 3.16 Reactor por lotes marca Parr modelo 4848	51
Figura 4.1. Análisis termogravimétrico del precursor pre-sc	52
Fig. 4.2 Termograma del Cat-met.	54
Figura 4.3. Termograma del Cat-but	55
Figura 4.4. Termograma del Cat-hex	57
Figura 4.5. Isoterma del Cat-sc.....	59
Figura 4.6. Difractogram del Cat-met y Cat-sc	61
Figura 4.7. Difractograma del Cat-but y Cat-hex.....	61
Figura 4.8 Imágenes de los catalizadores tomadas con el MEB.....	62
Figura 4.9. Micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión.....	64
Figura 4.10. Histograma de apilamiento del Cat-sc y el Cat-met	65
Figura 4.11. Histograma del Cat-but y Cat-hex	65

Figura 4.12 Correlación entre el contenido de carbono y apilamiento	66
Figura 4.13 Espectro fotoelectrónico del Azufre	69
Figura 4.14 Espectro fotoelectrónico del molibdeno	70
Figura 4.15 Espectro fotoelectrónico del carbono	71
Figura 4.16 Espectros fotoelectrónicos del cobalto y níquel pertenecientes al Cat-sc.....	72
Figura 4.17. Ajuste para los datos de conversión de DBT del catalizador.....	73
Figura 4.18. Ajuste para los datos de conversión de DBT del catalizador.....	73

Lista de tablas

Tabla 2.1: Composición aproximada del petróleo.....	7
Tabla 2.2: Clasificación del crudo según su contenido de azufre y su densidad.....	8
Tabla 2.3: Calidad del petróleo mexicano.....	9
Tabla 2.4 Distribución del azufre orgánico en compuestos con diferentes grados de refractabilidad.....	10
Tabla 2.5: Algunos compuestos aromáticos derivados del tiofeno.....	10
Tabla 2.6: Especificaciones del contenido de azufre en la directiva 2016/802.....	14
Tabla 2.7: Contenido de azufre en los combustibles líquidos norma NOM-086-ECOL-1994.....	14
Tabla 2.8: Contenido de azufre en los combustibles líquidos según norma NOM-086-SEMARNAT- SENER-SCFI-2005.....	15
Tabla 2.9: Contenido de azufre según la norma NOM-EM-005-CRE-2015.....	16
Tabla 3.1: Nomenclatura para los precursores y catalizadores.....	40
Tabla 4.1: Pérdidas de peso en el Pre-sc.....	53
Tabla 4.2: Pérdidas de peso del Cat-met.....	54
Tabla: 4.3: Pérdidas de peso del Cat-but.....	56
Tabla 4.4: Pérdidas de peso del Cat-hex.....	57
Tabla 4.5: Resultados de análisis BET.....	58
Tabla 4.6: Apilamiento de los catalizadores.....	64
Tabla 4.7 Relaciones metálicas experimentales y su error porcentual.....	66
Tabla 4.8 Relaciones metálicas deseadas.....	66
Tabla 4.9 Contenido de carbón.....	68
Tabla 4.10 Estado de oxidación: S (% at.).....	69
Tabla 4.11 Estado de oxidación: Mo (% at.).....	70
Tabla 4.12 Resultados de las evaluaciones catalíticas.....	72

RESUMEN

Presenta: I.Q. Sergio Sanabria Gutiérrez

Asesor: Dr. Rafael Huirache Acuña; Co-asesor: Dr. Gabriel Alonzo Núñez

Entidad responsable: División de estudios de posgrado de la Facultad de Ingeniería Química.

En el presente proyecto de investigación se realizó la síntesis de sulfuros trimetálicos a base de CoNiMoC_x , los cuales se obtuvieron por medio de la descomposición térmica "ex situ" de tiomolibdatos de tetraalquilamonio. El objetivo de utilizar estos precursores fue obtener catalizadores másicos con carbono residual proveniente de las cadenas alquílicas, ya que ha habido reportes sobre efectos benéficos del carbono sobre la actividad catalítica de este tipo de materiales. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron por diversas técnicas analíticas con el fin de conocer su estructura y propiedades, también se evaluó su actividad catalítica en la hidrosulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT). Los resultados obtenidos se procesaron encontrándose que el carbono contenido en los catalizadores, al menos en el caso del presente estudio, contrario a lo esperado, provoca efectos negativos en los catalizadores como la disminución de la cristalinidad y del área superficial específica.

ABSTRACT

In the present research project, the synthesis of trimetallic sulphides based on CoNiMoCX was carried out, which were obtained by means of the "ex situ" thermal decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates. The objective of using these precursors was to obtain mass catalysts with residual carbon from the alkyl chains, as there have been reports of beneficial effects of carbon on the catalytic activity of this type of materials. The obtained catalysts were characterized by various analytical techniques in order to know their structure and properties. Its catalytic activity was also evaluated in the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT). The results obtained were processed finding that the carbon contained in the catalysts, at least in the case of the present study, contrary to the expected, causes negative effects in the catalysts, such as the decrease in the crystallinity and the specific surface area.

Palabras clave: hidrosulfuración, catálisis, tiomolibdatos, tetraalquilamonio, carbono,

Capítulo 1. Introducción

1.1. Generalidades

En la actualidad el petróleo es, junto con el gas natural y el carbón, la principal fuente de energía primaria a nivel mundial. Diariamente se consumen aproximadamente 92 millones de barriles (British petroleum, 2015), y no cabe duda de que este nivel de consumo seguirá aumentando durante muchos años, al menos hasta que se logre encontrar fuentes de energía alterna que puedan sustituirlo.

Ahora bien, se estima que es posible sostener el consumo de petróleo por al menos 80 años más, lo que no se podrá mantener es su calidad (Anónimo, 2013); pues las reservas de petróleo ligero se irán agotando y la humanidad será forzada a utilizar petróleo cada vez más pesado. Esto conlleva un problema, los crudos pesados suelen tener una mayor cantidad de componentes no deseados como hidrocarburos de alto peso molecular, azufre, nitrógeno, oxígeno y metales; que provocan sean más difíciles de extraer y procesar (Inderwildi y King, 2016; AAPGE¹, 2015). En el caso específico del azufre este provoca corrosión en los equipos, desactivación de los catalizadores, al quemarse produce óxidos de azufre que son emitidos a la atmósfera, y producen la lluvia ácida.

Respecto al área ambiental, es evidente que la calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados; por esta razón las entidades reguladoras del impacto al ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar, por ley o resolución, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles, tales estándares tienen como objetivo disminuir las concentraciones atmosféricas de óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O₃).

Dados los problemas ambientales los países endurecen cada vez más sus normativas. Tomando el caso del contenido de azufre y como referencia a la Unión Europea (UE) esta ha disminuido el contenido de azufre en el diésel desde 2000 ppm en 1994 hasta 50 ppm en 2005, y en la actualidad solo se comercializa diésel de ultra bajo azufre (10 ppm en la UE) (Parlamento europeo y del consejo, 2003).

Para que los combustibles cumplan con los estándares de calidad requeridos es necesario llevar a cabo procesos de Hidrotratamiento, los cuales consisten en poner en contacto un corte de petróleo con una corriente de hidrógeno bajo la acción de un catalizador a determinadas condiciones de temperatura y presión, el objetivo de este

¹ American Association of Petroleum Geologists

proceso puede ser la eliminación de compuestos azufrados, nitrogenados, oxigenados y de metales de transición; en cuyo caso a tal proceso se le conoce como: hidrodeshulfuración, hidrodeshnitrogenación, hidrodeshoxigenación e hidrodeshmetalación, respectivamente. Los catalizadores utilizados en estos procesos suelen ser sulfuros de metales de transición soportados sobre alúmina, aunque también pueden contener otro soporte; los metales más comúnmente utilizados son el Ni, Co, Mo y W.

Alcanzar los niveles de azufre mencionados anteriormente es difícil con los catalizadores convencionales, por lo que hoy en día se realizan numerosas investigaciones enfocadas en el desarrollo de catalizadores más activos y eficientes en la hidrodeshulfuración, y de esa forma operar a condiciones menos severas de temperatura y presión, lo que se traduce en un menor costo de operación; de ahí que hayan surgido los catalizadores a base de sulfuros trimetálicos como el NEBULA, el cual es de tres a cinco veces más activo que sus antecesores bimetálicos. Lo anterior despertó un interés por el estudio de catalizadores trimetálicos para hidrodeshulfuración, estudios como el aquí presente.

1.2. Justificación

Los catalizadores bimetálicos basados en sulfuros de molibdeno promovidos con Co(Ni) soportados en alúmina actualmente utilizados en hidrodeshulfuración, tienen problemas para resolver los requerimientos ambientales respecto a la composición de azufre en las corrientes de gasolina y diésel; además las regulaciones ambientales se endurecen cada vez más, y la humanidad se ve progresivamente obligada a trabajar con crudos con mayor contenido de azufre (Aida L. Barbosa et al, 2014). Se ha encontrado que los catalizadores trimetálicos presentan mayor actividad que los bimetálicos; y que el carbono mediante la formación de un sulfocarburo superficial al reemplazar átomos de azufre en los bordes de las láminas de sulfuro induce una mejora en la actividad de estos sistemas catalíticos; por lo anterior, la síntesis de catalizadores basados en sulfuros de CoNiMoC_x utilizando el método de descomposición térmica de tiosales puede ser una buena opción para producir catalizadores más activos con respecto a los utilizados comercialmente.

1.3. Hipótesis

La síntesis de catalizadores trimetálicos por el método de descomposición térmica de precursores del tipo $\text{Co}[(\text{R})_4\text{N}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$ producirá sulfuros trimetálicos de CoNiMoC_x más activos en la reacción de HDS de DBT que los descritos previamente en la literatura.

1.4. Objetivo General

Desarrollar catalizadores basados en sulfuros trimetálicos de CoNiMoC_x a partir de tiomolibdatos de tetraalquilamonio, y evaluar el efecto del carbono residual en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de dichos sulfuros.

1.5. Objetivos Particulares

- Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores mediante el uso de diferentes técnicas analíticas: difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N_2 (BET), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), Análisis Termogravimétrico (TGA) y espectroscopia fotoeléctrica de R-X.
- Evaluar las propiedades catalíticas de los materiales propuestos mediante la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).
- Analizar el efecto del tamaño de la cadena alquílica en el precursor en las propiedades de los catalizadores obtenidos.
- Establecer y explicar la relación entre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores en base a los resultados obtenidos.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 El petróleo

2.1.1. Usos

Las primeras noticias del uso del petróleo por la humanidad datan de hace 4000 años, estas noticias provienen principalmente de Mesopotamia, lugar donde abundaban los depósitos superficiales; sus primeros usos fueron como impermeabilizante y en el área de medicina. En general el uso del petróleo fue insignificante hasta mediados del Siglo XIX cuando comenzó a usarse para obtener queroseno.

Se considera que la historia moderna del petróleo comenzó en 1859 con la perforación del primer pozo petrolero en Pensilvania (EUA) por L. Drake, el cual no tenía más de 25 metros de profundidad (García, 1967). En aquellos tiempos solo el queroseno para las lámparas era útil, el resto de los componentes del petróleo se consideraba un residuo estorboso por sus grandes volúmenes. Hoy en día la sociedad depende fuertemente del petróleo, pues de él se obtienen infinidad de productos que necesitamos en nuestro quehacer cotidiano; tal es el caso de: medicinas, plásticos, detergentes, fibras, combustibles, pinturas, solventes y otros productos químicos.

2.1.2. Valoración del petróleo

El petróleo crudo como tal no tiene ningún uso práctico, sino que debe ser sometido a una serie de procesos a partir de los cuales se obtendrá un sinnúmero de productos. La primera etapa en la Refinación, que inicia con una destilación fraccionaria o atmosférica (Fig. 2.1) que lo divide en mezclas menos complejas según su punto de ebullición. De cada una de estas mezclas se obtendrán productos con valor agregado utilizando procesos subsecuentes, tanto de separación como de transformación química. Algunos productos de la refinación seguirán otros procesos de transformación, a los cuales se les conoce como petroquímica, tanto básica como secundaria. De la primera de ellas se obtienen materias primas para otras industrias, tales como: metano, etano, propano, naftas y amoníaco. La petroquímica secundaria se divide en dos: la de productos intermedios, que como su nombre lo indica son productos que serán transformados nuevamente para obtener productos finales u otros intermedios; de la petroquímica de productos finales se obtienen fibras, plásticos, fertilizantes, plaguicidas, etc.

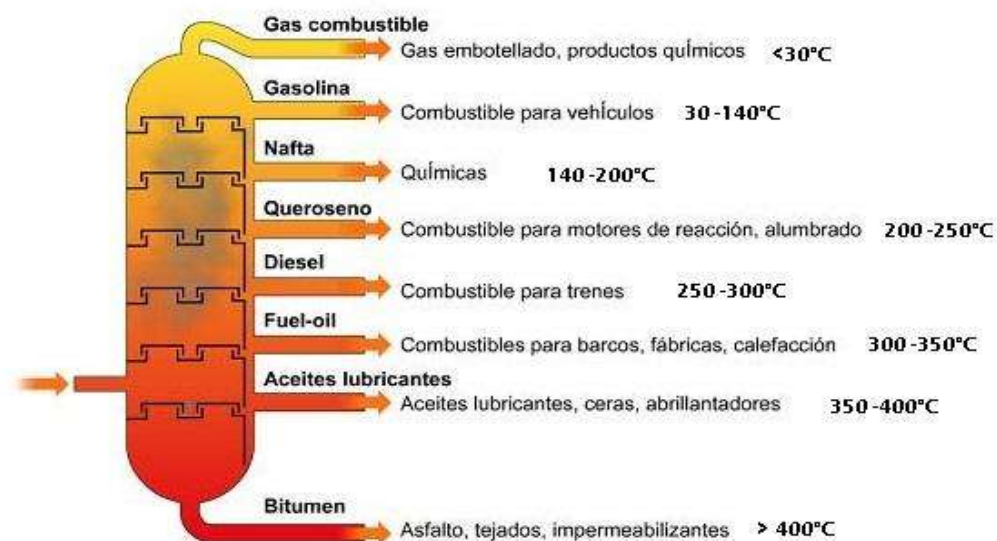


Figura 2.1. El primer paso en el tratamiento del petróleo es la destilación atmosférica

2.1.2. Composición y calidad del petróleo

El petróleo es una mezcla compleja, de composición variable, constituida por compuestos orgánicos tales como hidrocarburos, los cuales pueden ser alifáticos, alicíclicos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, aromáticos. En el petróleo también se encuentran heterocompuestos, que contienen nitrógeno, oxígeno, azufre y en una menor proporción metales de transición, además de carbono e hidrógeno (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Composición aproximada del petróleo crudo

Carbono	82-87%
Hidrogeno	12-15%
Azufre	1.5-5.5
Nitrógeno	0.1-1.5
Oxigeno	0.1-4.5
Metales	Partes por millón

Obtenido de "Strahler. Geología Física. Ed. Omega, 1992."

Las proporciones de los diferentes tipos de hidrocarburos, (cíclicos, aromáticos o alifáticos) y la concentración de heteroelementos en cada tipo de crudo determina el rendimiento y la calidad de los productos, que se pueden producir en la refinería, y por lo tanto el valor económico del crudo (Mathpro, 2011). Los diferentes tipos de crudo requieren distintos procesos de refinación para maximizar el valor de la gama de productos que producen, y cumplir con las restricciones ambientales.

La valoración de la calidad del crudo requiere un análisis completo de sus componentes, sin embargo existen dos propiedades a través de las cuales se evalúa rápidamente la calidad de un crudo; estas son ° API y contenido de azufre. Los grados API miden la densidad del petróleo en referencia al agua a 60° F (el agua a 60° F tiene 10° API). La fórmula para grados API es:

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

Aquí Ge es la gravedad específica del hidrocarburo.

La densidad de un crudo indica qué tan liviano o pesado es (Tabla 2.2). Los crudos más livianos tienen mayor proporción de moléculas pequeñas, que las refinerías pueden convertir en gasolina, combustible pesado y diésel. Los crudos más pesados tienen proporciones más altas de moléculas grandes, que las refinerías pueden utilizar en combustibles industriales pesados, asfalto entre otros productos cuyos mercados son menos dinámicos y, en algunos casos, se están reduciendo (Mathpro, 2011), o convertirlas en moléculas más pequeñas que se pueden utilizar en combustibles.

La característica que hace referencia al contenido de azufre en el petróleo se le suele llamar dulzura-amargura (Tabla 2.2), cuanto más azufre contenga más amargo será y cuanto menos tenga más dulce será. Un alto contenido de azufre en el petróleo merma su calidad debido a que corroe el equipo de la refinería, desactiva catalizadores usados en diversos procesos de refinación, y los combustibles que produce tienen que ser sometidos a tratamientos más severos para cumplir con la normatividad ambiental.

Tabla 2.2 Clasificación del crudo según su contenido de azufre y su densidad

Densidad (° API)	Intervalo de la propiedad
Ligero	>31.1
Mediano	22.3-31.1
Pesado	10-22.3
% en peso de azufre	
Dulce	< 0.5%
Medianamente dulce	0.5-1.1%
Amargo	> 1.1%

Fuente: www.imp.mx/petroleo/?imp

En México existen yacimientos con diferentes tipos de crudos (Tabla 2.3), los cuales exhiben diferentes calidades y, consecuentemente, diferentes precios de exportación y diferentes costos de refinación.

Tabla 2.3. Calidad de crudos mexicanos

	Altamira	Maya	Istmo	Olmeca
° API	15.5-16.5	21-22	32-33	38-39
% peso de azufre	5.5-6	3.4	1.8	0.73-0.75
% de producción ²	³	58.93	32.16	8.89

Fuente: www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/Petroleo.aspx y www.Ebdi.pemex.com/bdi/Controller.do?action=cuadro&cvecua=EDISCRU

Fuente: [EbdI.pemex.com/bdi/Controller.do?action=cuadro&cvecua=EDISCRU](http://www.Ebdi.pemex.com/bdi/Controller.do?action=cuadro&cvecua=EDISCRU)

2.1.4 Compuestos azufrados en el petróleo

El contenido de azufre en el petróleo puede variar desde 0.05% en peso para petróleos dulces y hasta 8% para petróleos muy amargos, aunque generalmente se encuentra en el intervalo de 1% al 4% (Barbosa y col., 2014). El azufre contenido en el petróleo se encuentra principalmente en forma de heterocompuestos orgánicos aunque también puede estar presente como azufre elemental, ácido sulfhídrico y piritas (Agarwal y Sharma, 2010). En cuanto a compuestos azufrados hay una variedad enorme de estos en el petróleo, entre los que se incluyen: tioles, sulfuros, disulfuros, y derivados del tiofeno unido o no a uno o más anillos de benceno (Fig. 2.2).

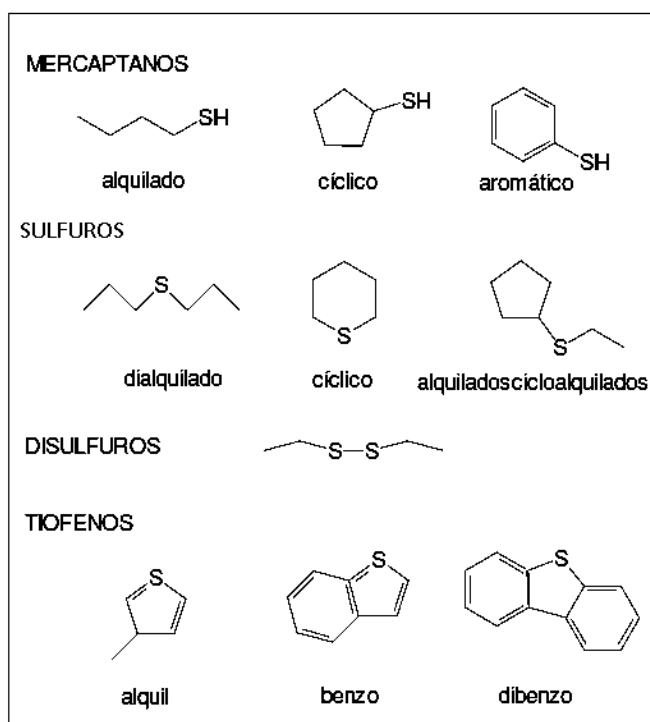


Figura 2.2. Ejemplos de compuestos azufrados.

² Enero del 2016.

³ Se incluye dentro del Maya como simplemente petróleo pesado.

Los compuestos (sean cíclicos o alifáticos) como los tioles, ácidos sulfónicos, sulfonas, sulfuros, disulfuros son compuestos muy reactivos y fáciles de eliminar de las fracciones de crudo; encontrándose por lo regular en las más ligeras (Tabla 2.4). En las fracciones medias se encuentran compuestos azufrados aromáticos como tiofenos y benzotiofenos (Tabla 2.5), cuya complejidad y abundancia aumenta al aumentar el punto de ebullición y densidad de la fracción de crudo (Javadli y De Klerk, 2012; Heinrich y Kasztelaan 2001).

Tabla 2.4. Distribución del azufre orgánico en compuestos con diferentes grados de refractabilidad

Intervalo de destilado °C	Distribución de compuestos sulfurados %			
	Tioles	Sulfuros	Tiofenos	Otros
70-180	50	50	Trazas	-----
160-240	25	25	35	15
230-350	15	15	35	35
350-550 (destilado a vacío)	5	5	30	60
>550 (Residuo de vacío)	Trazas	Trazas	10	90

Fuente: Heinrich y Kasztelaan 2001.

Tabla 2.5. Ejemplos de compuestos aromáticos derivados del tiofeno (Barbosa y col., 2014).

Compuesto	Peso molecular	Gravedad específica (a 60°F)	Punto de ebullición verdadero (K)
Tiofeno (C ₄ H ₄ S)	84.14	1.0612	357.31
Benzotiofeno (C ₈ H ₆ S)	134.2	1.2215	493.05
2-metilbenzotiofeno (C ₉ H ₈ S-01)	98.16	1.0167	385.71
3-metiltiofeno (C ₅ H ₆ -02)	98.16	1.0191	388.55
Dibenzotiofeno (C ₁₂ H ₈ S)	184.26	1.1841	604.6
3-etil-2,5-dimetiltiofeno (C ₉ H ₁₂ S)	140.24	1.0792	456.15
2-metil-benzotiofeno(C ₉ H ₈ S)	148.22	1.1192	519
4,6-dimetildibenzotiofeno(C ₁₄ H ₁₂ S)	212.31	1.2631	660.3
2-Etiltiofeno(C ₆ H ₈ S-01)	112.19	0.9901	407.15
2-n-propiltiofeno (C ₇ H ₁₀ S)	126.22	0.9666	431.65
2,5-dimetiltiofeno(C ₆ H ₈ S-02)	112.19	0.9823	409.95
2,7-dimetilbenzotiofeno(C ₁₀ H ₁₀ S)	162.25	1.0592	528.7
4-metil-dibenzotiofeno(C ₁₃ H ₁₀ S)	198.28	1.2005	622.8
2-propilbenzotiofeno(C ₁₁ H ₁₂ S)	176.28	0.9488	563.6
2-butilbenzotiofeno(C ₁₂ H ₁₄ S)	190.3	0.9709	581.8

Los sulfuros, tioles y tiofenos de bajo peso molecular en general, son más activos que los benzotiofenos y dibenzotiofenos presentes en el crudo, debido a su solubilidad y

propiedades químicas. En los compuestos pertenecientes al grupo del tiofeno, la reactividad disminuye al aumentar el número de anillos, siempre y cuando estos no sean cuatro o más, en cuyo caso la reactividad de los compuestos se incrementa (Weisser y col., 1973). A un compuesto azufrado difícil de eliminar se le conoce como compuesto refractario, los compuestos aromáticos azufrados tienen mayor refractabilidad debido a su bajo coeficiente de transferencia de masa, su elevado punto de ebullición y su alto peso molecular; algunos de los más refractarios son alquilsustituídos, por ejemplo el 2,4-dimetildibenzotiofeno (Barbosa, et al, 2014).

2.2 Inconvenientes del contenido de azufre en los combustibles

El contenido de azufre en cada petróleo crudo depende de su origen; en algunas regiones contiene poco azufre, mientras que en otros casos el contenido de azufre es alto, como es el caso en nuestro país. En general, cuanto más pesado sea el petróleo su contenido de azufre será mayor. El problema con esto es que el azufre envenena los catalizadores a base de metales nobles utilizados en el reformado catalítico; proceso clave dentro de las refinerías usado con el fin de aumentar la producción de gasolinas de mayor octanaje. Otro problema es la obtención de combustibles con cantidades importantes de compuestos azufrados que requieren ser removidos, de no ser así, tendrían efectos negativos sobre el sistema de combustión, y al ser quemados despedirán dióxido de azufre a la atmósfera, el cual por diferentes rutas químicas se transforma en ácido sulfúrico, principal causante de la precipitación ácida.

2.2.1. Precipitación ácida

El dióxido de azufre al reaccionar con el oxígeno y la radiación solar se convierte en trióxido de azufre, el cual rápidamente reacciona con la humedad del aire para formar ácido sulfúrico, o bien puede reaccionar directamente con el agua y producir ácido sulfuroso (Fig. 2.3). El ácido sulfúrico, junto con otros ácidos mezclados con el viento (como el nítrico), puede ser arrastrados cientos de kilómetros desde el origen de la emisión (Granados, y col., 2010), y precipitarse en forma de lluvia, granizo, nieve o niebla. Las consecuencias de la lluvia ácida son daño foliar en las plantas, disminución del pH en cuerpos de agua en perjuicio de peces y otros organismos acuáticos, acidificación de suelos, disminución del rendimiento agrícola, y dentro de áreas urbanas la acelerada corrosión de estructuras metálicas, monumentos y edificios de piedra caliza y mármol.

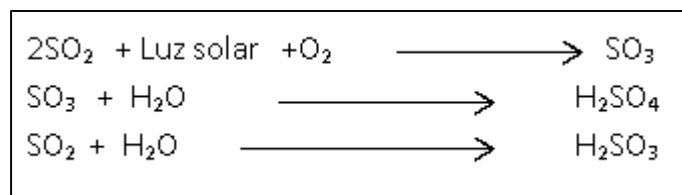


Figura 2.3. Reacciones del dióxido de azufre en la atmósfera (Kotz y col., 2008).

2.2.2 Efectos directos sobre la salud

Los efectos negativos de los compuestos azufrados emitidos a la atmósfera se deben principalmente a su propiedad irritante, pues al entrar en contacto con la humedad de las vías respiratorias se convierte en ácido sulfuroso, que irrita las mucosas provocando respuestas en el organismo como inflamación, hiperactividad bronquial y hemorragia alveolar (Wlgenstam y col., 2016); además el SO_2 una vez disuelto con la humedad de las vías respiratorias puede fácilmente pasar al torrente sanguíneo y distribuirse por el cuerpo, incluso pueden provocar daño cardiopulmonar (Meng, 2003), todos estos efectos se presentan bajo exposiciones a altas concentraciones (cientos de ppm en volumen) de SO_2 , aunque se sabe que la bronco-constricción en humanos se presenta a partir de 5 ppm, y en personas más sensibles lo hacen a 1 o 2 ppm (Work y col., 2005). Aun así estas concentraciones son muy altas comparadas con las concentraciones ambientales naturales que se mantienen por debajo de 1 ppm. Es importante mencionar que no se tiene certeza en cuanto a los efectos perjudiciales del SO_2 en la salud de la población en general, pues la mayoría de los estudios realizados sobre los efectos del SO_2 en la salud humana se han realizado sobre personas vulnerables (ej. asmáticos), a altas concentraciones, cortos periodos de exposición, etc; además en muchos de esos estudios se obtuvieron resultados poco significativos estadísticamente, por lo que son poco representativos del grueso de la población, de las condiciones ambientales y no dan información sobre efectos a largo plazo por exposiciones crónicas. En cualquier caso los estudios apuntan a que los efectos del SO_2 en bajas concentraciones (≤ 1 ppm) solo provocan reacciones adversas leves y pasajeras en personas vulnerables. Por ejemplo en el caso particular de los asmáticos Los efectos adversos son significativos estadísticamente a partir de 0.4 ppm (Goodman y col., 2010).

2.2.3 Desempeño de los vehículos

Otro problema con el contenido de azufre en los combustibles es el desgaste del motor causado por la producción de SO_3 y agua durante la combustión, los cuales al combinarse forman ácido sulfúrico que se condensa y corroe las partes más frías del sistema de combustión, tales como las guías de las válvulas de admisión y escape, o las camisas de los cilindros; si estas se encuentran por debajo de la temperatura de rocío del ácido sulfúrico a la presión de funcionamiento; como la eficiencia de un motor aumenta con la

relación de compresión, y la temperatura de rocío aumenta con la presión (Conde y col., 2005). Además se sabe también que el contenido de azufre en los combustibles perjudica el desempeño de los sistemas catalíticos de postcombustión de los gases de escape. (Parlamento del Consejo Europeo, 2003).

2.3 Normatividad

2.3.1. Normas de Estados Unidos de América

En Estados Unidos de América, la reducción del contenido de azufre en los combustibles se planteó en la “Clean Air Act”(Acta para aire limpio) redactada en 1990, a partir de ese momento se empezó a disminuir el contenido de azufre en los combustibles. La Institución encargada de realizar la normalización al respecto es: la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés). La EPA comenzó por reducir el azufre en el diésel automotriz de 5,000 ppm a 500 ppm en octubre de 1993; después a partir de junio del 2006 el límite se redujo a 15 ppm. En cuanto a diésel para maquinaria móvil agrícola-forestal, locomotoras y combustibles de uso marino ligero el límite se redujo de 5,000 ppm a 500 ppm en junio del 2007; después el límite se redujo a 15 ppm para el diésel para maquinaria móvil agrícola-forestal en junio del 2010, y el combustible para locomotoras y uso marino ligero en junio del 2012, mientras que el combustible de uso marino pesado se limitó a 1,000 ppm a partir del 2009. En cuanto a la gasolina la EPA redujo el contenido de azufre en la gasolina a 300 ppm como máximo en 2004, para después en el 2006 reducirlo a un máximo 120 ppm; y desde enero del 2017 la gasolina contiene 10 ppm de azufre en promedio (al año) y 80 ppm como máximo (por lote) (TransportPolicy, 2017).

2.3.2. Normas de Europa

En Europa el contenido de azufre en los combustibles comenzó a reducirse desde el año de 1998; en la directiva 98/70/CE la Unión Europea toma la decisión de que a partir del 1 de enero del 2000 la gasolina contenga 150 ppm (en peso) de azufre como máximo, y para el 1 de enero del 2005 el contenido sea 50 ppm. En el caso del diésel automotriz el límite a partir del 1 de enero del 2000 fue de 350 ppm como máximo y a partir del 1 de enero del 2005 de 50 ppm. La directiva 2003/17/CE dispuso que el la gasolina y el diésel automotriz tuvieran una concentración máxima de azufre de 10 ppm a partir del 1 de enero del 2009; además especifica que el contenido de azufre en el diésel para maquinaria móvil de uso agrícola-forestal sea como máximo 1000 ppm. En la directiva 2009/30/CE se dispone que a partir del 31 de diciembre del 2011 solo se distribuya diésel para maquinaria móvil agrícola-forestal con un máximo de 10 ppm de azufre. Por último en la directiva 2016/802 se dispone los límites de azufre para combustibles líquidos de uso marino (Tabla 2.6).

Tabla 2.6. Especificaciones del contenido de azufre dispuestos en la directiva 2016/802/CE.

Combustible	ppm (peso) de azufre	Fecha de inicio	Observaciones
Combustóleo pesado ⁴	10000	10 de junio del 2016	
Gasóleo ⁵	1000	10 de junio del 2016	
Combustibles de uso marino ⁶ : diésel, gasóleo, combustóleo.	35000	10 de junio del 2016	El límite será 1,000 ppm para zonas especiales
	5000	1 de enero del 2020	

2.3.3. Normas de México

La norma NOM-086-ECOL-1994, expedida el 22 de diciembre de 1994, especificó las características de combustibles líquidos y gaseosos con el fin de cuidar la calidad del aire (Tabla 2.7). La norma entró en vigor 60 días después de su promulgación aunque no todas sus disposiciones surtieron efecto de forma inmediata sino que se fueron poniendo en práctica gradualmente comenzando en el año de 1995 y terminando en 1998.

Tabla 2.7. Contenido de azufre en los combustibles líquidos, Norma -086-ECOL-1994⁷.

Combustible	Contenido de azufre ppm (en peso)
Magna SIN	1,000
Nova plus	1,500
Diesel SIN	500
Diesel desulfurado	5,000
Turbosina	3,000
Diesel industrial	500
Gasóleo industrial	20,000
Combustóleo pesado	40,000

El 30 de enero del 2006 se publicó la norma: NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental (Tabla 2.8), su objetivo fue el de regular las especificaciones que deben cumplir los combustibles fósiles

⁴ Combustible utilizado en calderas industriales

⁵ Combustible generalmente utilizado para calefacción y maquinaria pesada

⁶ Cualquier combustible que se utilice en los barcos ya sea para locomoción, funcionamiento de máquinas o generación de electricidad.

⁷ La tabla ya contiene las modificaciones realizadas en diciembre de 1997

líquidos y gaseosos comercializados en el país. De igual forma sus disposiciones surtieron efecto de forma gradual.

Tabla 2.8. Contenido de azufre en combustibles líquidos, norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005⁸.

Combustible	Contenido de azufre en ppm (en peso)			
	Entrada en vigor		Octubre de 2008	Enero de 2009
Pemex magna	500 como máximo en ZM ⁹ , 1,000 para RP ¹⁰		30 en promedio, 80 como máximo en ZM	30 en promedio, 80 máximo en RP
	Entrada en vigor		Octubre de 2006	
Pemex Premium	250 en promedio 300 como máximo		30 en promedio 80 como máximo	
Pemex diesel	Entrada en vigor	Enero de 2007	Enero de 2009	Septiembre de 2009
	500 como máximo	15 como máximo en FN ¹¹	15 como máximo en ZM	15 como máximo para el RP
Diesel	5,000 como máximo al entrar en vigor			
Turbosina	3,000 como máximo al entrar en vigor			
Gasóleo domestico	500 como máximo al entrar en vigor			
Diesel industrial	500 como máximo para el valle de México y 5,000 en el RP al entrar en vigor			
Combustóleo	40,000 como máximo al entrar en vigor			

Posteriormente el 30 de octubre del 2015 se publicó la norma de emergencia NOM-EM-005-CRE-2015 (Tabla 2.9), cuyas especificaciones entraron en vigor al día siguiente de su publicación. Esta norma de emergencia fue publicada debido a la próxima aplicación de los artículos 78 y 79 de la ley de hidrocarburos.

⁸ La tabla ya contiene las modificaciones realizadas en octubre del 2006

⁹ Zonas metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey

¹⁰ Resto del país

¹¹ Frontera Norte

Tabla 2.9. Contenido de azufre, norma NOM-EM-005-CRE-2015.

Combustible líquido		Contenido de azufre en ppm(en peso)	
Pemex magna		1,000 como máximo	
Pemex Premium		30 en promedio 80 como máximo	
Diésel automotriz		Entrada en vigor	1 de diciembre de 2015
		15 como máximo para ZM Y FN. 500 máximo en el RP	15 como máximo para los CE1 ¹²
Diésel agrícola/marino		500 como máximo (15 para él de importación)	
Turbosina		3000 como máximo	
Diésel industrial		500 para la zona metropolitana del valle de México, 20,000 para CE2 ¹³ y 5000 para RP.	
Gasóleo domestico		500 como máximo	
Combustóleo		40,000 como máximo	
Gas avión		500 como máximo	
Combustóleo intermedio	IFO-180	40,000 como máximo	
	IFO-380	45,000 como máximo	
Gasolinas de llenado inicial		De 30 a 80	

2.4 Hidrotratamiento del petróleo

Se conoce como hidrotratamiento a una variedad de procesos en los cuales una fracción de petróleo se pone en contacto con una corriente de hidrógeno, generalmente en un reactor de lecho empacado, con el fin de eliminar impurezas, sobre todo heterocompuestos. En el hidrotratamiento tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). Según el objetivo del HDT (Hidrotratamiento) puede ser nombrado más específicamente como: hidrodesmetalización, hidrodesnitrogenación, hidrodesoxigenación, hidrodesaromatización; durante el proceso también puede ocurrir de forma accidental la hidrogenación de compuestos olefínicos y reacciones de ruptura catalítica o ruptura térmica (Pinzon, y col., 2001).

El hidroprocesamiento se lleva a cabo por varias razones, una de ellas ambiental; ya que de no ser hidrotratados, los combustibles al quemarse liberan a la atmósfera, junto con los gases de combustión, metales pesados y óxidos de nitrógeno y azufre. Por otro lado, los heteroátomos y los metales pesados pueden envenenar los catalizadores a base de metales nobles utilizados en otros procesos de refinación como es el caso del craqueo

¹² Corredores especiales indicados en el numeral 1.3 del anexo 1

¹³ Corredores especiales del Anexo 2

catalítico. Consecuentemente, el hidrotreatmento es uno de los procesos de más aplicación en la catálisis industrial de fracciones de crudo procesadas por año (Prins y col., 2008).

2.4.1 El proceso de hidrodesulfuración (HDS)

El proceso de hidrodesulfuración se considera parte de los procesos de purificación en el refinado del crudo. Esta operación tiene un objetivo doble, la eliminación de compuestos sulfurados para cumplir las normativas ambientales, y purificar la fracción del crudo que será posteriormente enviada a procesos con catalizadores especialmente sensibles al azufre, por ejemplo los catalizadores para reformado catalítico que se envenenan con 1 ppm de azufre.

La eficiencia en la remoción de azufre del petróleo depende fuertemente de la estructura de los compuestos azufrados que contenga. Debido a ello las velocidades de remoción de azufre pueden variar por varios órdenes de magnitud dependiendo de la calidad del crudo. Generalmente fracciones ligeras que contengan compuestos azufrados acíclicos tales como tioles y disulfuros son altamente reactivos, y pueden ser removidos bajo condiciones suaves; compuestos azufrados saturados cíclicos y sistemas aromáticos en el cual el azufre está presente en anillos de seis miembros son también altamente reactivos; sin embargo, los compuestos en los cuales los átomos de azufre se incorporan en un anillo aromático de cinco miembros (tal como tiofeno) son mucho menos reactivos, y la reactividad decrece a medida que la estructura del anillo llega a ser cada vez más condensada. (un anillo > dos anillos > tres anillos). Sin embargo para estructura de anillos altamente condensados (cuatro o más anillos), la tendencia es inversa y la reactividad tiende a incrementar cuando la estructura del anillo incrementa en tamaño (Weisser y col., 1973) Según (Hochgesang, 1952) la resistencia a la hidrodesulfuración de los compuestos tiofenicos se debe a que la energía de resonancia se encuentra entre 120 y 130 KJ/mol, energía menor a la del benceno pero lo suficientemente elevada para que la hidrodesulfuración sea energéticamente demandante.

Las condiciones de operación en el proceso de hidrodesulfuración son de entre 200 y 425°C y entre 1 y 18 MPa dependiendo, claro, de la calidad de la fracción tratada, por ejemplo las naftas se tratan a entre 260 y 340°C y entre 1.4 y 3.4 MPa. El proceso se hace poco eficiente al tratarse de fracciones muy pesadas. Algunas de las razones de la ineficacia de los catalizadores en la hidrodesulfuración de petróleos pesados se debe a:

- 1.- Gran contenido de metales que se depositan en los catalizadores y los desactivan.
- 2.- Acumulación de coque en la superficie del catalizador.
- 3.- Problemas de difusión en poros pequeños de moléculas grandes.

4.- Ramificaciones en las moléculas que generan impedimentos estéricos para la adsorción de la molécula (Javadli, Rashad y De Klerk, 2012).

La hidrodesulfuración se lleva a cabo mediante dos rutas químicas principales. Una es llamada la hidrodesulfuración directa o hidrogenólisis, en la cual el átomo de azufre es removido de la estructura y reemplazado por hidrógeno, sin la hidrogenación de algún doble enlace carbono-carbono. La otra ruta es llamada hidrogenación, en ella al menos un doble enlace carbono-carbono es hidrogenado antes de que el átomo de azufre sea removido y reemplazado por hidrógeno.

De las dos rutas antes mencionadas se prefiere que la hidrodesulfuración ocurra vía hidrogenólisis debido a que la ruta de hidrogenación ofrece ciertos inconvenientes como mayor consumo de hidrógeno (que es un reactivo muy caro), saturación de compuestos aromáticos y olefinas, con la consecuente disminución del número de octano. Además puede ser un camino más lento por cuestiones termodinámicas, ya que algunos de los pasos del mecanismo son reversibles y la concentración de los intermediarios en el equilibrio es baja, sobre todo a temperaturas mayores a 350° C, ya que a partir de esta temperatura la constante de equilibrio es inferior a la unidad (Javadli y col., 2012; Vrinat, 1986). A pesar de lo anterior hay ocasiones en que se prefiere la ruta de hidrogenación, esto ocurre cuando se procesan fracciones con gran concentración de compuestos aromáticos refractarios los cuales al hidrogenarse pierden la estabilidad conferida por la resonancia, se vuelven más reactivos y entonces el azufre puede ser removido de la molécula; esto limitado a si el costo del hidrógeno no es prohibitivo (Javadli y col., 2012).

Es importante hacer notar que además de la hidrogenación de los dobles enlaces ocurridos antes de que el azufre sea removido, los dobles enlaces pueden ser hidrogenados después de la remoción del azufre. Esto a menudo conduce a la confusión en interpretación en los resultados de datos experimentales, en el caso por ejemplo del Dibenzotiofeno (DBT) las rutas pueden producir el ciclohexilbenceno como producto final.

Houalla y col. (1978) propusieron el esquema de reacción para la HDS del dibenzotiofeno (Fig. 2.4). El mecanismo indica que la conversión sigue la ruta de menos consumo de hidrógeno, y la hidrogenación de bifenilo y ciclohexilbenceno es lenta. La velocidad de hidrogenación de dibenzotiofeno se incrementa con el incremento de la concentración de H₂S, y es dependiente de la composición del catalizador (Houalla y col., 1978).

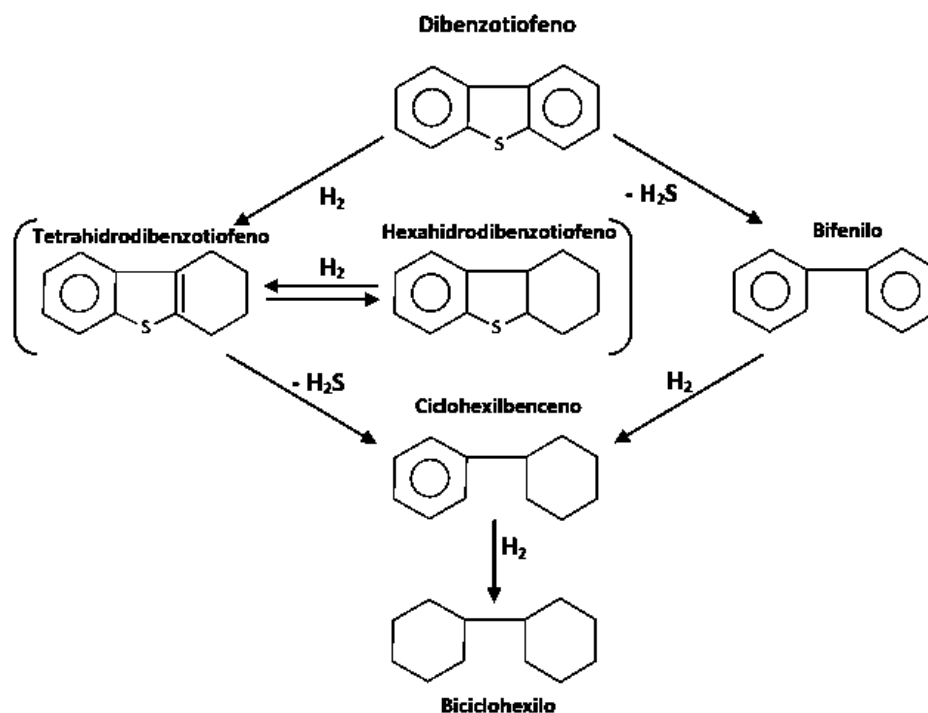


Figura 2.4. Esquema de reacción de la HDS del DBT (Houalla y col., 1980).

2.5 Catalizadores para HDS: desarrollo y descubrimientos

2.5.1 Sulfuros de metales de transición en la industria

Los sulfuros de metales de transición (TMS por sus siglas en inglés) juegan un papel importante en la industria del petróleo. Debido a su resistencia a envenenamiento, los TMS son los catalizadores únicos para la remoción de heteroátomos (S, N, O). Para la hidrosulfuración de moléculas orgánicas como el tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno (DBT), se utilizan generalmente sulfuros de Mo y W soportados en alúmina, y promovidos por elementos del grupo VIII como el Co y Ni (Weisser y col., 1973). Se tiene conocimiento de sulfuros más activos como el Ru, Rh, Ir u Os (Fig. 2.5 a,b), sin embargo no se utilizan en la industria ya que su precio es exorbitante (Fig. 2.6).

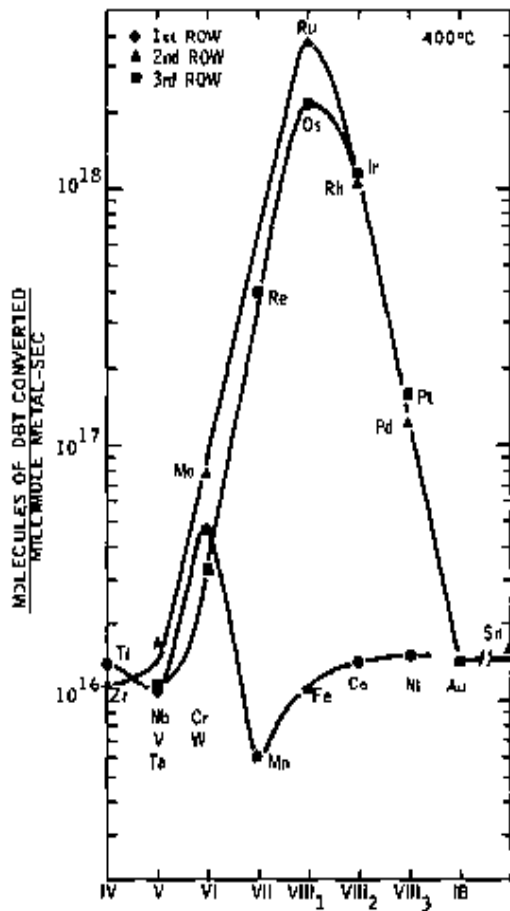


Figura 2.5 a. Actividad de los metales de transición según su ubicación en la Tabla periódica (Chianelli y Pecoraro, 1981).

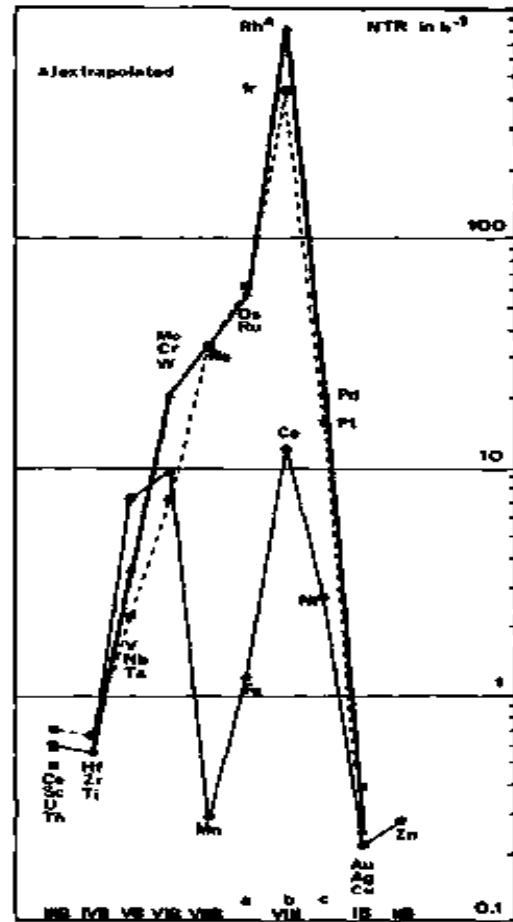


Figura 2.5 b. Actividad de los metales de transición según su ubicación en la Tabla periódica (Ledoux, 1985).

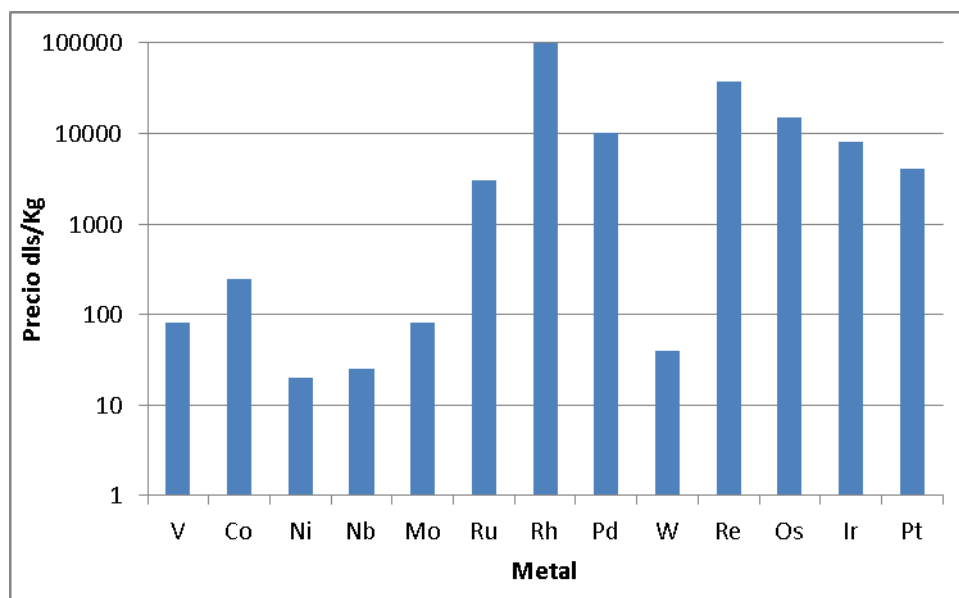


Figura 2.6. Comparación de los precios de diferentes metales de transición.

La elección del catalizador depende de la configuración de la refinería, de las características de la alimentación (el nitrógeno inhibe la hidrosulfuración y los metales envenenan el catalizador), y la disponibilidad de hidrógeno (Topsøe y col., 2005); generalmente los sulfuros promovidos con Co producen catalizadores con mejor desempeño en la hidrogenólisis, mientras que los promovidos con Ni suelen tener mayores propiedades hidrogenantes y mejor desempeño en hidrosdenitrogenación (HDN) (Quian, Weihua, y col., 2002).

Actualmente, el diesel de ultra bajo azufre es obtenido mediante el uso de catalizadores comerciales como los de la serie STARS: KF-757, KF-758 y KF-848 producidos por Albemarle; la serie BRIM: TK-554, TK-574 y TK-576 producidos por la compañía Haldor Topsøe, y algunas marcas de procedencia rusa como RC-231, RC-342, NCYU-232, y NCYU-500 (Klimov, y col., 2010), muchos de ellos sacados al mercado a inicios de los años 2000.

En el año 2001 se comenzó a comercializar el catalizador NEBULA (desarrollado por las compañías ExxonMobil y Akzo Nobel); para el año 2005 ya se utilizaba en 15 unidades industriales, y a partir de entonces se han comercializado diferentes versiones basadas en la tecnología NEBULA. A diferencia de los otros catalizadores esta serie, se trata de un catalizador másico trimetálico que incluye NiMoW. Este catalizador es entre 2 y 5 veces más activo que otros catalizadores utilizados comercialmente, dependiendo de la calidad de la alimentación y la versión del catalizador; por ejemplo NEBULA-20 es al menos tres veces más activo que el catalizador KF-848. El éxito que ha tenido catalizador NEBULA se debe a que su actividad se encuentra en el límite de la capacidad de los sistemas de proceso instalados actualmente, lo que permite producir diesel de ultra bajo azufre sin realizar mayor inversión de capital fijo. Se han reportado catalizadores más activos, sin embargo no se han comercializado por diferentes razones como su alto precio, propiedades físicas inadecuadas, o una actividad demasiado alta que no puede ser cargado en los equipos actuales ya que estos no están diseñados para extraer la mayor cantidad de calor producida, o no poder proveer los flujos de alimentación necesarios (Eijsbouts, y col., 2007).

2.5.2 Desarrollo de los sulfuros y metales de transición como catalizadores

El origen del uso de los sulfuros de metales de transición comenzó a inicios del siglo XX, cuando investigadores alemanes buscaban una manera de licuar el carbón para obtener combustible. Ellos investigaron la hidrogenación de carbón usando catalizadores metálicos, y se dieron cuenta de que los metales quedaban convertidos en sulfuros. La primera referencia de catalizadores basados en sulfuros de molibdeno y cobalto capaces

de hidrodesulfurar productos líquidos de petróleo es una patente de I.G. Farben Industrie solicitada en 1928 (Chianelli, y col., 2009). Behuther y col. (1943) realizaron un estudio que demostró que la actividad catalítica de una mezcla mecánica de MoO_3 y CoO no es más que la suma ponderada de sus actividades individuales, mientras que un óxido mixto CoMoO_4 exhibe mayor actividad, es decir manifiesta un efecto sinérgico. Después se realizaron otros trabajos para estudiar el efecto sinérgico en combinaciones Co-Mo y Ni-Mo, los cuales encontraron la composición óptima para las relaciones $\text{Ni/Mo} = 0.6$ y $\text{Co/Mo} = 0.3$ (Chianelli, y Ledoux, 1994). También se han desarrollado estudios sobre los efectos sinérgicos en otras combinaciones metálicas; Zdrzil (1988) realizó una exhaustiva compilación sobre los resultados de esos estudios. Por otro lado también se han realizado estudios sobre la actividad de los diferentes sulfuros de metales de transición monometálicos, en los cuales se busca cual es el que tiene la mayor actividad en hidrodesulfuración (Chianelli y Pecoraro, 1981; Ledoux y col., 1985).

Otro aspecto importante que ha sido estudiado es la influencia en la actividad catalítica por parte del soporte, sobre todo el efecto de la alúmina. A lo largo de los años se ha discutido sobre si la alúmina influye en la actividad catalítica o solo es un sustrato inerte. Poco a poco se ha evidenciado que la alúmina si influye en la actividad del catalizador debido a la formación de enlaces Mo-O-Al como resultado de la interacción del Mo con grupos OH superficiales. Esto produce cierta dificultad para sulfurar el Mo, y puede influir en la cantidad de sitios activos formados en la superficie; estas interacciones también se han detectado en soportes como titania, interacción que posiblemente exista en otros óxidos usados como soporte (Topsøe y col., 2005; Leliveld, 1997).

2.5.3 Sulfuro de molibdeno como catalizador

El sulfuro de molibdeno MoS_2 es un material relativamente suave, color gris oscuro, con brillo metálico semejante al grafito, aunque es más denso que éste (4.8 g/cm^3); se encuentra de forma natural en la corteza terrestre y se le conoce como molibdenita, de hecho, de este mineral es de donde se extra el molibdeno metálico. Actualmente se ha investigado su uso en celdas fotovoltaicas, como semiconductor y como catalizador en la producción de hidrógeno; sin embargo sus usos más antiguos y comunes son como lubricante sólido o aditivo en lubricantes líquidos y como catalizador para hidrodesulfuración (Lansdown, 1999).

El sulfuro de molibdeno al igual que el sulfuro de tungsteno tiene una estructura cristalina hexagonal formada por láminas intercaladas formadas por tres capas, dos de azufre y una de molibdeno. La capa de átomos de molibdeno se encuentra en medio de las dos capas de azufre, estas láminas de se apilan para formar una estructura tridimensional (Fig. 2.7).

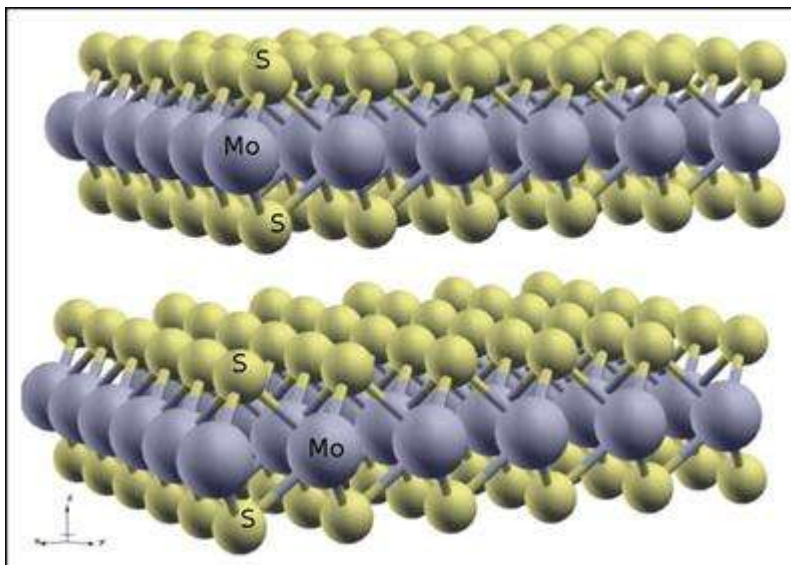


Figura 2.7. Arreglo laminado del sulfuro de molibdeno.

El proceso de hidrodesulfuración se lleva a cabo de forma directa (DSD) y/o por hidrogenación (HID). La desulfuración directa siempre se ha preferido, por lo cual es de interés sintetizar catalizadores que favorezcan dicha ruta, el caso del MoS_2 no es la excepción. El modelo “borde arista” explica que la selectividad del sulfuro de molibdeno depende del crecimiento cristalino. Según este modelo el sulfuro de molibdeno posee dos tipos de sitios activos: los sitios borde y los sitios arista. Para tal fin hay que imaginarse los cristales de MoS_2 como un cilindro formado por una serie de discos apilados, cada disco es una lámina de sulfuro; los bordes de las láminas forman la superficie curva del cilindro, mientras que las bases del cilindro son capas de azufre (Figura 2.8).



Figura 2.8. Representación del modelo borde-arista del sulfuro de molibdeno (Chianelli y Daage, 1994).

El modelo borde-arista considera las bases del cilindro como inactivas, mientras que la superficie curva contiene los sitios activos; los que se encuentran en los bordes de las láminas interiores se les llama sitios borde y son activos en la hidrodeshidrosulfuración directa, los sitios que se encuentran en los bordes de las láminas que forman las bases del cilindro se conocen como sitios arista, y en ellos ocurre hidrogenólisis e hidrogenación. De lo anterior se puede saber que para favorecer la selectividad hacia la hidrodeshidrosulfuración directa se tiene que minimizar la cantidad de sitios arista y maximizar la de sitios borde; esto se logra aumentando el número de láminas que conforman los cristales de MoS_2 y reduciendo su longitud. Cristalográficamente hablando, para tener una buena selectividad hay que favorecer el crecimiento cristalino en la dirección (002) (Chianelli y Daage, 1994).

2.5.4 Estructura y teorías sobre el origen de la actividad catalítica

La primera teoría para explicar la estructura de los catalizadores Co-Mo se conoce como teoría de la monocapa, propuesta por Schuit y Gates en 1973. Para este modelo imagínese una primera capa exterior que solo contiene átomos de azufre, cada uno de esos átomos se encuentra unido a un átomo de molibdeno, átomos que se encuentran formando una segunda capa localizada debajo de la primera capa, estos átomos de molibdeno están unidos a dos átomos de oxígeno, que también se encuentran en la segunda capa; cuando un átomo de azufre se arranca de la superficie por reducción del molibdeno de Mo^{5+} a Mo^{3+} se forma una vacancia, la cual es un sitio de adsorción para el azufre de los compuestos orgánicos azufrados. La presencia de cobalto en las capas subyacentes empujan hacia arriba a los iones aluminio a los sitios tetraédricos, por lo que los azufres de la primera capa ahora están unidos a dos átomos de molibdeno, de este modo al desprenderse un átomo de azufre, quedan dos átomos de molibdeno libres para absorber compuestos azufrados, lo que explica el efecto promotor del cobalto. Esta teoría fue rápidamente refutada (Chianelli y Pecoraro, 1981).

La segunda teoría fue la de teoría de intercalación (propuesta por Voorhoeve y Stuver en 1971) en la que se propone que los elementos del grupo VIII y del primer periodo (Fe, Co y Ni) pueden penetrar entre las láminas de sulfuro de Mo o W, las cuales están únicamente unidas por fuerzas de Van der Waals; Los metales promotores ocupan los huecos octaédricos entre las láminas. El problema con esta teoría es que para el MoS_2 esos compuestos intercalados solo pueden prepararse a más de 800°C , resultando en materiales con áreas superficiales demasiado bajas como para utilizarse como catalizadores. Posteriormente los autores de esta teoría argumentaron que la intercalación podría llevarse a cabo en los bordes del MoS_2 renombrándole ahora como pseudo-intercalación (Chianelli y Pecoraro, 1981).

La tercera propuesta fue hecha por Delmon y col. (1973), ellos basaron su teoría en la interacción entre dos fases: MoS_2 y Co_9S_8 las cuales se ayudaban entre sí para llevar a cabo la reacción de hidrodesulfuración, lo que implica que los sitios activos se encuentren en la interface, a esta teoría se le conoce como teoría de sinergia por contacto (Fig. 2.9).

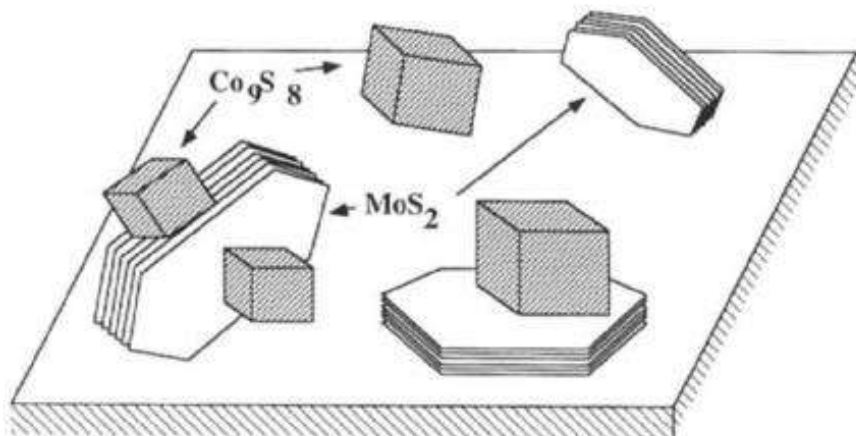


Figura 2.9. Modelo de actividad por contacto sinérgico (Delmon y col., 1973).

Según esta teoría la reacción ocurre mediante un mecanismo llamado de control remoto (Fig. 2.10), en el cual la molécula azufrada se adsorbe en el MoS_2 y se hidrodesulfura por la migración disociativa de hidrógeno proveniente del Co_9S_8 . La teoría era fácilmente refutada porque la hidrodesulfuración ocurría en ambas fases por separado. La teoría fue fuertemente criticada por su exagerada simpleza; simpleza debida al imperante desconocimiento de aquel entonces sobre la existencia de otras fases (como el CoMoS_2). A pesar de su simpleza dejó en claro la importancia de que el catalizador debía tener los ingredientes adecuados para la promoción; por otro lado no puede considerarse completamente inútil ya que podría decirse que en la interface ocurre el fenómeno de pseudo-intercalación, como se le conoce actualmente (Chianelli y Pecoraro, 1981).

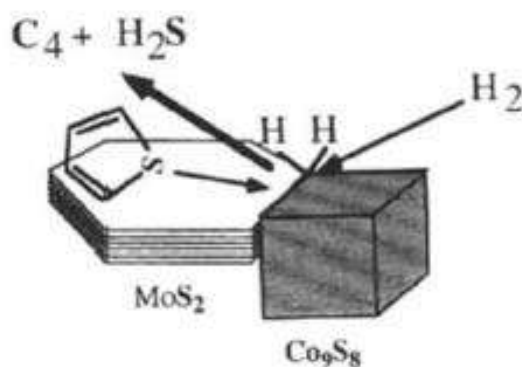


Figura 2.10. Ilustración del mecanismo de control remoto (Delmon y col., 1973).

Hay una manera de fusionar conceptos de las teorías antes mencionadas (Phillips y Fote, 1976), en el cual se explica con ayuda de un hipotético diagrama de fases Co/Mo. La explicación consiste en que puede haber MoS_2 puro al cual se agrega Co poco a poco; este cobalto se irá acomodando en los bordes del MoS_2 , como en la teoría de intercalación, formando la fase CoMoS_2 . La cantidad de cobalto que pueda intercalarse en los bordes del sulfuro dependerá del área total de los bordes; cuando los bordes del MoS_2 se saturan es cuando se obtiene el máximo efecto de promoción, en este punto solo se tiene CoMoS_2 . Si se continua agregando Co, se comenzara a formar Co_9S_8 como una fase separada y entonces el efecto de promoción comienza a disminuir. Eventualmente se llegará a un mínimo de promoción, después de este mínimo lo que se tiene ya no es Co promoviendo al MoS_2 , sino Mo promoviendo Co_9S_8 (Fig. 2.11). El máximo ubicado en la región de promoción del Co_9S_8 se debe a la dificultad de sintetizar Co_9S_8 con altas áreas superficiales.

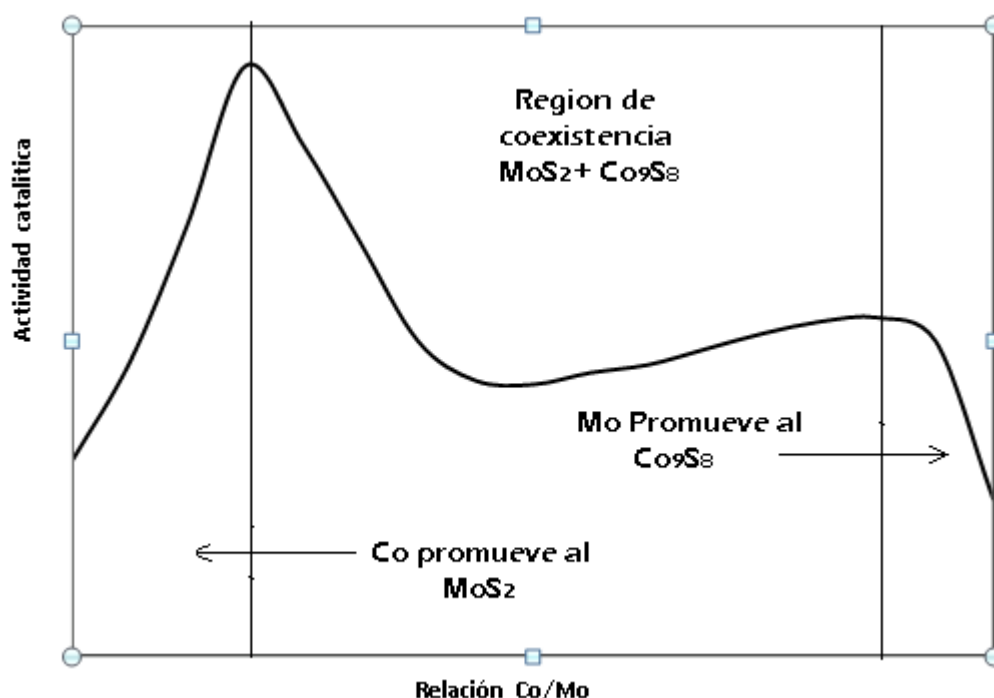


Figura 2.11. Diagrama hipotético de fases Co-Mo (Chianelli y Pecoraro, 1981).

2.5.5 Carbono en los catalizadores

Si bien se ha estudiado bastante el efecto de promoción del cobalto y níquel, el efecto del carbono en la actividad de los sulfuros no ha sido estudiado tan exhaustivamente. Esto debido en parte a las dificultades analíticas involucradas, y a que generalmente es ignorado suponiendo que no influye ni en la estructura ni en la actividad catalítica. Las primeras evidencias a favor de que el carbono si tiene influencia sobre la actividad catalítica fueron obtenidas a partir del estudio de un RuS_2 sometido a 1,000 horas de

ensayo en la reacción de hidrodesulfuración (Chianelli y Pecoraro, 1981). El resultado fue la observación del reemplazamiento del azufre por el carbono en los bordes del sulfuro, obteniéndose un sulfocarburo superficial de la forma $\text{RuS}_{2-x}\text{C}_x$ que no afecta el grueso del material, además estabiliza la estructura provocando una disminución en la longitud y apilamiento de los cristales del sulfuro (Berhault, y col., 2001).

La entidad superficial $\text{MS}_{2-x}\text{C}_x$ (M = metal de transición) también se ha identificado por medio de técnicas como EELS y NEXAFS en catalizadores activados con un agente sulfurante carbonado, como el sulfuro y disulfuro de metilo, u obtenidos por la descomposición de tiosales con cationes orgánicos usados como precursores catalíticos. La existencia de especies carburadas en la superficie sugiere la adecuada necesidad de desarrollar un modelo estructural sobre los sulfuros en la que se incluya al carbono (Chianelli y col., 2009).

2.6 Métodos de preparación de sulfuros

2.6.1 Sulfuración de óxidos, metales y sales

La forma más común de obtener sulfuros es mediante la sulfuración de óxidos (soportados o no soportados), estos óxidos pueden ser el reactivo inicial u obtenerse a partir de la calcinación de sales precursoras; la naturaleza de las sales precursoras varía mucho, se pueden utilizar nitratos, sulfatos, cloruros, acetatos u oxometalatos (Zdrazil, 1988), también se pueden utilizar diferentes complejos preparados en laboratorio como los heteropoliácidos (Mozhaev, et al, 2016). En el caso de desear catalizadores promovidos se pueden combinar diversos precursores que contengan diferentes metales.

Las sales precursoras pueden o no impregnarse en un soporte y después calcinarse y/o sulfurarse, tratándose de catalizadores soportados el método más común es el de impregnación incipiente, en el cual los sulfuros mixtos pueden obtenerse por la impregnación consecutiva de los compuestos que contengan los metales deseados, o impregnarse todos los metales al mismo tiempo, en tal caso se conoce como co-impregnación.

En algunos casos las sales precursoras se pueden sulfurar directamente, si estas dan lugar al sulfuro a la temperatura de sulfuración, esto es sobre todo conveniente cuando se requieren altas temperaturas de calcinación que puedan dañar el soporte, también se pueden obtener sulfuros por reacción de los elementos metálicos con azufre o sulfurándolos con H_2S , aunque esto generalmente solo se usa cuando el sulfuro deseado no es fácil de obtener por otros métodos (Zdrazil, 1988).

La sulfuración es una operación de suma importancia; la temperatura, la concentración del agente sulfurante y el tiempo son, precisamente en ese orden, las principales variables que determinan la actividad del catalizador; para definir las hay que tomar en cuenta la dificultad que el óxido o precursor presente para convertirse en sulfuro. Otros aspectos a tomar en cuenta son el agente sulfurante y su concentración, se ha detectado que el mejor agente sulfurante es la mezcla H_2S/H_2 , aunque industrialmente son más utilizados compuestos como sulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo, ya que el H_2S es difícil conseguir en las cantidades necesarias (Zdrazil, 1988).

2.6.2 Síntesis en fase líquida

Por precipitación

En este caso los precursores que darán lugar al sulfuro se disuelven en agua u otro solvente; los precursores pueden ser una sal que contenga el metal y un compuesto que contenga azufre, la precipitación se lleva a cabo controlando la temperatura y el pH, ya precipitado el sulfuro este se lava, filtra y seca, los sulfuros obtenidos por este método suelen ser poco cristalinos y no estequiométricos. Lamentablemente este método tiene las siguientes desventajas: los materiales obtenidos tienen poca resistencia mecánica, muchos de los sulfuros precipitados son sensibles a la oxidación y a la hidrólisis, y por último no todos los sulfuros pueden ser sintetizados por este método, pues en algunos casos se obtienen otros compuestos como hidróxidos o se consigue la precipitación de una mezcla de productos (Zdrazil, 1988).

Por precipitación homogénea de sulfuros

En el caso especial de la llamada "precipitación homogénea de sulfuros" los reactivos son oxometalatos y el compuesto con azufre es el sulfuro de amonio; el oxometalato se disuelve en una solución de sulfuro de amonio de aproximadamente 20% en peso, la solución se mantiene a unos $70^\circ C$ aproximadamente para evaporar el solvente completamente, el residuo obtenido es posteriormente sometido a un tratamiento térmico para obtener el sulfuro, ya que en realidad el producto obtenido de esta reacción no es un sulfuro sino un tiometalato.

Por comaceración

El método de comaceración consiste en hacer reaccionar óxidos recientemente preparados con una solución de sulfuro de amonio a temperatura moderada ($70^\circ C$), la suspensión se agita de manera continua y se evapora el solvente hasta sequedad, el residuo es sometido a tratamiento térmico bajo vacío para obtener el sulfuro (Chianelli et al, 1994).

2.6.3 Aleado mecánico

En este método los óxidos metálicos son molidos en un molino de bolas durante un tiempo definido, la fricción y colisiones de los materiales contra las bolas de molienda y las paredes del molino provoca que los cristales de los óxidos se rompan, deformen, y fusionen, el resultado de este proceso es un material poco cristalino, con una gran cantidad de defectos, discontinuidades en su red cristalina e irregularidades en el borde de grano. Las propiedades del material final dependen de parámetros como: tipo y material del molino, tiempo de molienda, atmósfera de molienda, temperatura y relación peso del medio de molienda-peso del material; en algunos casos se puede adicionar agentes de control de proceso que eviten la aglomeración excesiva de los polvos o su incrustación en el instrumento de molienda (El- Skandarany, 2001). Esta técnica es útil para obtener partículas de tamaño nanométrico y con mayor área superficial específica respecto al material de partida, e incluso fases metaestables que no pueden obtenerse por otros métodos (Andonova y col., 2006).

2.6.4 Descomposición térmica de tiosales

En este caso se parte de un compuesto que tenga azufre y un metal como parte de su molécula, los compuestos que cumplen con este requisito son los tiometalatos, siendo los más usados los que incluyen un catión de amonio cuaternario. Estos materiales son en un principio cristalinos y en su molécula el azufre ya está unido de forma tetraédrica al metal de transición, al igual que en el sulfuro. Además también se pueden sintetizar tiometalatos complejos que contengan más de un metal en su molécula, a partir de los cuales se obtienen sulfuros mixtos.

Para obtener el sulfuro los tiomolibdatos se descomponen térmicamente a temperaturas de entre 225 y 450°C, bajo atmósfera reductora, sulfurante o inerte (H_2 , H_2S/H_2 , He, Ar) aunque también pueden ser descompuestos durante la hidrosulfuración dentro de un reactor. Durante el tratamiento térmico las tiosales se descomponen liberando compuestos gaseosos, procedentes del catión orgánico, estos gases influyen en el desarrollo de una alta área superficial en el sulfuro final, también ayudan a obtener una buena dispersión cuando lo que se desea es un sulfuro mixto.

La temperatura, la atmósfera y el programa de calentamiento influyen en las características finales del catalizador a obtener. Por ejemplo, bajo atmósfera inerte se suelen obtener sulfuros con azufre en exceso, en cambio en atmósfera de hidrógeno se suelen obtener con deficiencia de azufre, por lo que se prefiere usar una mezcla de H_2S/H_2 para obtener sulfuros estequiométricos. Por otra parte el tiempo del tratamiento, la temperatura máxima del tratamiento y el programa de calentamiento influyen en el área

superficial que puede variar desde unos cuantos metros cuadrados por gramo hasta cientos de metros (Zdrazil, 1988).

2.7 Tiomolibdatos

Los tiometalatos se conocen desde la época de Berzelius, él descubrió que en los oxoaniones metálicos los átomos de oxígeno eran sustituidos por azufre, cuando estos eran burbujeados con H_2S mientras se encontraban en solución acuosa. Berzelius sintetizó muchas tiosales, pero no las caracterizó completamente, debido a la falta de desarrollo de técnicas analíticas de aquel entonces. Posteriormente a finales del siglo XIX se estudiaron los tiometalatos de los elementos del Grupo VI de la tabla periódica. Ya en la segunda mitad del siglo XX el interés por los tiometalatos surgió encaminado a aplicaciones catalíticas y bioquímicas.

2.7.1 Métodos de obtención

Todos los tiometalatos se obtienen comenzando a partir de oxocompuestos, en este caso de molibdeno. Generalmente se parte de compuestos como Na_2MoO_4 o $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, los cuales se disuelven en soluciones que contengan NH_4OH y a través de las cuales se burbujea H_2S mientras la solución se agita vigorosamente. Esta operación se puede realizar a temperatura ambiente o con leve calentamiento (60°C). Este proceso también puede realizarse disolviendo los oxocompuestos y mezclándolos con una solución concentrada de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ a temperatura moderada (60°C) de lo cual se obtiene únicamente $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$.

La sustitución progresiva de los átomos de oxígeno por azufre se controla mediante la concentración del H_2S y la temperatura de reacción, según el tiocompuesto que se quiera sintetizar. Así, si se quiere sintetizar $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (Fig. 2.12), es preferible usar temperaturas alrededor de $(50, 60)^\circ\text{C}$, y/o utilizar prolongados tiempos de burbujeo, mientras que si el compuesto deseado es el $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3\text{S}$ o $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ es mejor utilizar temperaturas cercanas a 0°C y tiempos de burbujeo cortos. McDonald y col. (1983) sintetizaron $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ y sus respectivos homólogos con tungsteno.

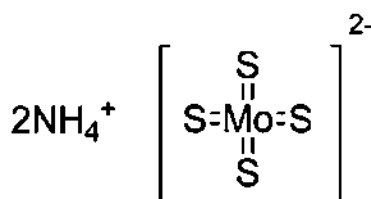


Figura 2.12. Estructura del tetratiomolibdato de amonio.

En el caso particular de los tiomolibdatos de tetraalquilamonio la siguiente etapa es un intercambio catiónico con un haluro o hidróxido de amonio cuaternario en solución acuosa, u otro solvente como acetonitrilo o metanol. El solvente utilizado depende del tamaño de la cadena alquílica del haluro; los de cadenas cortas como metil- o etil- son altamente solubles en agua, mientras que los de cadenas como el hexil- son muy poco solubles en agua, lo que hace necesario aumentar la temperatura o cambiar a un solvente orgánico (Alonso y col., 1997; 2001). Incluso se han usado síntesis en donde el haluro de tetraalquilamonio de cadena larga se disuelve en un solvente orgánico y se agita con una solución acuosa de alguna tiosal inicial; en este caso la reacción se lleva a cabo en la interfase (Anglin y col., 1982). Por último, los tiosales MoS_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}_2^{2-}$ o $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ exhiben propiedades químicas semejantes, por lo que las tiosales de tetraalquilamonio se pueden obtener a partir de todos ellos.

2.7.2 Estructura y propiedades químicas

Los oxometalatos y tiometalatos son de gran interés químico, particularmente los tiomolibdatos tienen mucha importancia en la química de complejos de coordinación. Esto debido a dos de sus propiedades: por una parte funcionan como ligandos bidentados con propiedades quelantes, lo que les permite formar heterocompuestos; por otro lado los aniones tetratiomolibdato pueden unirse entre sí formando aniones complejos.

Las anteriores propiedades permiten crear una gran cantidad de complejos con estructura y características interesantes, dando lugar a lo que se le podría llamar “química del molibdeno”. A pesar de eso hay que aclarar que estas propiedades no son precisamente exclusivas del molibdeno, sino que son compartidas en cierto grado con otros metales de transición sobre todo con el tungsteno, de tal manera que cualquier compuesto de molibdeno tiene su homólogo de tungsteno.

Polianiones

Cuando una solución acuosa de MoS_4^{2-} es acidificada se obtienen especies condensadas, llamadas polianiones (Fig. 2.13), tales como $[(\text{HS})\text{MoS}_3]^{1-}$ y $\text{Mo}_3\text{OS}_8^{2-}$; este último también puede ser representado como $[\text{Mo}_3\text{OS}_8(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ya que contienen una molécula de H_2O débilmente enlazada como agua de cristalización.

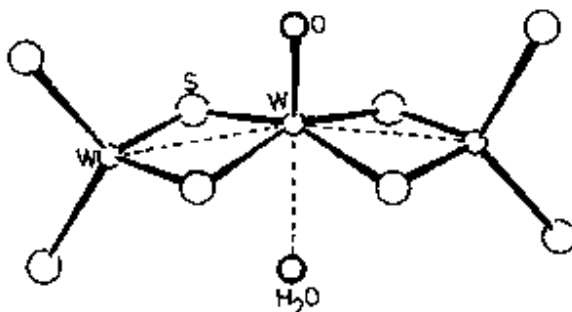


Figura 2.13. Estructura del $[W_3OS_8(H_2O)]^{2-}$ formada al acidificar una solución de WS_4^{2-} (el molibdeno forma una estructura idéntica) (Müller y col., 1981).

La acidificación produce hidrólisis, lo que da lugar a la condensación posterior. Otra forma de obtener un dímero es calentando las tiosales en un solvente orgánico, a partir del cual el ion tetratiomolibdato condensa, sin hidrólisis, formando el polianión $Mo_3S_9^{2-}$ (Fig. 2.14). En este caso es preferible utilizar tiosales con cationes orgánicos, que sean fácilmente solubles en agua, y cuidar que el solvente sea anhidro porque las pequeñas cantidades de agua presentes en la solución facilitan la formación de $Mo_3OS_8^{2-}$ (Müller y col., 1981).

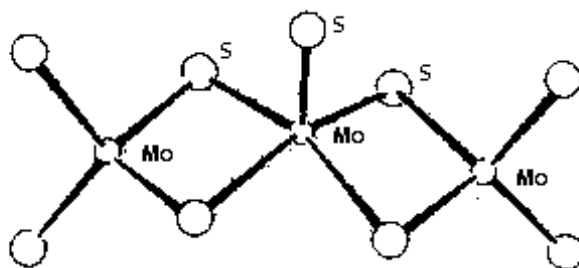


Figura 2.14. Estructura del ión $Mo_3S_9^{2-}$ (Müller y col., 1981).

Cabe señalar que estos solo son unos pocos ejemplos, y que existe gran cantidad de iones condensados, formados por gran número de unidades de MoS_4^{2-} , y también de $MoO_{n-x}S_x$ (donde $n = 4$ y $x = 1, 2, 3$).

Heteroaniones

Lo anterior hace referencia a iones con átomos de un solo metal, pero también existen polianiones en los que se incluye más de un tipo de metal, a estos condensados se les conoce como heteroiones. Un ejemplo de este tipo de complejos son los dianiones de fórmula $[M'(MS_4)_2]^{2-}$, donde $M = Mo, W$ y M' es cualquier otro metal de transición. Hasta el día de hoy se han sintetizado un gran número de estos complejos donde $M' = Fe, Ni, Co, Pt, Pd$ entre otros, dicho metal se encuentra atrapado entre dos unidades de MoS_4^{2-} mediante la interacción con dos azufres de cada unidad (Fig. 2.15). Es de esta forma como el ión MoS_4^{2-} muestra sus habilidades como ligando bidentado.

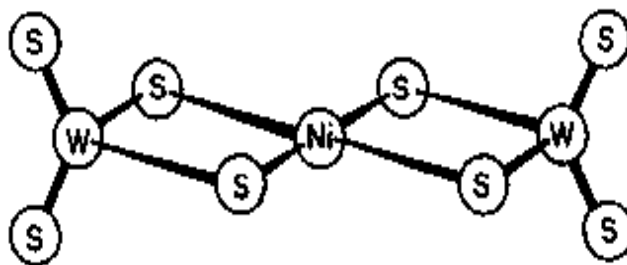


Figura 2.15. Estructura del ión $[Ni(WS_4)_2]^{2-}$ (El $[Ni(MoS_4)_2]^{2-}$ exhibe estructura idéntica) (Müller y col., 1981).

Existe otra estructura de heteroaniones en el cual el MoS_4^{2-} funciona como doble puente debido a la alta densidad electrónica de sus azufres; un ejemplo popular de este tipo de estructura es el $[(Cl_2Fe)_2MoS_4]^{2-}$ (Fig. 2.16).

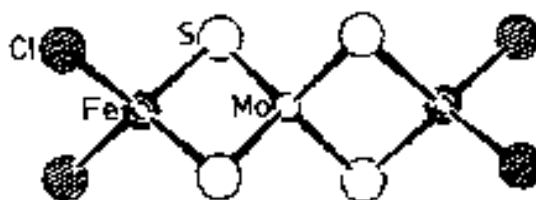


Figura 2.16. Estructura de puente del MoS_4^{2-} en el ión complejo $[(Cl_2Fe)_2MoS_4]^{2-}$ (Müller y col., 1981)

2.7.3 Usos de los tiometalatos

Los tiometalatos tienen dos áreas principales de aplicación: la catálisis y la bioquímica. Del lado de la catálisis se aprovecha la propiedad de que el metal (Mo o W) exhibe unión tetraédrica con los átomos de azufre; estructura que continúa igual después de convertirse en sulfuro mediante tratamiento térmico. Se ha sintetizado gran cantidad de catalizadores para hidrodesulfuración partiendo de moléculas de tiometalatos, en los cuales se estudia el efecto de diferentes cationes orgánicos o inorgánicos en la molécula, la presencia de otros metales dopantes, la influencia del soporte o las condiciones de síntesis en su actividad catalítica final (Cruywgen y col., 2003; Quian y col., 2002; Álvarez y col., 2004),

El otro campo de aplicación es la bioquímica, en la cual es de interés sintetizar complejos multinucleares partiendo siempre de tiometalatos simples. El interés por estos compuestos proviene de la investigación del funcionamiento de los centros activos de las enzimas, sobre todo de la nitrogenasa que posee centros metálicos Fe-Mo, y su función es ayudar a las bacterias a fijar el nitrógeno en el suelo. Otra enzima, la xantina oxidasa encargada de la hidroxilación y de la formación de ácido úrico, también es estudiada usando tiometalatos. Otro uso de los tiometalatos dentro de la investigación bioquímica es el estudio del antagonismo cobre-molibdeno en rumiantes, el cual provoca la muerte del

ganado por una deficiencia de iones cobre (McDonald y col., 1982; Müller y col., 1981). Entre sus más recientes aplicaciones están la investigación de iones de tetratiomolibdato como inhibidor de la angiogénesis, proceso mediante el cual se forman nuevos vasos capilares; y es de vital importancia para el crecimiento de tumores y otras enfermedades degenerativas, por último se usa en tratamientos clínicos en intoxicación por cobre en animales (Yang, Chun Tao y col., 2017).

Capítulo 3. Metodología

3.1 Síntesis

3.1.1 preparación del tiomolibdato de amonio

La síntesis se realizó de acuerdo al método utilizado por Bocarando y col. (2009). Se colocaron en un matraz kitasato de 250 ml, 10 g de heptamolibdato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$, que posteriormente se disolvieron en 30 ml de agua destilada, a la solución resultante se le agregó 100 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) , se agitó hasta que todo el $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ se disolviera y se colocó sobre una parrilla con agitación mecánica; el matraz se conectó a un equipo de burbujeo, el cual consiste en un tubo conectado a un tanque de ácido sulfhídrico e insertado en un tapón monohoradado, la salida lateral del matraz se conectó a una “trampa” de líquidos y a un matraz de hidróxido de sodio para neutralizar el H_2S no reaccionante. El burbujeo duró 3 horas a temperatura ambiente y con agitación moderada. Después de pasadas las tres horas se cerró la válvula de flujo de ácido y se liberó el ácido remanente del tubo (campana de extracción encendida), cuando el tubo dejó de burbujear se desmontó el matraz y se colocó en un baño con hielo, allí se dejó reposando durante 40 minutos, pasados los cuales se procedió a hacer lavados con acetona y filtrar con ayuda de una bomba de vacío, El precipitado se mantuvo en el embudo durante 40 minutos para que el vacío extrajera la mayor cantidad de humedad posible del precipitado, posteriormente se colocó en un vial con atmósfera de nitrógeno.

La reacción ocurrida durante la síntesis es la siguiente:

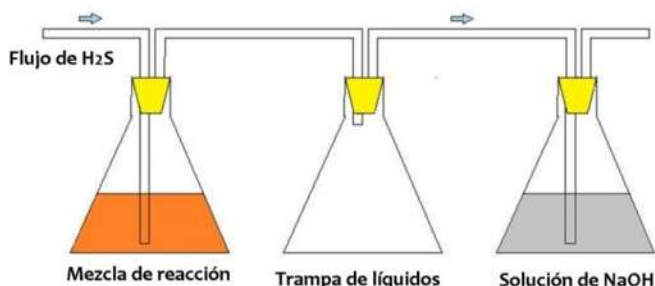
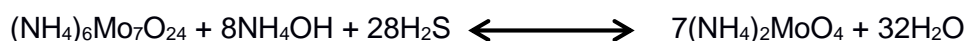


Figura 3.1 Sistema de burbujeo para síntesis de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

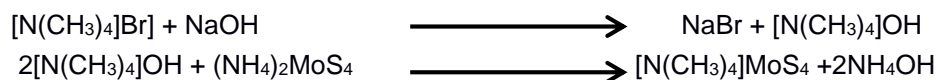


Figura 3.2 Cristales de tiomolibdato de amonio

3.1.2 Síntesis de las tiosales de tetraalquilamonio

Tiomolibdato de tetrametilamonio

Las sales se prepararon siguiendo el método usado previamente por Alonso y col. (1997; 2001). Esta sal se preparó mezclando dos soluciones, la primera de 0.9767g de bromuro de tetrametilamonio ($[\text{N}(\text{CH}_3)]\text{Br}$) y 0.2537g de NaOH en 7 ml de agua desionizada y la segunda de 0.8256g de tiomolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$) en 12 ml de agua desionizada. Se mezclan las dos soluciones; la reacción es instantánea notándose por un cambio de color en la mezcla reaccionante, que inicialmente es de color café rojizo muy oscuro y cambia a un tono más claro, la mezcla de las dos soluciones se mantuvo en agitación durante 10 minutos para garantizar que todo el tiomolibdato reaccionara, posteriormente la mezcla reaccionante se introdujo al refrigerador (5°C) durante 60 min, observándose la depositación de los cristales del tiomolibdato de tetrametilamonio en el fondo del vaso de precipitados. El contenido del matraz se filtró con ayuda de una bomba de vacío y se lavó con isopropanol y posteriormente con acetona, los cristales se mantuvieron sobre el papel filtro durante 60 minutos con el fin de eliminar la mayor cantidad de humedad posible. Por último se colocaron en un vial limpio, seco y cerrado.



Tiomolibdato de tetrabutilamonio

Las sales se prepararon siguiendo el método usado previamente por Alonso y col. (1997; 2001). Este compuesto se preparó a partir de una solución de bromuro de tetrabutilamonio ($[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_7)_4]\text{Br}$) al 50% de la cual se tomaron 4ml que se diluyeron con 8.5 ml de agua desionizada; para después mezclarse con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (0.8256g en 12ml de agua) previamente preparada observándose la reacción de forma inmediata, la mezcla se agito durante 10 minutos, para después introducirla al refrigerador (5°C) durante 60 min. Esto para facilitar la depositación de los cristales de tiomolibdato de tetrabutilamonio en el fondo del matraz. La apariencia de los cristales fue de un "semisólido" de color café rojizo. El precipitado se filtró con ayuda de una bomba de vacío, haciéndose lavados con un poco de isopropanol, y acetona. Fue durante esta etapa que se eliminó la mayor cantidad de humedad.



Tiomolibdato de tetrahexilamonio

Las sales se prepararon siguiendo el método usado previamente por Alonso y col. (1997; 2001). Para preparar este compuesto se disolvió bromuro de tetrahexilamonio (2.7536g) en una mezcla de 5 mililitros de isopropanol y 7 mililitros de agua desionizada. El

tiomolibdato de amonio se disolvió en 12 ml de agua. Se mezclaron las dos soluciones las cuales se mantuvieron en agitación durante 10 minutos, posteriormente el matraz se introdujo al refrigerador a (6°C) durante una hora; En el fondo del matraz se depositaron los cristales de tiomolibdato de tetrahexilamonio los cuales se filtraron y lavaron con agua desionizada, la apariencia de la tiosal fue la de un semisólido, semejante a la cera y de color café rojizo. De igual forma durante esta etapa se retiró la mayor cantidad de humedad posible.



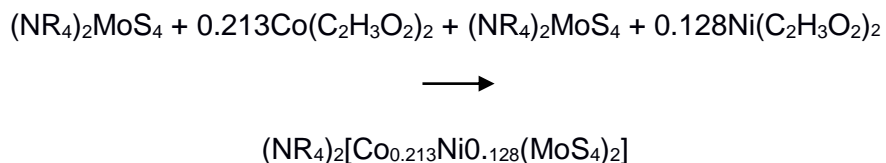
Figura .3.3 Filtración a vacío del tiomolibdato de tetrahexilamonio



Figura 3.4 Timolibdato de tetrahexilamonio obtenido

3.1.3 Síntesis de las sales trimetálicas (precursores)

Las relaciones M/Mo donde “M” es el metal promotor (Ni o Co) se mantuvieron fijas e iguales a Ni/Mo = 0.1282 y Co/Mo = 0.2138. Para ello se preparó una solución de acetato de Cobalto ($\text{CoC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) y acetato de Níquel ($\text{NiC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) disolviendo los gramos necesarios para obtener las relaciones de metales antes mencionadas en la mínima cantidad de solvente (agua). Por otra parte las tiosales se disolvieron en la mínima cantidad de agua desionizada y/o isopropanol finalmente ambas soluciones se pusieron en contacto; la reacción es instantánea y se detecta por el cambio de color de la solución de tiomolibdato de tetraalquilamonio que originalmente es café rojizo intenso la cual cambia a una coloración negra. Posteriormente la mezcla sin dejar de agitar se calentó a 70°C para eliminar el solvente por evaporación hasta sequedad para posteriormente introducir el vaso de precipitados a una estufa (modelo Arsa serie 1012046) a 110°C por cuatro horas con el fin de eliminar el solvente. La reacción ocurrida es:



Aquí: R = H, CH₃, C₄H₉, C₆H₁₃

En total de esta manera se prepararon cuatro precursores uno con tiomolibdato de amonio y tres con radicales alquilo $(\text{NH}_4)_2[\text{NiCo}(\text{MoS}_4)_2]$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{NiCo}(\text{MoS}_4)_2]$, $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{NiCo}(\text{MoS}_4)_2]$, $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_4]_2[\text{NiCo}(\text{MoS}_4)_2]$, los cuales fueron nombrados como pre-sc, pre-met, pre-but y pre-hex respectivamente.

3.1.4 Obtención de los catalizadores

Cada precursor se colocó en una canastilla de combustión, la cual se introdujo en un tubo de cuarzo de 2 cm de diámetro interior y 60 cm de largo; este tubo se montó en un horno tubular lindberg/Blue M modelo TF55030A-1. La temperatura de descomposición utilizada fue de 400°C durante un tiempo de dos horas comenzando con una rampa de 5°C/ min; con flujo de argón de 0.6 L/min. Terminada la descomposición, el tubo de cuarzo se llevó a una cámara de argón dentro de la cual se extrajo el catalizador del tubo evitando de esa forma el contacto del catalizador con el oxígeno del aire. Los cuatro catalizadores obtenidos se nombraron de la siguiente manera cat-sc para el catalizador proveniente de la tiosal con el catión amonio, cat-met, para el catión tetrametilamonio, cat-but para tetrabutilamonio y cat-hex para el tetrahexilamonio. Las reacciones de descomposición se pueden representar de la siguiente forma.

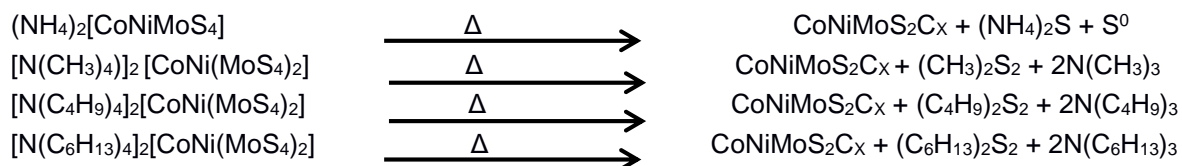


Figura. 3.5 Horno tubular



Figura.3.6 Catalizadores obtenidos después de la descomposición. De izquierda a derecha cat-sc, cat-met, cat-but

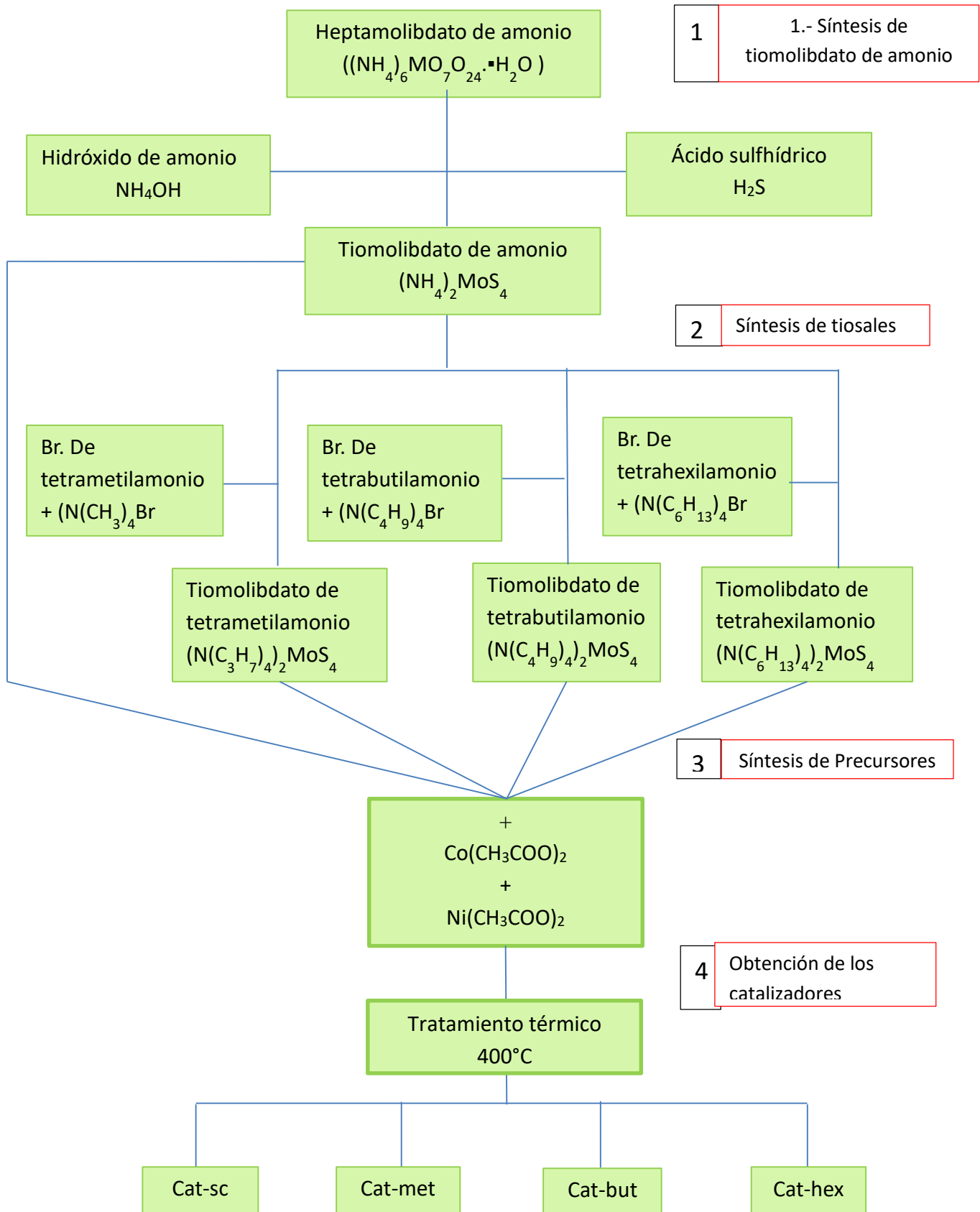


Figura 3.7 Síntesis de los catalizadores presentada en forma esquemática

Tabla 3.1 Nomenclatura para los precursores y catalizadores

Catión	Nombre del precursor	Nombre del catalizador
NH_4^{1-}	pre-sc	cat-sc
$\text{N}(\text{CH}_3)_4^{1-}$	pre-met	cat-met
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^{1-}$	pre-but	cat-but
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_4^{1-}$	pre-hex	cat-hex

3.2 Caracterización

3.2.1 Análisis termogravimétrico

Esta técnica permite medir la masa de una muestra en tiempo real mientras es sometida a un tratamiento térmico bajo una atmósfera controlada (inerte, reductora, oxidante, etc.). El tratamiento térmico puede ser una rampa de calentamiento o una temperatura fija; en el primer caso se dice que se trata de un análisis dinámico mientras que en el segundo caso se le conoce como análisis isotérmico. Pero estas no son las únicas formas de análisis, también es posible utilizar programas térmicos personalizados en los que se combinan análisis isotérmicos con análisis dinámicos, se programan varias rampas con diferentes velocidades de calentamiento o cambios de atmósfera durante el análisis.

El resultado del análisis es una gráfica llamada termograma, en la cual la variable dependiente es la masa de la muestra (es más común utilizar la pérdida porcentual de peso) y la variable independientes es el tiempo o la temperatura. También es común graficar la derivada de la pérdida de masa con respecto a la variable independiente, la curva resultante también forma parte del termograma; y es útil para los análisis cinéticos e identificar los puntos de máxima velocidad de pérdida de masa (Widman, 2001).

Un equipo termogravimétrico está compuesto por una microbalanza, un horno y un procesador de temperaturas; también incluye un sistema para controlar la atmósfera del horno mediante un gas de purga. Además de incluir un computador que funciona como interfaz de usuario y procesa los datos obtenidos.

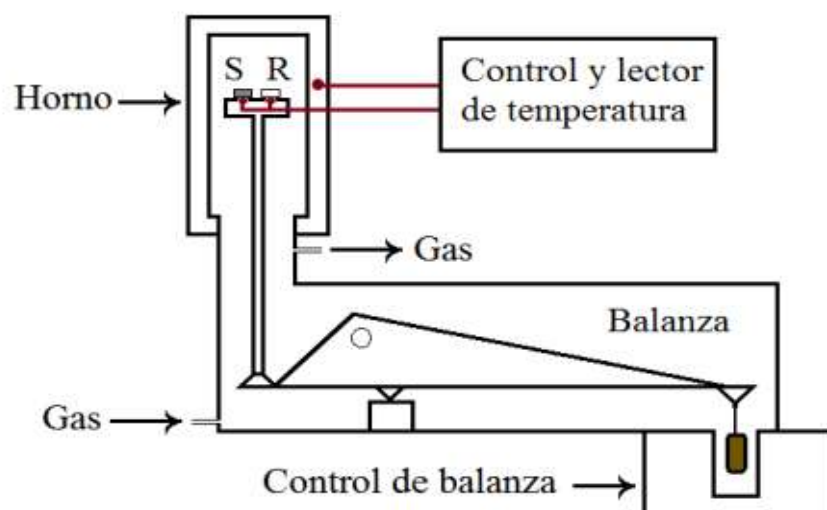


Figura 3.8 Diagrama elemental de un equipo

El equipo utilizado fue un SDT Q 600 de la marca T Instruments. Se utilizaron entre 3 y 8 miligramos de cada precursor, que se colocaron en una celda de alúmina, junto a la muestra se colocó también una celda vacía como referencia. El programa de análisis fue una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta una temperatura máxima de 700°C, el gas de purga utilizado fue nitrógeno y el flujo de 100 ml/min.



Figura. 3.9 Equipo termogravimétrico

3.2.2 Difracción de rayos X

Esta técnica es útil para analizar sólidos. En esta técnica los rayos se producen mediante el bombardeo con electrones de una pieza metálica, generalmente de cobre o molibdeno, a la que se le conoce como blanco. Los electrones provienen de un filamento

incandescente sometido a un voltaje de entre 30 y 40 KV, los electrones ionizan el blanco que al relajarse emite rayos X, estos sin embargo tienen una infinidad de longitudes de onda, para obtener una radiación monocromática útil, los rayos X emanados del blanco pasan a través de diferentes filtros para obtener un haz monocromático. El monocromado del haz se realiza dejando pasar la longitud de onda más abundante, esta corresponde a la línea de emisión característica $K\alpha$ que en el Cu tiene una $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ y en el Mo $\lambda = 0.711 \text{ \AA}$ (Albella, J. M. y col., 1993).

Los rayos X que inciden sobre la muestra cristalina son difractados por los planos cristalográficos, estos planos están formados por conjuntos de átomos que se encuentran en puntos reticulares de la red cristalina, estos planos son paralelos y equidistantes. Todos los átomos del sólido dispersan los rayos X pero en los planos cristalográficos se da un fenómeno de superposición constructiva que aumenta la intensidad de la radiación dispersada; pero esto ocurre solo cuando el haz incide en un ángulo específico, este ángulo depende de la distancia entre los planos. La distancia interplanar se relaciona con el ángulo de difracción mediante la ley de Bragg. Como los planos cristalográficos y sus distancias interplanares son específicas de cada material el patrón de difracción resultante puede utilizarse para su identificación (William, D., Calister, Jr, 1995)

Existen varias técnicas de análisis por difracción de rayos X, específicas para análisis de polvos, películas o monocristales, de las tres la más común es la difracción para análisis de polvos.

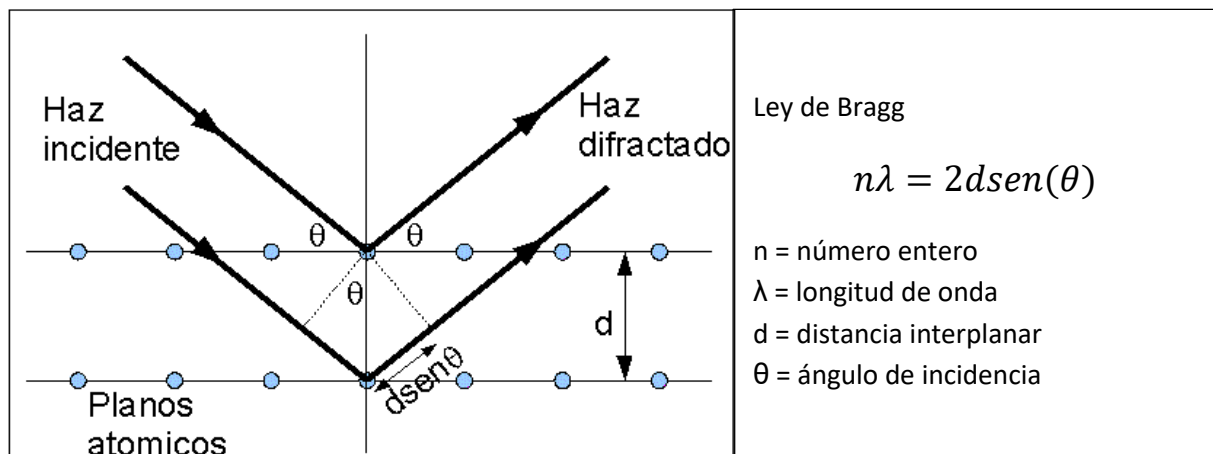


Figura 3.10 Representación del fenómeno

Para realizar el análisis de difracción de rayos X el catalizador se molió para obtener un polvo fino que después se colocó en un portamuestras que se monta el difractómetro. El análisis se realizó en un equipo Phillips X'pert MPD (XRD) en un intervalo de 5 a 90° y usando radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)



Figura 3.11 Equipo Phillips X'pert

3.2.3 Fisisorción de nitrógeno

Esta técnica es útil para conocer la textura de los materiales de forma indirecta, consiste en adsorber nitrógeno físicamente en una muestra.

Para realizar un análisis lo primero que se debe hacer es una desgasificación de la muestra, para esto es necesario someter la muestra a un programa de calentamiento a vacío con lo cual se eliminan moléculas de agua y de otros gases que se encuentren dentro de los poros del material. El objetivo de este proceso es dejar completamente limpia la superficie de la muestra para no tener errores durante la realización del análisis.

Una vez desgasificada la muestra se procede a realizar la fisisorción como tal, para ello la muestra se somete a un flujo de nitrógeno gaseoso mientras el portamuestras que la contiene se encuentra sumergida en nitrógeno líquido, esto con el objetivo de mantener una temperatura constante e igual al punto de ebullición del nitrógeno (77 K). La presión de nitrógeno dentro del portamuestras y se aumenta poco a poco desde aproximadamente 0.05 atmósferas hasta 0.9 o 1 atmósfera; posteriormente la presión se disminuye lentamente hasta la presión inicial (Smith, 1986).

El volumen de nitrógeno adsorbido se grafica contra P/P_0 donde P es la presión de nitrógeno en el portamuestras y P_0 es la presión de saturación del nitrógeno a 77 K, la gráfica resultante se conoce como isoterma, Existen cinco tipos de isotermas, estas han sido ajustadas a diversos modelos matemáticos como: Brunauer-Emmett-Teller, Langmuir, Freundlich o Temkin. Mediante el estudio de las características de la isoterma se puede obtener información textural de la muestra como: volumen de poro, área superficial específica, diámetro de poro, etc (Smith, 1986).

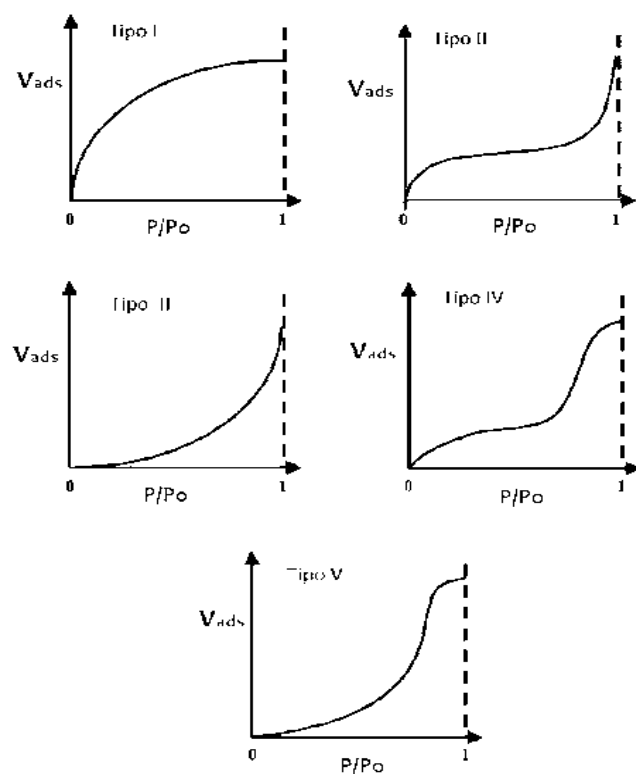


Figura 3.12 Tipos de isothermas de adsorción

Para realizar el análisis las muestras se desgasificaron a vacío a 175°C durante 4 horas. El análisis se realizó en un equipo Micromeritics TriStars II 2030 desde una presión relativa de 0.05 atm hasta 0.95 atm con cuarenta puntos de medición en la curva de adsorción y 40 en la de desorción.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido sirve para obtener imágenes de la muestra con una resolución mucho mayor que la de cualquier microscopio óptico, esta cualidad se consigue debido a que se cambia la “fuente de iluminación”; en lugar de utilizar luz visible se utiliza un haz de electrones. Un microscopio electrónico de barrido puede alcanzar una resolución de hasta 2 Å mientras que un microscopio óptico tiene una resolución máxima de 200 nm, esta diferencia de resolución se debe a que la longitud de onda de la radiación usada en el microscopio electrónico es mucho menor que la de la luz visible (De Lozano, V. y col., 2014).

El haz de electrones se genera mediante la aplicación de un voltaje muy grande (30- 50 KV) en un filamento de tungsteno, y es dirigido hacia la muestra a través de una columna

en la que se encuentran una serie de bobinas a las que se les conoce como lentes electromagnéticas, las cuales se encargan de reducir el diámetro del haz y de enfocarlo. Todo el sistema se mantiene a vacío (10^{-7} Torr) para evitar pérdidas de radiación tanto del haz incidente como de las señales provenientes de la muestra.

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra esta emite una serie de señales entre las cuales se encuentran los electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos. A partir de la primera señal se obtienen imágenes que se asemejan mucho a la forma de ver del ojo humano, es a partir de ellas que se obtiene la topografía de la muestra; la segunda señal ofrece imágenes donde se distinguen regiones de diferente composición, las imágenes obtenidas muestran de color más oscuro las regiones que contengan elementos con menor número atómico con respecto a las zonas constituidas con elementos de mayor número atómico; por último la detección de los rayos X emitidos por la muestra permite realizar un análisis elemental cualitativo y cuantitativo de una determinada región de la muestra (De Lozano, V. y col., 2014).

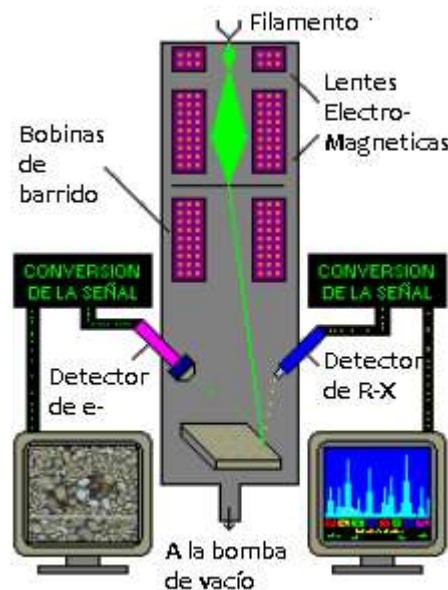


Figura 3.13 Diagrama de un microscopio electrónico de barrido

El análisis se realizó colocando las muestras sobre una cinta de carbono, el análisis se hizo en un microscopio electrónico de barrido JEOL JIB-4500 (SEM+FIB) con el fin de

obtener detalles sobre su morfología. Para ello se tomaron algunas micrografías usando el detector de electrones secundarios y el detector de electrones retrodispersados.

3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión funciona de forma muy similar a la del microscopio electrónico de barrido: utiliza un haz de electrones, trabaja a alto vacío, posee lentes electromagnéticas que enfocan el haz, etc. Por otro lado algunas de las diferencias son: utiliza un haz de electrones mucho más acelerados (200 KV), lo que le permite obtener imágenes con mucha mayor resolución, el haz de electrones es fijo, el haz pasa a través de la muestra (la muestra debe ser ultra delgada), la preparación de las muestras suele ser más complicada, cuenta con una pantalla fluorescente que ayuda en la manipulación de la muestra dentro de la cámara de análisis etc (De Lozano, V. y col. 2014).

El objetivo del microscopio de transmisión también es diferente al del microscopio electrónico de barrido, pues lo que se estudia es la estructura de la muestra y no solo su topografía. Mediante las imágenes obtenidas se pueden detectar la posición de los átomos, los planos cristalográficos y defectos cristalinos, además es posible adaptar diferentes complementos que permiten una mejor caracterización de la muestra.

La preparación de las muestras se realizó triturando muy finamente una pequeña cantidad de catalizador para luego suspenderse en isopropanol, una gota de cada suspensión se colocó en rejillas de cobre y malla de carbono. Las muestras se observaron en un microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL JEM-2010.



Figura 3.14 Diagrama de un microscopio electrónico de transmisión

3.2.6 Espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo con espectrofotómetro de emisión óptico (ICP-OES)

La espectrometría por inducción de plasma es una técnica muy versátil, cuyo límite de detección se encuentra dentro del intervalo de partes por billón, provee información cualitativa y cuantitativa junto con composición isotópica. Durante el análisis se utiliza un plasma de gas argón que se genera haciendo fluir el argón a través de una antorcha con un flujo de corriente de alta frecuencia en una bobina de inducción con campos magnéticos oscilantes. El plasma alcanza una temperatura de más de 10000 K

Para realizar un análisis mediante esta técnica se necesita introducir una muestra líquida en el sistema en forma de aerosol mediante un nebulizador. Una vez que la muestra alcanza el plasma, los iones de la muestra son excitados y revertidos espontáneamente a un estado de energía menor emitiendo un fotón de energía. Para propósitos cuantitativos, se asume que la energía emitida es proporcional a la concentración de los iones (Rubinson .A. y Rubinson F., 2001)

La luz emitida por la fuente emisora de plasma es enfocada a la ranura de entrada del sistema óptico. Después de pasar a través de la ranura, la luz es dispersada por una rejilla de difracción. Una gama estrecha de ondas dispersadas pasan por la rejilla de salida y llegan al detector. La longitud de onda de la luz medida por el detector es

controlada ajustando el ángulo de difracción de la rejilla, con respecto al haz incidente, se hace un escaneo de las longitudes de onda emitidas y se detiene cuando se registran las longitudes de onda buscadas.

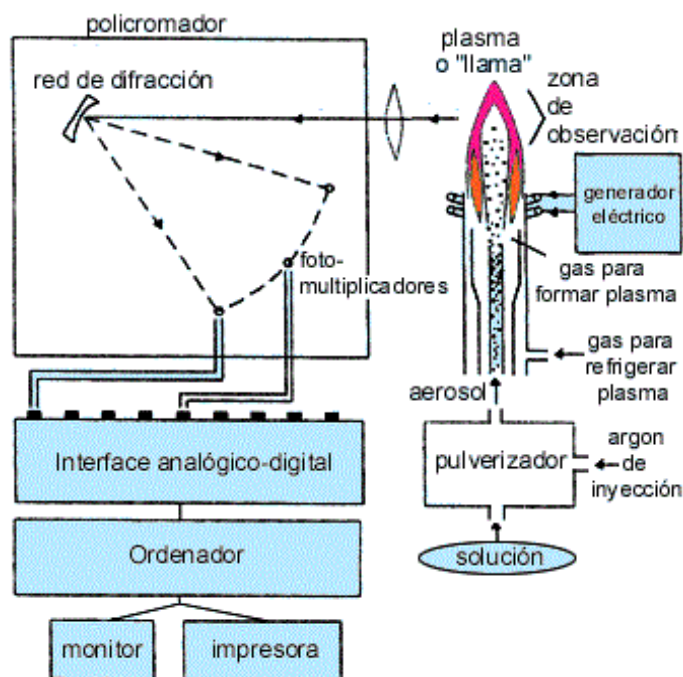


Figura 3.15 Diagrama de un espectrómetro de plasma acoplado por inducción

En este caso se pesaron muestras de entre 20 y 50 miligramos, las cuales se colocaron en viales de 50 mililitros, para digerirse durante 24 con ayuda de los siguientes ácidos HCl, HNO₃, HF (1 ml de cada uno). La solución resultante se diluyó 1:200 y se analizó en un espectrómetro de plasma modelo Varian Vista-MPX CCD simultáneos ICP-OES.

3.2.7 Análisis de contenido de carbono por análisis termogravimétrico

El análisis se realizó en el equipo SDT Q 600 de la marca T Instruments (el mismo que para la descomposición para los precursores), de nuevo se colocaron entre 3 y 8 miligramos de cada catalizador en la celda de alúmina, se colocó la referencia de peso (celda vacía). El programa de calentamiento utilizado en este caso fue de 10°C por minuto hasta alcanzar 700°C con un flujo de gas de purga (en este caso aire comprimido seco) de 100 ml/min.

3.2.8 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Esta técnica consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de rayos X, cuando un fotón del haz es absorbido por un átomo de la superficie de la muestra se emite un fotoelectrón debido al efecto foto eléctrico. El fotoelectrón emitido tiene una energía de enlace dada por la siguiente ecuación:

$$E_B = hv - E_k - W$$

Donde: E_B = la energía de enlace del electrón emitido

hv = energía del fotón incidente

W = se le conoce como función de trabajo y depende del equipo utilizado y el material analizado

Para llevar a cabo el análisis, la muestra debe ser introducida en una cámara de ultra alto vacío (10^{-9} Torr). La fuente de electrones suele ser un ánodo de Al (1486 eV) o Mg (1253.6 eV). Los electrones emitidos por la muestra tienen una energía cinética típica de entre 1 y 1.5 KeV. El siguiente paso es medir la energía cinética de los electrones, mediante un analizador electrostático que solo permite el paso hacia el detector a los electrones con determinada energía cinética, mediante este analizador se lleva a cabo un barrido en un intervalo que generalmente va de 0 a más de 1000 eV, aunque también se pueden realizar barridos de intervalos más pequeños (de entre 20 y 40 eV) en regiones de interés. Una vez obtenida la energía cinética de los electrones, se puede calcular la energía de enlace de los mismos, la cual se grafica utilizando el número de fotones detectados para cada energía de enlace y obteniéndose de esa forma el espectro de la muestra (Rubinson .A. y Rubinson F., 2001)

Hay que aclarar que se trata de una técnica de análisis superficial ya que la información que nos proporciona es de solo unas cuantas capas atómicas de profundidad. Esta técnica se puede utilizar con fines tanto cualitativos como cuantitativos y es capaz de detectar todos los elementos de la tabla periódica excepto el helio y el hidrógeno, además se pueden diferenciar entre si átomos de un mismo elemento pero con diferente estado de oxidación

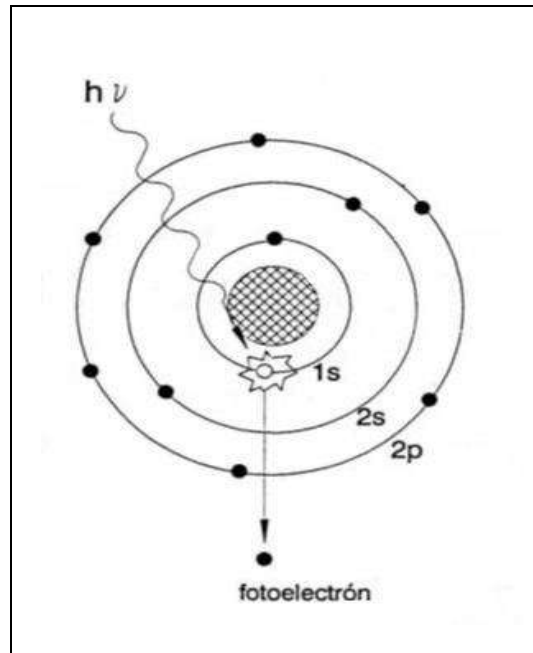


Figura 3.16 Emisión de un fotoelectrón

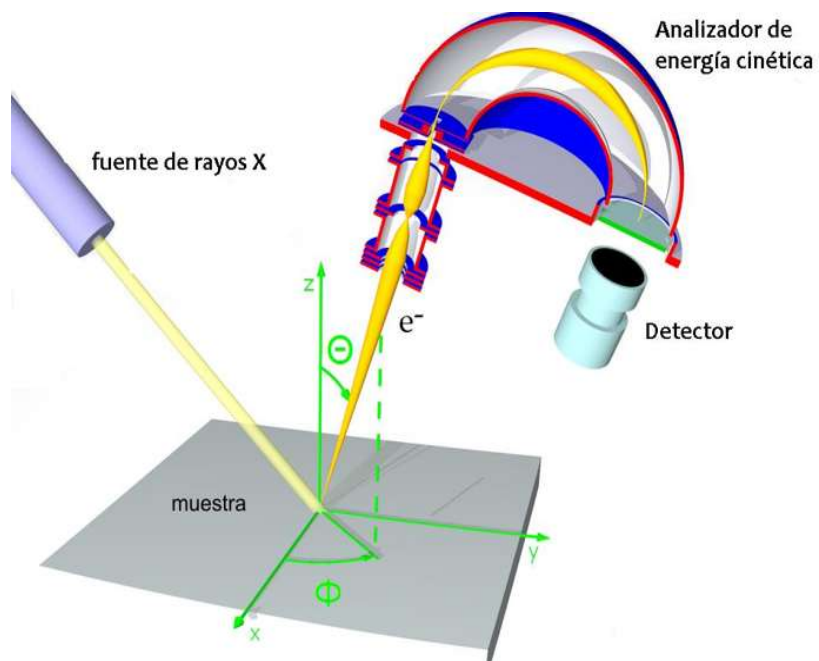


Figura 3.17 Diagrama sobre la emisión y detección de fotoelectrones

3.2.9 Evaluación de actividad catalítica

La prueba catalítica de los catalizadores se llevó a cabo con una solución de DBT en hexadecano con 500 ppm de azufre en un reactor por lotes marca Parr modelo 4848; para ello se agregó al reactor 0.222 g de dibenzotiofeno (DBT), 100 ml de hexadecano y entre 0.15 y 0.2 g de catalizador.

El reactor se montó en su soporte, se le colocó la chaqueta de calentamiento, el agitador y las conexiones de gases y purga, ya instalado se inició el calentamiento con atmósfera inerte (nitrógeno), al alcanzar la temperatura de reacción (320°C) se purgó el nitrógeno y se inyectó hidrógeno hasta una presión de 800 psia (5514 kilopascales), la reacción se ejecutó durante seis horas, y las muestras se extrajeron a intervalos irregulares siempre tratando de obtener doce muestras.

Las muestras se analizaron en cromatógrafo de gases para conocer la conversión y distribución de los productos de reacción, la transformación del DBT ocurre de acuerdo a la figura 2.4, por lo que los productos de interés son el bifenilo, el ciclohexilbenceno, biciclohexil y el tetrahidro-dibenzotiofeno.



Figura 3.16 Reactor por lotes marca Parr modelo 4848

Capítulo 4. Resultados y discusión

Se prepararon cuatro precursores: pre-sc, pre-met, pre-but y pre-hex que por descomposición térmica producen los catalizadores que se identifican como: cat-sc, cat-met, cat-but y cat-hex.

4.1. Análisis termogravimétrico

A partir de este análisis se tienen las curvas termogravimétricas (abreviado TG, se representa en color verde), de las cuales se obtuvo la derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura (abreviado DTG, se encuentra en color azul) con respecto a la temperatura. Las pérdidas de peso experimental, pérdidas teóricas y especies liberadas se resumen en las tablas 4.1 a 4.4.

4.1.1. Precursor pre-sc

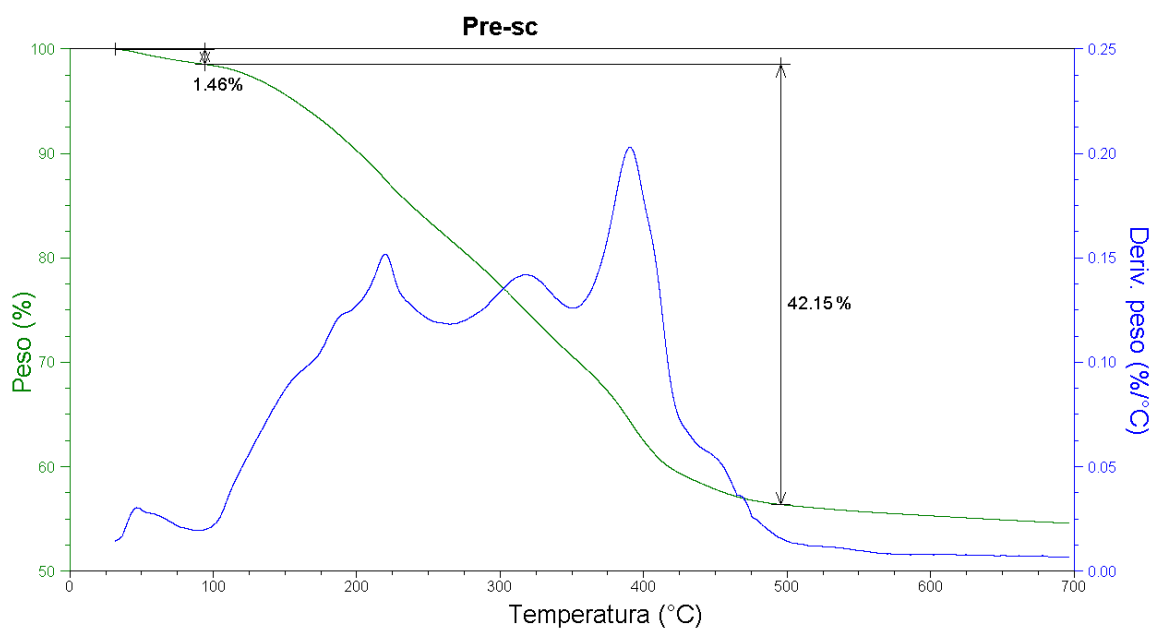
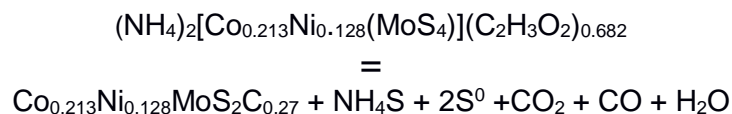


Figura 4.1. Análisis termogravimétrico del precursor pre-sc.

Tabla 4.1 Pre-sc	
Determinante	Pre-sc
T ₋₁	30°C
T ₁	100°C
Pérdida 1 (solvente)	1.46%p
T ₁	100°C
T ₂	490°C
Perdida 2 (exp.)	42.77%p
Perdida 2 (teor.)	43.81%p
Se asume la perdida de:	(NH ₄) ₂ S, S, CO ₂ , CO, H ₂ O
Diferencia	1.03%
Residuo (exp.)	57.23%p
Residuo (teor.) Se assume: Co _{0.213} Ni _{0.128} MoS ₂	56.19%p

La pérdida 1 se atribuye a la evaporación de humedad, se trata de una pérdida muy pequeña al inicio de la curva TG. Después en la misma curva se puede ver una gran pérdida de peso que representa la descomposición del precursor, este intervalo de descomposición tiene una gran amplitud de (390 °C) lo que sugiere varias etapas de descomposición como se ve en la curva DTG, pero al encontrarse tan solapadas todas ellas quedan incluidas dentro de una sola caída de peso, estas etapas pueden representar un complejo reordenamiento y fractura de la molécula liberando diferentes especies moleculares como (NH₄)₂S y S⁰ a semejanza con la descomposición del (NH₄)₂MoS₄ (Müller, A., 1973; Alonso, G., 1998), además de CO₂, CO, H₂O producto de la descomposición de los aniones acetato (Logvinenko, 2007) provenientes de las sales de cobalto y níquel agregadas durante la síntesis de los precursores trimetálicos. La reacción de descomposición puede ser representada de forma aproximada como:



4.1.2. Precursor pre-met

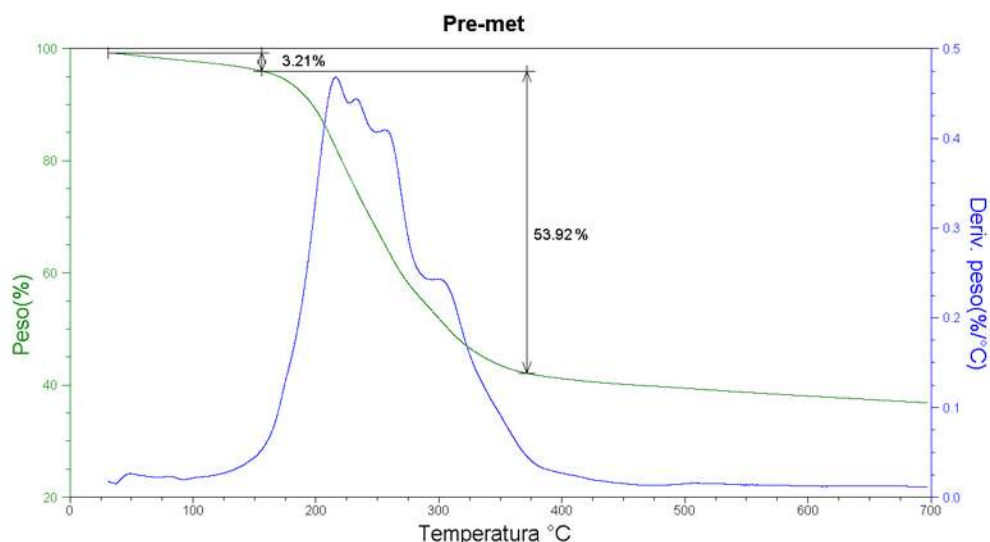
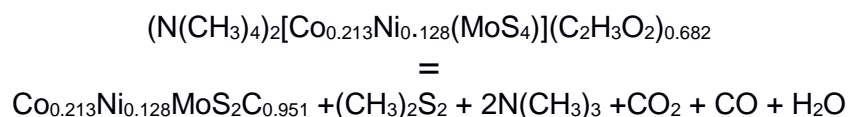


Fig. 4.2 Termograma del Cat-met.

En la descomposición del pre-met se tienen dos etapas, la primera corresponde a la evaporación de solvente, le sigue una gran pérdida de peso correspondiente a la descomposición del precursor que ocurre en una sola etapa según la curva TG, sin embargo la curva DTG y la amplitud de la caída de peso da indicios de la complejidad mediante la cual el precursor se descompone; a partir de esta descomposición se liberan disulfuros y aminas terciarias con las cadenas alquílicas correspondientes (Poisot y col., 2006). En la tabla 4.2 se muestran las posibles especies liberadas durante la descomposición de acuerdo a la pérdida porcentual de masa y a la revisión bibliográfica.

Tabla 4.2 Pre- met	
Determinante	Pre-met
T ₋₁	50°C
T ₁	150°C
Pérdida 1 (solvente)	3.21%p
T ₁	150°C
T ₂	370°C
Pérdida 2 (exp.)	55.7%p
Pérdida 2 (teor.)%p	58.35%p
Se asume perdida de:	CH ₃ -S-S-CH ₃ , 2N(CH ₃) ₃ , CO, CO ₂ , H ₂ O
Diferencia	2.64%
Residuo (exp.)	44.3%p
Residuo (teor.) Se asume	
Co _{0.213} Ni _{0.128} MoS ₂	41.65%p



4.1.3. Precursor pre-but

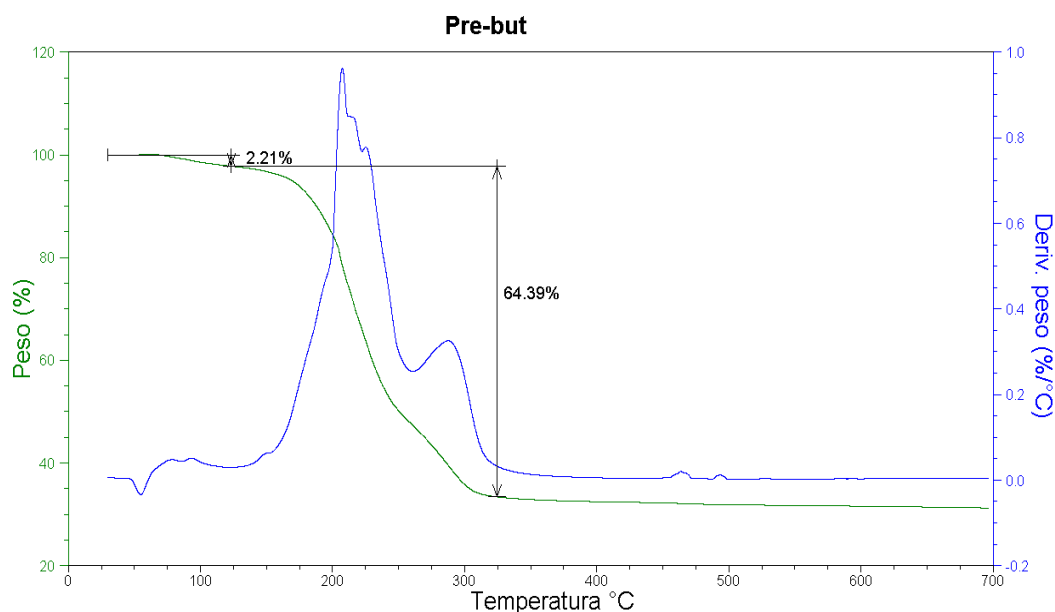
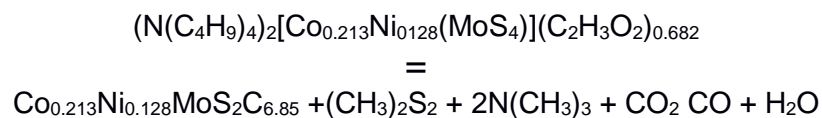


Figura 4.3. Termograma del Cat-but.

Al igual que en el termograma anterior aquí también se observan dos pérdidas de peso, la primera se atribuye a la pérdida de solvente por parte de la muestra, la segunda representa la descomposición del precursor a partir de la cual se desprende disulfuro de butilo, tributilamina además de CO , CO_2 y H_2O provenientes de la descomposición del anión acetato, como se menciona en la bibliografía se nota además una disminución en la temperatura inicial y final de la descomposición del precursor con respecto al pre-met.

En este termograma se aprecian tres pequeños picos en la curva DTG, el primero se encuentra a 60°C aproximadamente (un pico negativo) los otros dos se encuentran a 460°C y 495°C aproximadamente; estos picos son muy pequeños y no se reflejan en la curva TG, revisando los datos sin suavizar se notó que se trata de cambios de masa muy pequeños y abruptos, lo que implica que solo se trata de ruido inducido por alguna vibración del equipo o a una pequeña liberación súbita de gas.

Tabla 4.3 Pre-but	
Determinante	Pre-but
T ₋₁	60°C
T ₁	120°C
Pérdida 1 (solvente)	2.21%p
T ₁	120°C
T ₂	325°C
Pérdida 2 (exp.)	65.84%p
Pérdida 2 (teor.)	66.1%p
Se asume la pérdida de:	(C ₄ H ₉) ₂ S ₂ , N(C ₄ H ₉) ₃ , N(C ₄ H ₉) ₂ , CO ₂ , CO,
Diferencia	0.26%
Residuo (exp.)	34.18%p
Residuo (teor.) Se asume Co _{0.213} Ni _{0.128} MoS ₂ C _{6.85}	33.9%p



4.1.4. Precursor pre-hex

En este termograma se puede observar una muy pequeña pérdida de solvente, seguida de lo que parece una gigantesca y única etapa de descomposición que se observa tanto en la curv TG como en la curva DTG, durante la cual se liberan todas las especies producto de la descomposición.

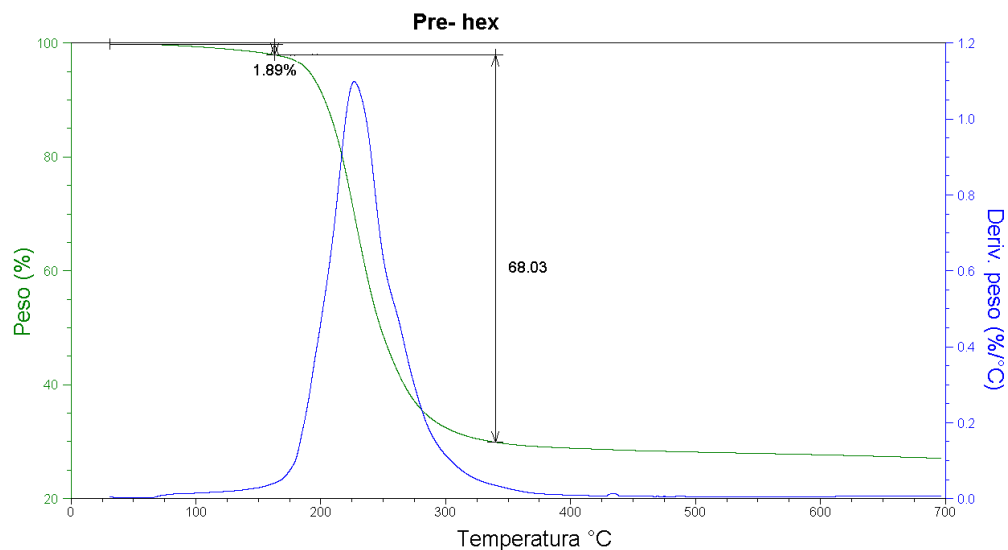
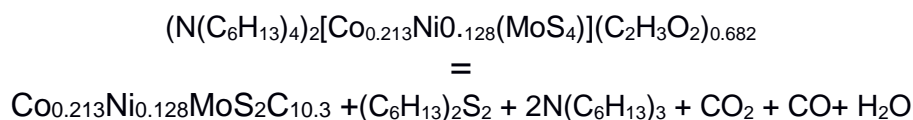


Figura 4.4. Termograma del Cat-hex.

Tabla 4.4 Pre-hex	
Determinante	Pre-hex
T ₋₁	30°C
T ₁	130°C
Pérdida 1 (solvente)	1.89%p
T ₁	130°C
T ₂	335°C
Pérdida 2 (exp.)	69.34%p
Pérdida 2 (teor.)	72%p
Se asume pérdida de:	(C ₆ H ₁₃) ₂ S ₂ , (C ₆ H ₁₃) ₃ N, (C ₆ H ₁₃) ₂ N, CO
Diferencia	2.66%
Residuo (exp.)	30.99%
Residuo (teor.) asumiendo Co _{0.213} Ni _{0.128} MoS ₂ C _{10.3}	28%p



El comportamiento general de todos los termogramas podemos describirlo de la siguiente manera: primero una pequeña pérdida de peso a baja temperatura (entre 30° C y 150° C), que se atribuye a la pérdida de solvente; después un intervalo de temperatura en el cual se lleva a cabo la mayor pérdida de peso, durante este intervalo se desprenden diferentes especies químicas que dependen del precursor; y finalmente un intervalo que comienza a partir de entre los 320° C y 500° C, en los cuales se observa una casi imperceptible

pérdida de peso que se atribuye a una lenta pérdida de azufre (Brito, y col., 1995; Berhoults y col., 2001).

El intervalo entre los 150° C y 500° C es la parte de mayor interés, debido a que en ese intervalo ocurre la descomposición del precursor en mayor grado. Se puede observar que este intervalo está representado por un solo escalón en la curva TG; pero la curva DTG revela que se trata de múltiples etapas que se solapan entre sí, dando la apariencia de ser una sola. Estas etapas de descomposición son evidentes en la curva DTG del pre-sc, pero al aumentar la cadena alquílica se solapan cada vez más hasta que en el pre-hex quedan solapadas completamente, observándose un solo pico en la curva DTG. Por otro lado se observa que el pre-sc deja de perder masa de manera significativa a 500°C, mientras que los otros precursores lo hacen a temperaturas menores, lo que implica que los precursores se descomponen a menor temperatura conforme aumenta el tamaño de su cadena alquílica. Es también de interés la velocidad de pérdida de masa la cual es muy alta y aumenta con el tamaño de la cadena alquílica lo que provoca el colapso de cualquier estructura porosa que pudiera formarse para brindar al catalizador de valores relativamente elevados de área superficial específica.

4.2. Fisisorción de nitrógeno

En la Tabla 4.5 se muestra el área superficial específica y el volumen total de poros de cada catalizador.

Tabla 4.5 Resultados de análisis BET.

Muestra	Cat-sc	Cat-met	Cat-but	Cat-hex
Área superficial específica BET (m ² /g)	26.58	1.99	6.73	5.26
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.15	0.01	0.03	0.00

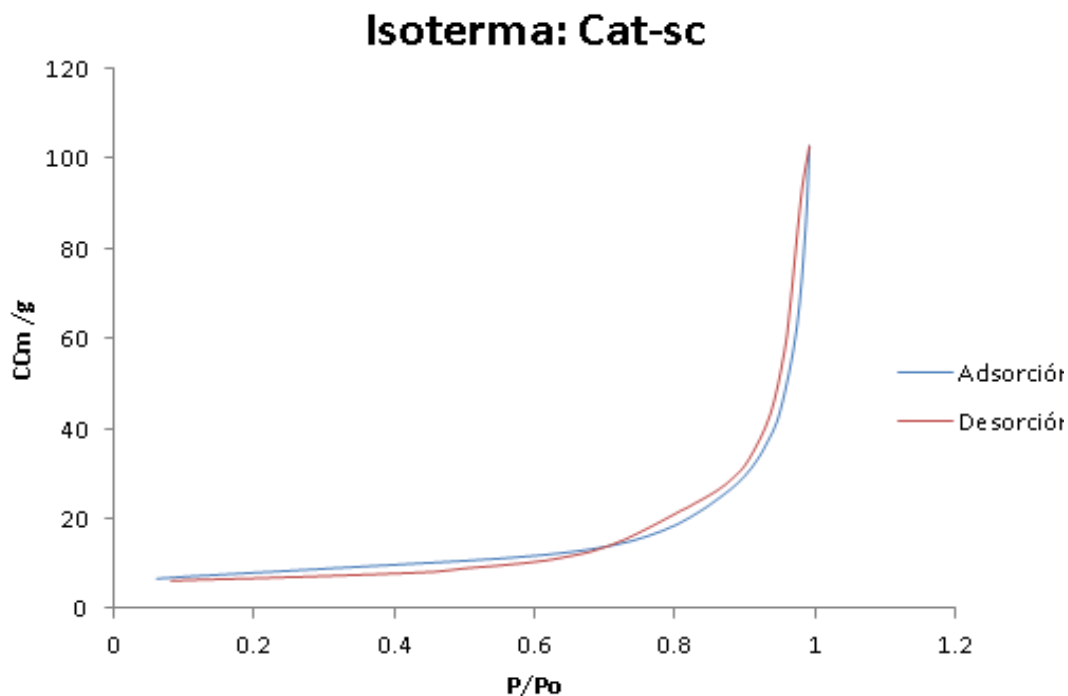


Figura 4.5. Isotherma del Cat-sc.

El área superficial de los catalizadores es relativamente baja, el único valor significativo pertenece al Cat-sc con $26.5 \text{ m}^2/\text{g}$, las mediciones para el resto de los catalizadores se encuentran dentro del error del equipo, que es de $6 \text{ m}^2/\text{g}$. De acuerdo a resultados previos, se ha observado que catalizadores sintetizados a partir del método de descomposición de tiosales presentan valores de área superficial específica muy variable, los cuales se pueden encontrar desde $2 \text{ m}^2/\text{g}$ (Niefind y col., 2012) hasta $300 \text{ m}^2/\text{g}$ (Alonso y col., 2002), siendo comunes valores menores a $100 \text{ m}^2/\text{g}$; generalmente se obtienen valores de área superficial específica relativamente menores con la activación “ex situ” que aquellos observados con la activación “in situ”.

En este estudio se muestra la isoterma del Cat-sc, lo anterior se debe a que presenta mayor volumen adsorbido, además de ser representativa de las demás, puesto que todas son isothermas del tipo III que evidencian poca afinidad del adsorbato hacia el material (Martín, J. M., 1990). De hecho, dado que la muestra Cat-sc es la que cuenta con mayor área superficial nos hace pensar que en las muestras restantes, el carbono residual proveniente de las cadenas alquílicas se encuentra bloqueando los poros del material.

4.3 Difracción de rayos X

Como se puede ver en las figuras 4.6 y 4.7, los catalizadores obtenidos presentan difractogramas característicos de materiales pobremente cristalinos. Este comportamiento ya ha sido reportado en catalizadores sintetizados a partir de tiometalatos de tetraalquilamonio preparados a partir de un método de reducción-sulfuración “ex situ” y se ha relacionado con la descomposición de las cadenas alquílicas que en algunos sistemas catalíticos no favorecen la cristalización de especies de MoS_2 (Nava y col., 2005; Álvarez y col., 2008). Lo anterior puede observarse claramente en la muestra Cat-sc, la cual es la más cristalina de las muestras analizadas. Como se mencionó en la sección 2.5.3 el pico $2\theta=14^\circ$ (002) del MoS_2 que en este caso es intenso, es característico del apilamiento de las capas de sulfuro en la dirección “c” de un sistema cristalino hexagonal (perpendicular al plano basal), mientras que en las demás muestras sintetizadas usando cadenas alquílicas el apilamiento de las capas en la dirección “c” es afectado por la presencia de carbono residual que dificulta el crecimiento cristalino y el exceso metálico. Los picos ubicados en $2\theta=33^\circ$ (100), $2\theta=39^\circ$ (103) y $2\theta=58^\circ$ (110) pertenecen al MoS_2 , la presencia de estos picos y la ausencia del pico (002) evidencia que el crecimiento preferencial fue mayor en la dirección “a” del sistema cristalino hexagonal.

Los picos ubicados en $2\theta=36^\circ$ y $2\theta=53^\circ$ que aparecen en el Cat-sc podrían atribuirse al MoO_2 . El intenso pico ubicado en $2\theta=26^\circ$ en el Cat-sc y los picos ubicados en $2\theta=37^\circ$ y $2\theta=44^\circ$ se atribuyen a la fase MoO_3 . La presencia de óxidos podría deberse a la exposición de los precursores a la atmósfera ambiental. Por otro lado, en la muestra no se observa la presencia de fases como Co_9S_8 , Ni_9S_8 , que indiquen segregación de las fases formadas a partir de los metales promotores

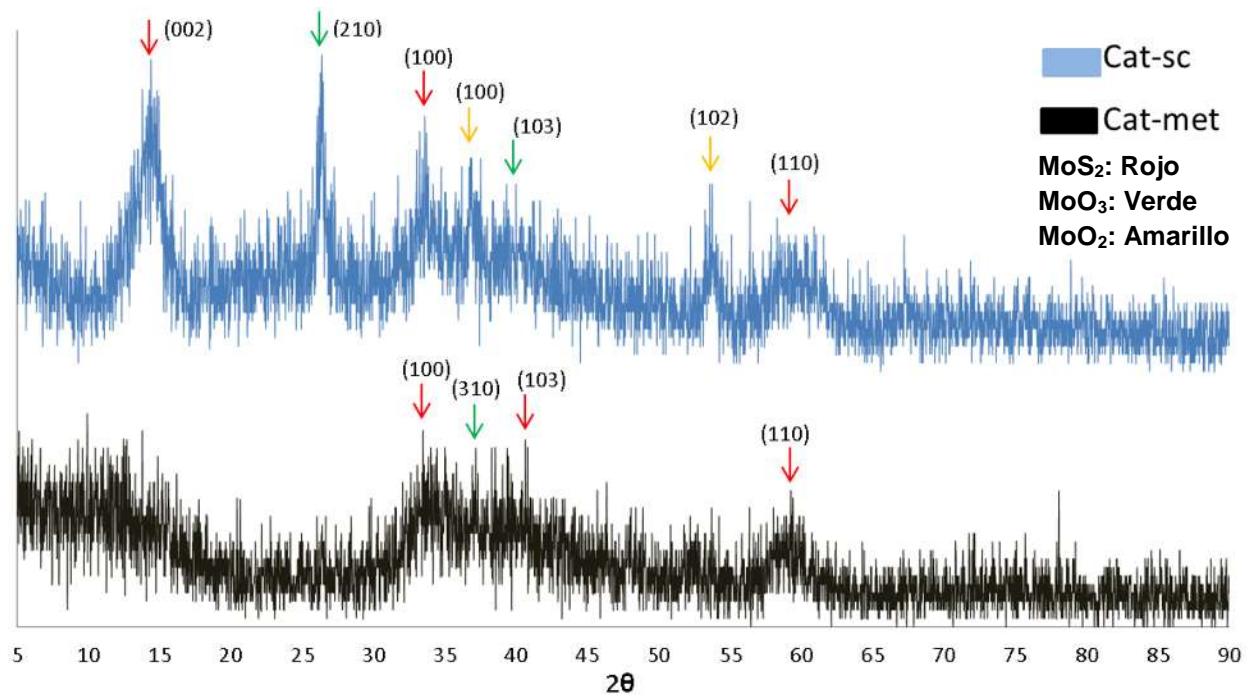


Figura 4.6. Difractograma del Cat-sc y Cat-met

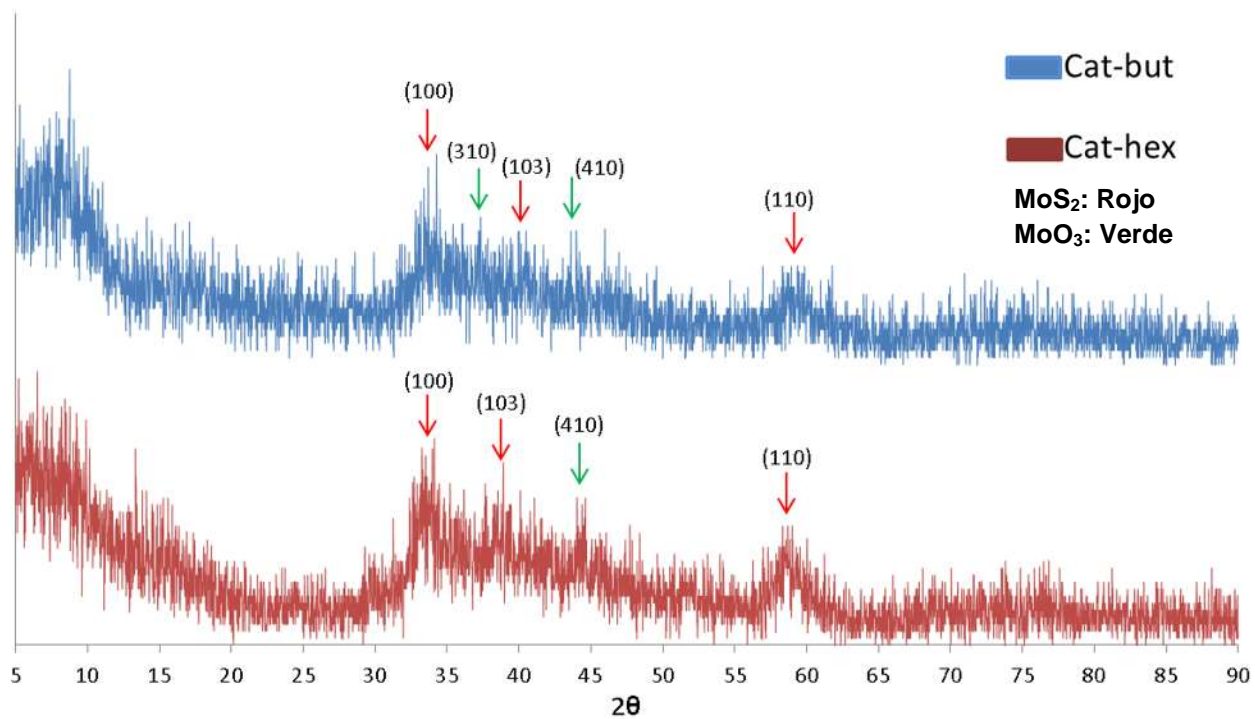


Figura 4.7. Difractograma del Cat-but y Cat-hex.

4.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los catalizadores a) Cat-sc, b) Cat-met, c) Cat-but, d) Cat-hex se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y análisis EDS, en general no se observaron cambios significativos en las concentraciones relativas de los elementos, las imágenes obtenidas a partir de electrones retrodispersados no muestran diferencias significativas en cuestión de contraste que revelen la acumulación localizada de algún elemento específico, lo anterior permite concluir que las muestras son mayoritariamente homogéneas y que el no encontrar cúmulos de Ni o Co explica la ausencia de fases de sulfuros de cobalto o níquel en los difractogramas.

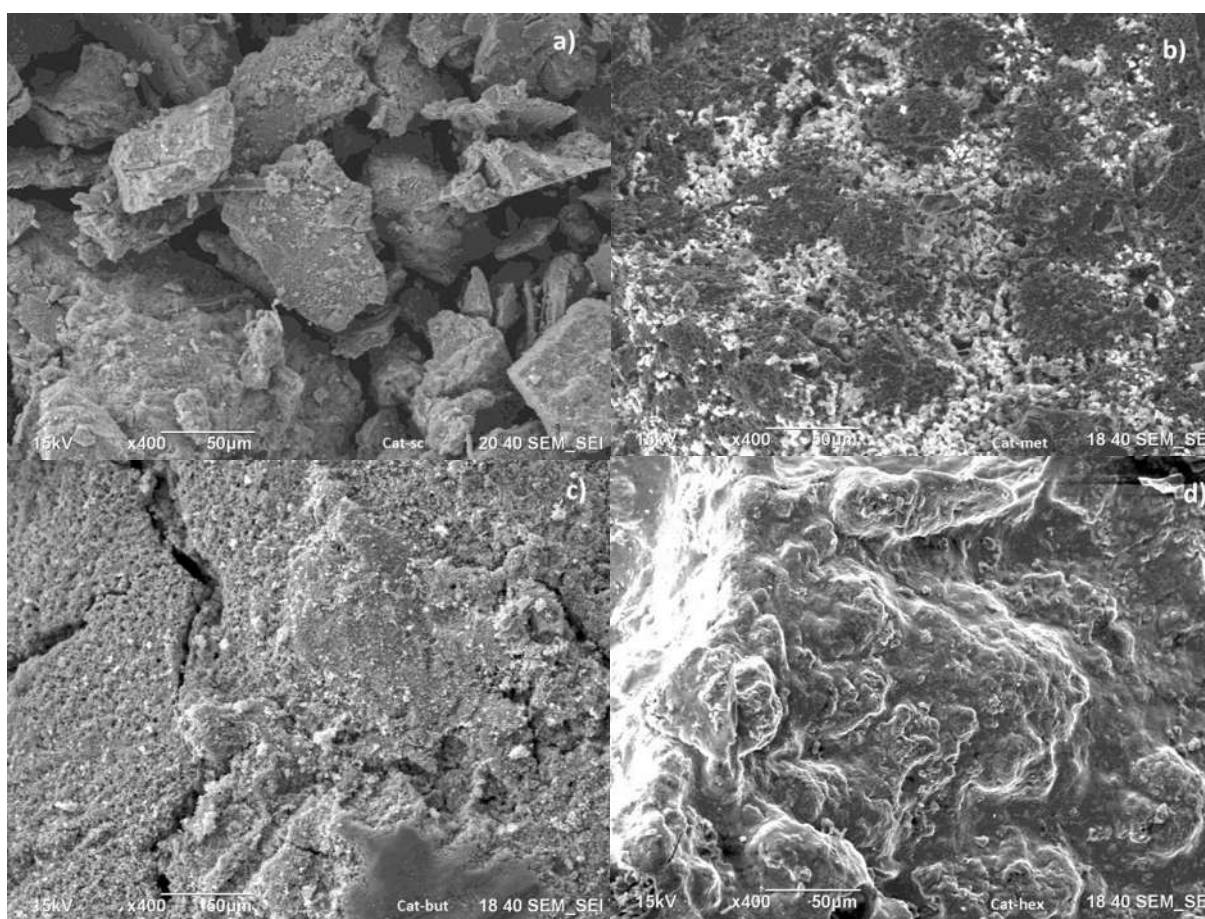


Figura 4.8 Imágenes de los catalizadores obtenidas a partir de electrones secundarios con el MEB: a) Cat-sc, b) Cat-met, c) Cat-but, d) Cat-hex.

Las imágenes revelan una morfología irregular de aglomerados amorfos entre los que se forman pequeñas cavidades originadas por el desprendimiento de gases provenientes de la descomposición de la parte orgánica de los precursores, pero que no logran brindar una mayor área superficial específica como en otros estudios (en sistemas monometálicos) previos (Alonso y col., 2002). Estas diferencias en morfología y área superficial específica

podrían relacionarse con el gas utilizado en la etapa de descomposición, ya que mientras los catalizadores monometálicos (MoS_2) se sintetizaron de forma “in situ” durante la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno o “ex situ” mediante una corriente de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, en este estudio los catalizadores fueron preparados bajo una corriente de argón. La ausencia de una atmósfera de azufre posiblemente favorece la formación de carbón en lugar de la presencia de un “sulfocarburo”.

4.5 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

Las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión permitieron observar el desorden de las láminas de MoS_2 , y realizar un estudio del apilamiento de ellas en las muestras sintetizadas (el análisis se realizó tomando en cuenta 250 datos). Destaca la baja cristalinidad del MoS_2 , sin embargo en la muestra Cat-sc, se encontraron pequeños apilamientos de láminas con menor curvatura y más ordenados en su mayoría, es importante mencionar que en las muestras preparadas usando cadenas alquílicas no se encontró esta morfología, se podría relacionar la presencia de estas partículas ordenadas con un mayor apilamiento en la dirección “c” de las capas de cristales de MoS_2 como se observó en el análisis de difracción de rayos X, sin embargo lo anterior requiere de un mayor estudio de la estructura del material. Adicionalmente, se observa una relación entre el grado de apilamiento de las capas de MoS_2 y el contenido de carbono en el precursor, ya que al aumentar el tamaño de la cadena alquílica el apilamiento disminuye, lo anterior podría relacionarse con la formación de carbón que limita el crecimiento cristalino provocando que las láminas detengan su crecimiento o lo desvíen provocando el bajo apilamiento y la curvatura de las láminas observada en las micrografías, e incluso muchas de las láminas de sulfuro podrían verse rodeadas por el carbón formado a su alrededor quedando “encapsuladas”, lo que evitaría el contacto del sulfuro con las moléculas de DBT provocando baja actividad en los catalizadores

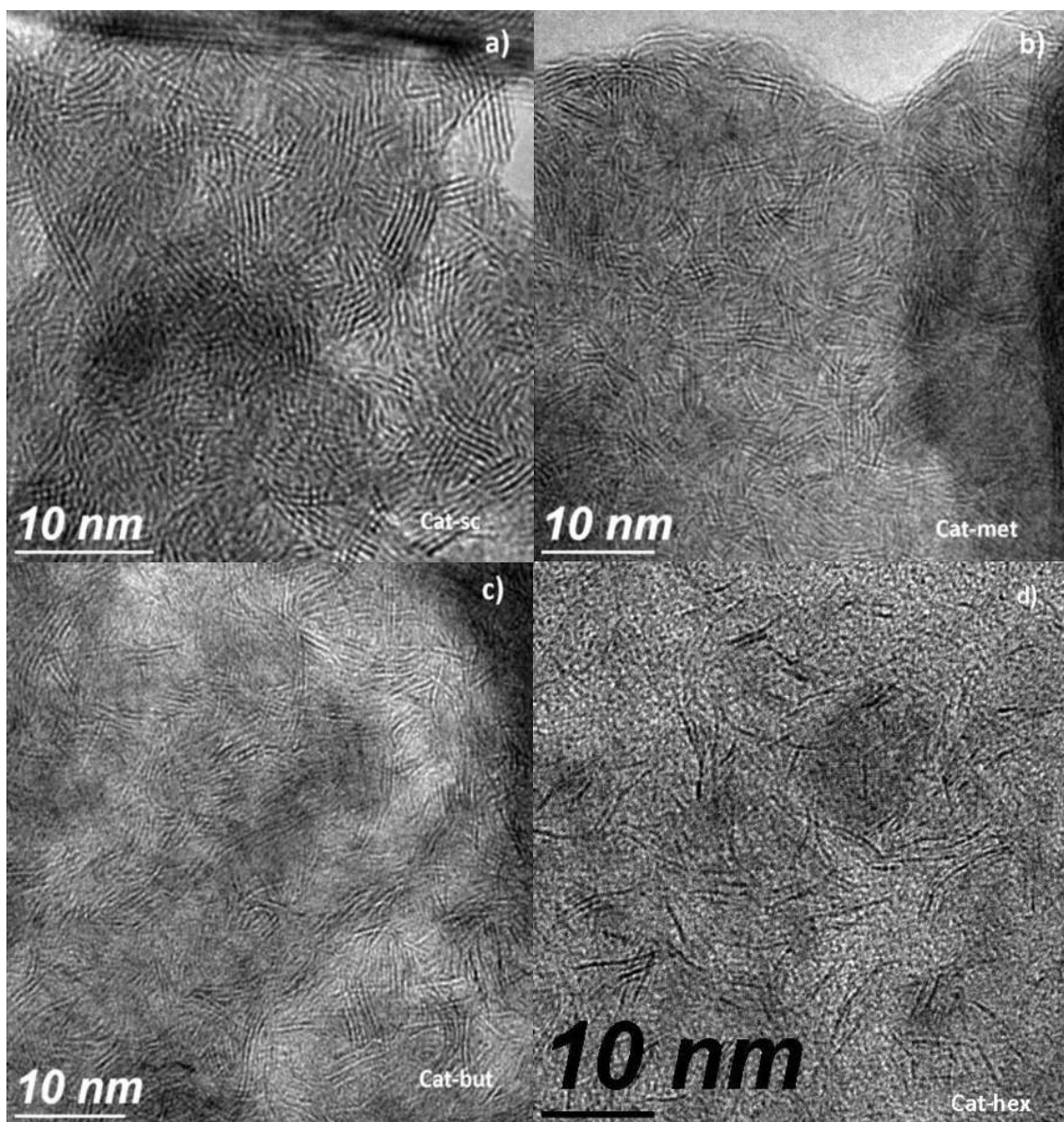


Figura 4.9. Micrográficas obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión:
a) Cat-sc, b) Cat-met c) Cat-but, d) Cat-hex.

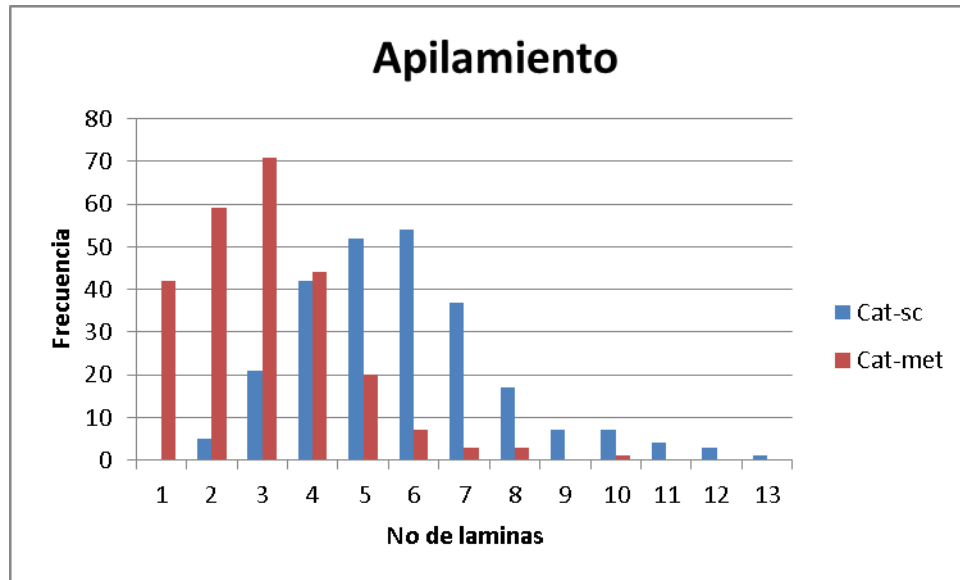


Figura 4.10. Histograma de apilamiento del Cat-sc y el Cat-met.

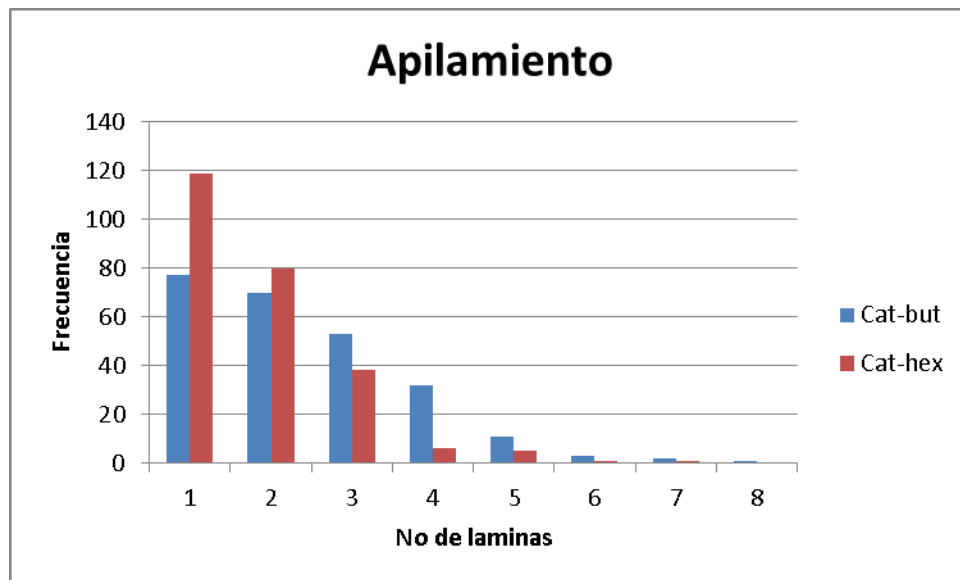


Figura 4.11. Histograma del Cat-but y Cat-hex.

Tabla 4.6 Apilamiento de los catalizadores				
Muestra	Cat-sc	Cat-met	Cat-but	Cat-hex
Apilamiento	5.78	2.98	2.12	1.82

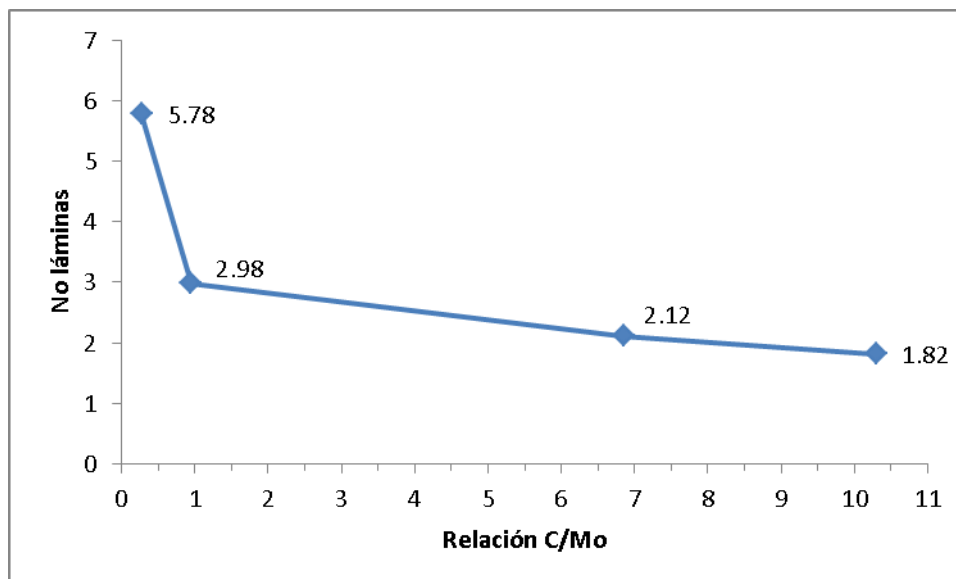


Figura 4.12 Correlación entre el contenido de carbono y apilamiento

4.6 Análisis ICP-OES (espectroscopía de plasma inductivo con espectrofotómetro de emisión óptico acoplado)

Tabla 4.7. Relaciones metálicas obtenidas (en peso)

	Co/Mo	Ni/Mo	Ni/Co
Cat-sc	0.13	0.07	0.52
Cat-met	0.22	0.12	0.54
Cat-but	0.13	0.07	0.55
Cat-hex	0.15	0.08	0.52

Tabla 4.8 Relaciones metálicas deseadas

Relación Metálica	Relación atómica	Relación en masa
Co/Mo	0.21	0.13
Ni/Mo	0.12	0.07
Ni/Co	0.59	0.59

Cabe señalar que las muestras no pudieron ser digeridas por completo debido al carbono contenido, por esa razón es que los resultados se presentan mediante relaciones

metálicas y no en partes por millón, debido a que las muestras no se disolvieron completamente los contenidos de los metales obtenidos fueron siempre menores a los teóricamente esperados.

Al hacer la tabulación de las relaciones metálicas obtenidas y compararlas con las deseadas, no se observan diferencias sustanciales, en general se puede decir que las relaciones metálicas se mantienen a pesar de la digestión incompleta, lo que implica cierta homogeneidad en las muestras, de lo contrario la variación en las relaciones metálicas sería mayor.

Una de las razones por las que se realizó este análisis fue precisamente verificar que las relaciones metálicas fuesen correctas. En la tabla 4.8 puede verse que el error en el contenido metálico es aceptable; salvo para el Cat-met cuyo error es sustancial, lo que probablemente haya afectado negativamente la actividad de este catalizador por poseer una carga metálica demasiado alta; eso explicaría que el Cat-met presentó menor actividad que la observada para el Cat-but.

4.7 Cuantificación del contenido de carbono en los catalizadores por medio de análisis termogravimétrico

El contenido de carbono fue evaluado por medio de su combustión en aire, para ello muestras de cada catalizador fueron sometidas a un calentamiento programado en un equipo de termogravimetría, obteniéndose las pérdidas de peso (Tabla 4.9). Aunque debido al modo de cuantificación se debe tomar en cuenta que el sulfuro de molibdeno al calentarse con oxígeno se oxida a MoO_3 , este último compuesto se comienza a evaporar a temperaturas inferiores a los 700°C (Samant y col., 1992), mientras que la combustión del carbono ocurre a temperaturas muy cercanas a los 700°C ocurriendo un solapamiento de los dos fenómenos que genera poca precisión en la medición. Los resultados muestran que el porcentaje de carbono en los catalizadores tiende a aumentar con el tamaño de la cadena alquílica, el que los resultados muestren al Cat-hex con menor contenido de carbono que el Cat-but podría atribuirse a la falta de precisión en la cuantificación. Nótese que el catalizador más cristalino y activo (Cat-sc) es el que contiene menos carbono. Estudios similares han registrado un contenido de carbono menor; y al mismo tiempo un área superficial y actividad mayores para sistemas monometálicos (Alonso y col., 2002).

Tabla 4.9 Contenido de carbón	
Catalizador	Carbón (% peso)
Cat-sc	3.67
Cat-met	15.57
Cat-but	23.56
Cat-hex	20.73

4.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Este análisis se utilizó para conocer los estados de oxidación en la superficie de las muestras. En los espectros de las Figuras 4.13 y 4.14 se presentan los estados de oxidación del molibdeno y del azufre y en las tablas 4.10 y 4.11 se reportan los porcentajes de cada estado de oxidación de los elementos ; la ubicación de los picos obtenidas en los espectros son muy cercanas a las reportadas en la literatura (Georgiuo y col. 2010; Feduschak y col. 2016)

En los espectros del azufre se detectaron hasta tres estados de oxidación, en los cuatro catalizadores se observó el pico a 164.4 eV ($2p_{3/2}$) que corresponde al S del MoS_2 , sin embargo en los catalizadores Cat-sc, Cat-met y Cat-but se observa un segundo pico a 169.3 ($2p_{3/2}$) correspondiente al azufre de un grupo sulfato (SO_4^{2-}) y se identifica en estos casos como oxidación por exposición del sulfuro al oxígeno ambiental, el tercer estado de oxidación ($2p_{3/2} = 171.8$ eV) se detectó únicamente en la muestra Cat-met. Este se debe probablemente a azufre en forma de oxi-carbosulfuro. El Cat-hex, presenta solo un estado de oxidación del azufre por lo que se considera que el azufre se encuentra como MoS_2 , por otro lado la ausencia de grupos sulfato en esta muestra Cat-hex puede deberse a que el carbono este cubriendo por completo la superficie del catalizador, evitando que el oxígeno tenga contacto con el sulfuro, en cuyo caso también evitaría que las moléculas del DBT se quimisorban durante la reacción de hidrodesulfuración explicando la ausencia de actividad catalítica.

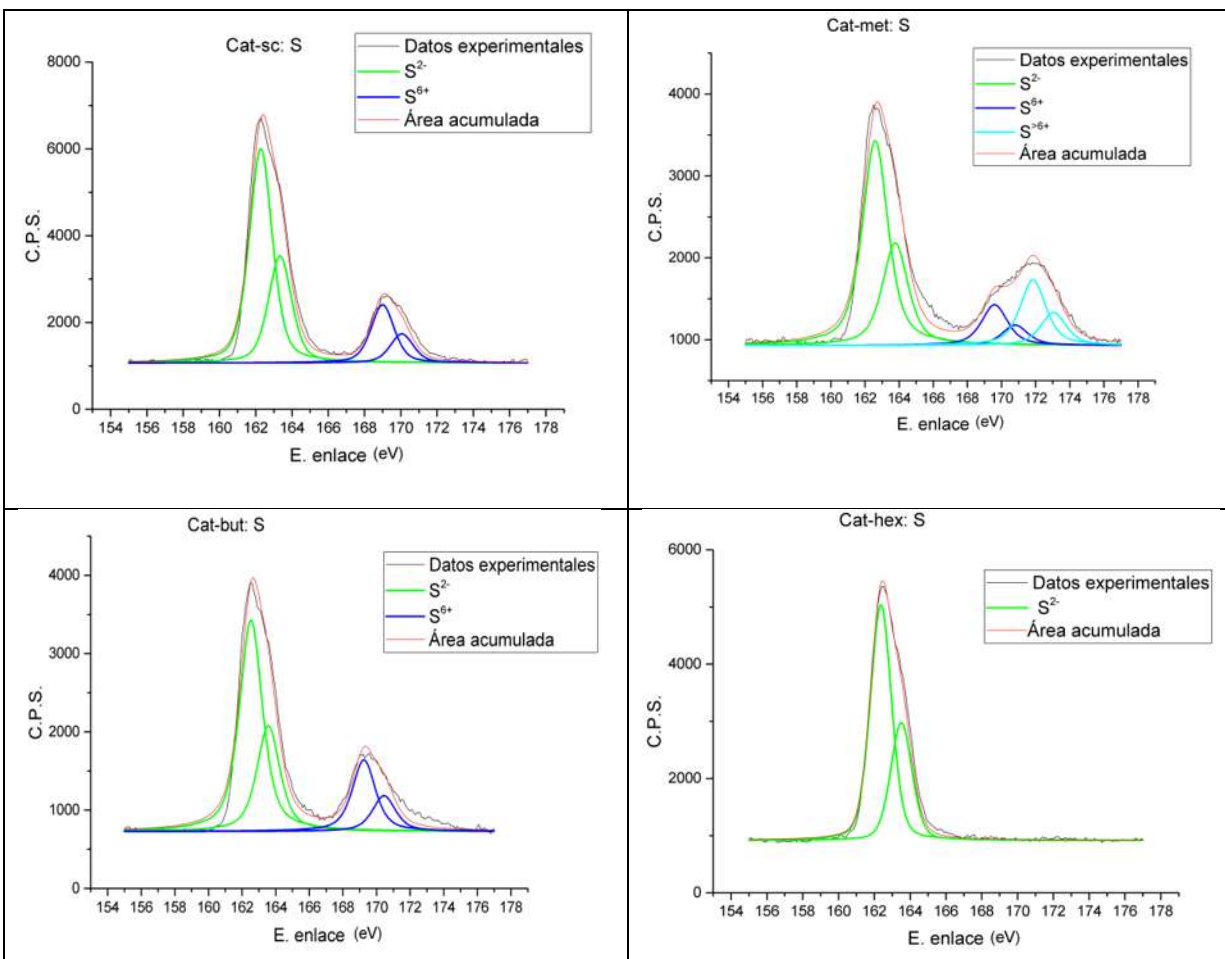


Figura 4.13 Espectro fotoelectrónico del Azufre

Tabla 4.10 Estado de oxidación: S (% at.)				
	Cat-sc	Cat-met	Cat-but	Cat-hex
S²⁻	78.66	65.83	74.71	100
S⁶⁺	21.33	13.09	25.28	0
¿S^{>6+}?	0	21.06	0	0

Con respecto a los estados de oxidación del Mo, en los espectros se encontraron tres estados de oxidación en las muestras Cat-sc, Cat-met y Cat-but, Mo(IV) ($3d_{5/2} = 229.4$ eV), Mo(V) ($3d_{5/2}=232.1$ eV) y Mo(VI) ($3d_{5/2}=233.5$ eV); el primero corresponde al molibdeno como parte integrante del sulfuro (MoS_2), el Mo(V) y el Mo(VI) corresponden al molibdeno en forma del oxisulfuro (MoO_xS_y) y trióxido (MoO_3) respectivamente; probablemente provenientes del contacto de los precursores con el oxígeno atmosférico o con el oxígeno de los acetatos durante la descomposición, la ausencia de las especies oxidadas de molibdeno en el Cat-hex puede deberse a que el Oxido se encuentra enmascarado por el carbono superficial que impide la detección por esta espectroscopia ya que solo detecta las primeras 2 o 3 capas atómicas superficiales., otra razón puede ser el hecho de que los otros precursores se sintetizaron en medio acuoso o en una mezcla

de agua/isopropanol mientras que el pre-hex tuvo que ser sintetizado casi exclusivamente en solvente de naturaleza orgánica, por lo que tuvo escaso contacto con la humedad, la cual facilita la oxidación (Erickson y Helz, 1999). Por último parece ser que no hay ninguna correlación entre las especies oxidadas y la actividad catalítica (Klimov y col., 2016).

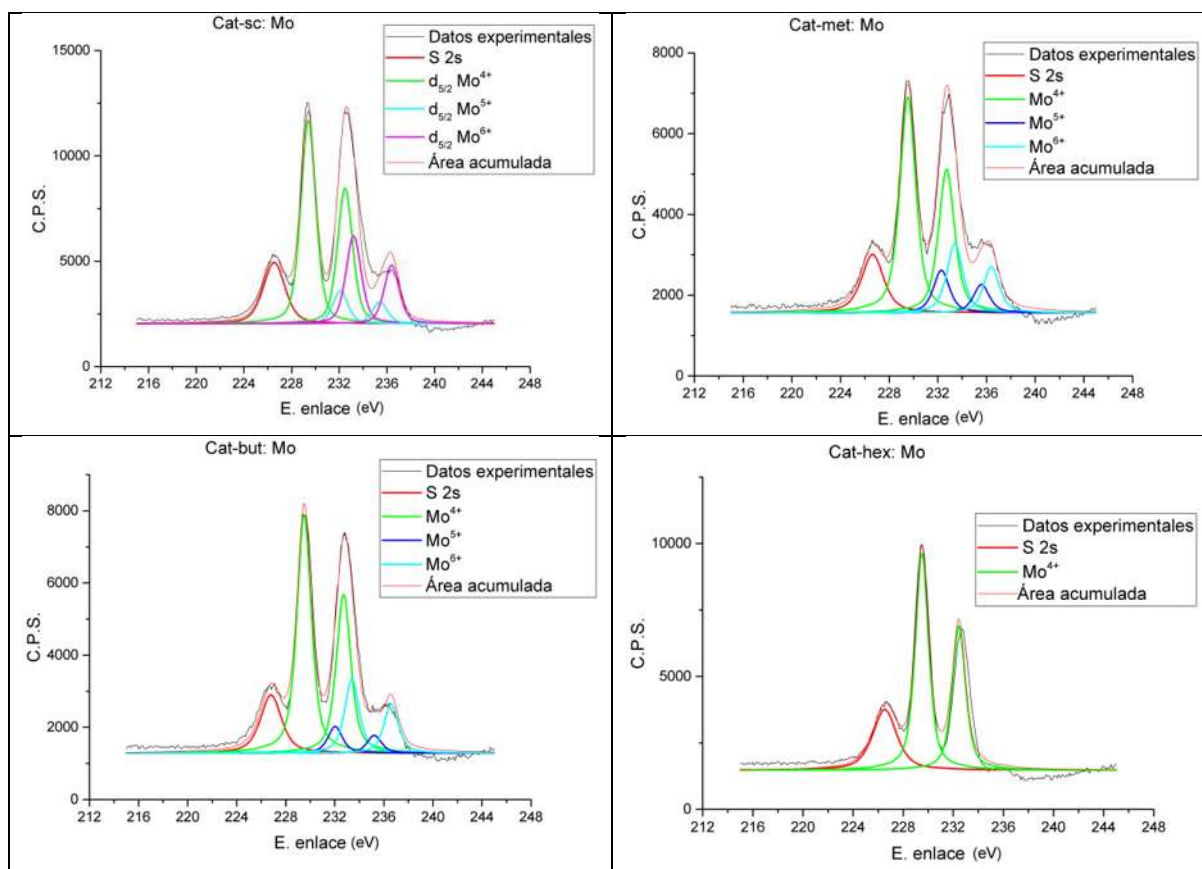


Figura 4.14 Espectro fotoelectrónico de rayos-X del molibdeno

Tabla 4.11 Estado de oxidación: Mo (% at.)				
	Cat-sc	Cat-met	Cat-but	Cat-hex
Mo ⁴⁺	62.83	65.88	70.29	99.28
Mo ⁵⁺	10.06	12.99	7.88	0
Mo ⁶⁺	27.07	21.12	21.82	0.71

A continuación se muestran los espectros del carbono de cada una de las muestras. Para este elemento se encontraron cuatro ambientes químicos correspondientes al enlace C-C, C-O, C=O, y COO⁻, como se puede ver en los espectros la mayor parte del carbono se encuentra en forma de C-C y una menor parte en forma de carbono enlazado a oxígeno el cual podría relacionarse con la presencia de carbón amorfo con algunos grupos funcionales residuales posiblemente provenientes de los aniones acetato.

Se ha mencionado por otros autores que el carbono induce una mejora en la actividad catalítica cuando este se encuentra formando parte de la estructura del sulfuro; sustituyendo parcialmente al azufre y formándose un sulfocarburo: $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_x$ superficial más activo que el MoS_2 (Glasson y col., 2002; Chianelli y col., 2009), lamentablemente no se encontró indicios de carbono en forma de carburo, cuya ubicación se encontraría en 282.9 eV (Smirnov y col., 2017), por lo que al parecer la totalidad del carbono se encuentra en forma de coque perjudicando la actividad catalítica en vez de beneficiarla.

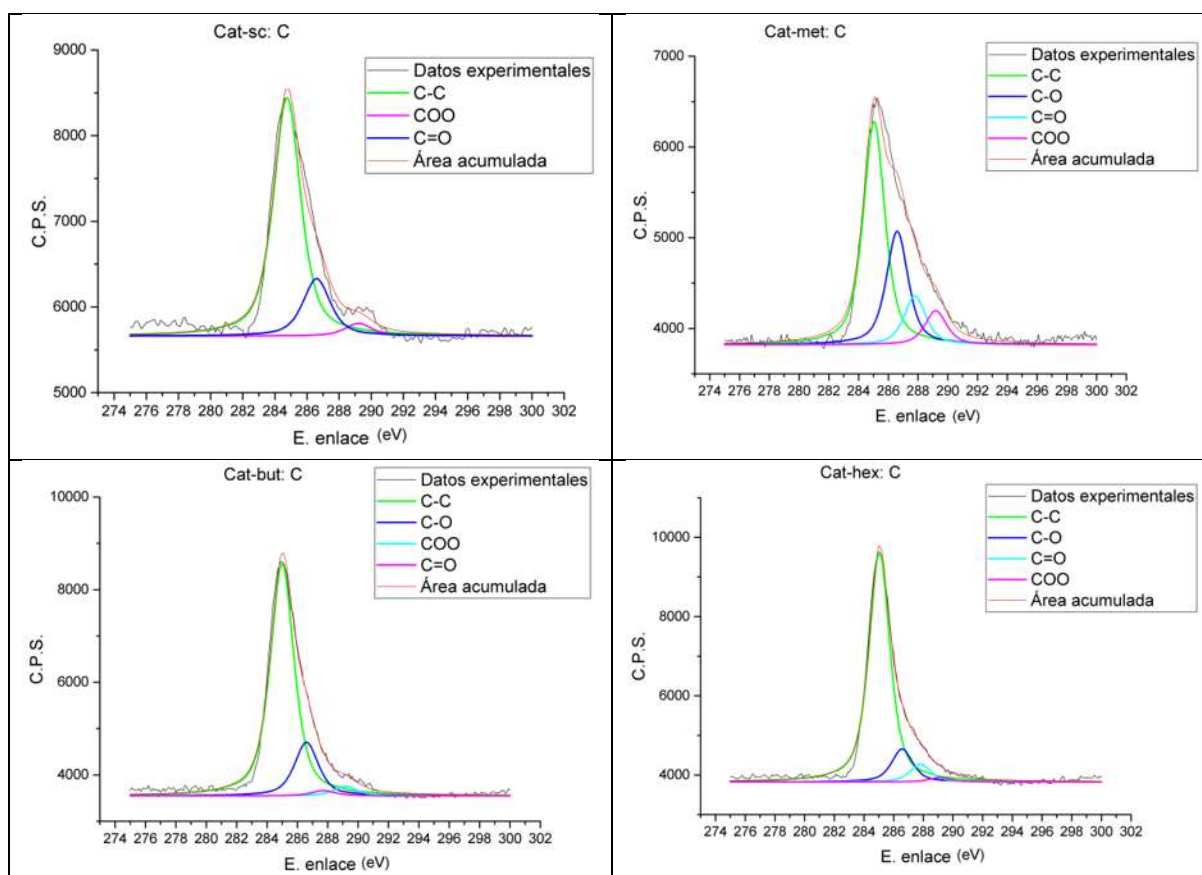


Figura 4.15 Espectro fotoelectrónico de rayos-X del carbono

En la figura 4.16 Se presentan los espectros del Co y Ni del catalizador Cat-sc, por ser estos representativos del resto de los espectros obtenidos y poseer una mayor relación señal ruido. En ellos se observa la presencia de óxidos (CoO y NiO) generados por exposición de las muestras al ambiente, la promoción por parte de los metales Co y Ni se verificó por la detección de las faces NiMoS ($2p_{3/2} = 854.4\text{eV}$) y CoMoS ($2p_{3/2} = 779.3\text{eV}$), desafortunadamente esta promoción no se reflejó en una mejora en la actividad catalítica, debido, además del bloqueo de sitios activos por parte del coque, ya que los átomos de carbono rodean los metales promotores evitando una donación electrónica efectiva entre los metales promotores y el Mo.

Los espectros pertenecientes al cobalto y níquel poseen picos principales asimétricos y picos de emisión múltiple (Biesinger y col., 2010), esta naturaleza complicada sumada al “encapsulamiento” por parte de los átomos de carbono provoca que la descomposición de los espectros sea imprecisa, por eso es que la deconvolución no se lleva a cabo en estos espectros.

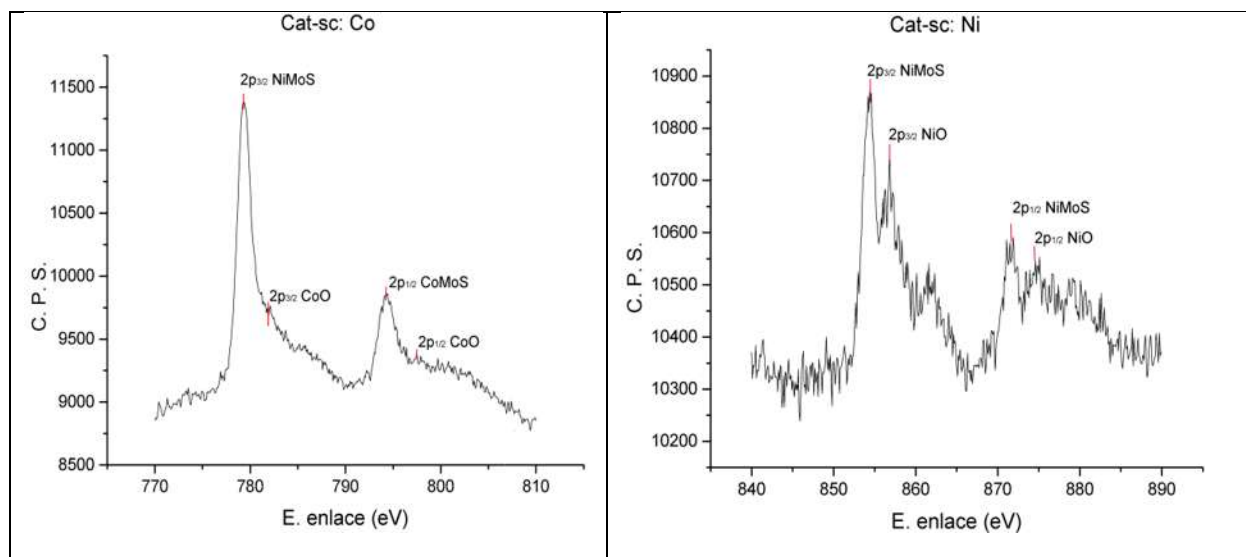


Figura 4.16 Espectros fotoelectrónicos de rayos-X del cobalto y níquel pertenecientes al Cat-sc

4.9 Prueba de actividad catalítica

Para medir la actividad catalítica de los materiales se utilizó el dibenzotiofeno como molécula modelo en la hidrodesulfuración. Esta prueba se realizó en un reactor discontinuo introduciéndose 100 ml de una solución 0.012 molar de dibenzotiofeno disuelto en hexadecano.

En Las figuras 4.17 y 4.18 se presenta la conversión de DBT vs tiempo para los catalizadores Cat-sc y Cat-but respectivamente. El catalizador más activo fue el Cat-sc, con una conversión del 92% y una relación hidrogenación/hidrogenólisis de 0.24 (selectividad), sin embargo los catalizadores presentaron baja actividad en la HDS de DBT comparados con otros sistemas reportados en la literatura (Bocarando y col., 2009; Alonso y col., 1997). La baja actividad catalítica podría deberse al carbón bloqueando poros y sitios activos, la presencia de óxido no parece tener efecto sobre la actividad catalítica, puesto que la cantidad de fases de óxido fue mayor en el Cat-sc, el cual presentó la mayor actividad catalítica, lo que refuerza la teoría de que el exceso de carbono en los catalizadores es el responsable de la baja actividad. La ausencia de actividad catalítica del Cat-hex puede deberse al bloqueo de los sitios activos por parte del carbono, este comportamiento podría relacionarse con la formación de especies de

carbono que podrían “encapsular” a las fases activas de sulfuro de molibdeno promovido con Co y/o Ni, evitando la exposición de sitios activos para la adsorción química de las moléculas de DBT, y provocando baja actividad en los catalizadores.

Al parecer la actividad catalítica de los catalizadores disminuye al aumentar el tamaño de la cadena alquílica, sin embargo el Cat-met no sigue esta tendencia, lo anterior podría deberse a que la carga metálica en ese catalizador fue mayor. Este comportamiento ya ha sido observado anteriormente (Huirache, R. y col., 2006).

Las gráficas para el Cat-met y Cat-hex no se presentan debido a que para el caso del Cat-met solo se obtuvo conversión del 6% después de 6 h, en cuanto al Cat-hex, este no presentó actividad alguna. El ajuste por el método integral mostró que las reacciones son de orden cero; en una reacción de orden cero la velocidad de reacción es aparentemente “independiente” de la concentración de reactivos, esta independencia de la velocidad respecto a la concentración de reactivo implica que la concentración inicial de DBT utilizada en las pruebas es alta.

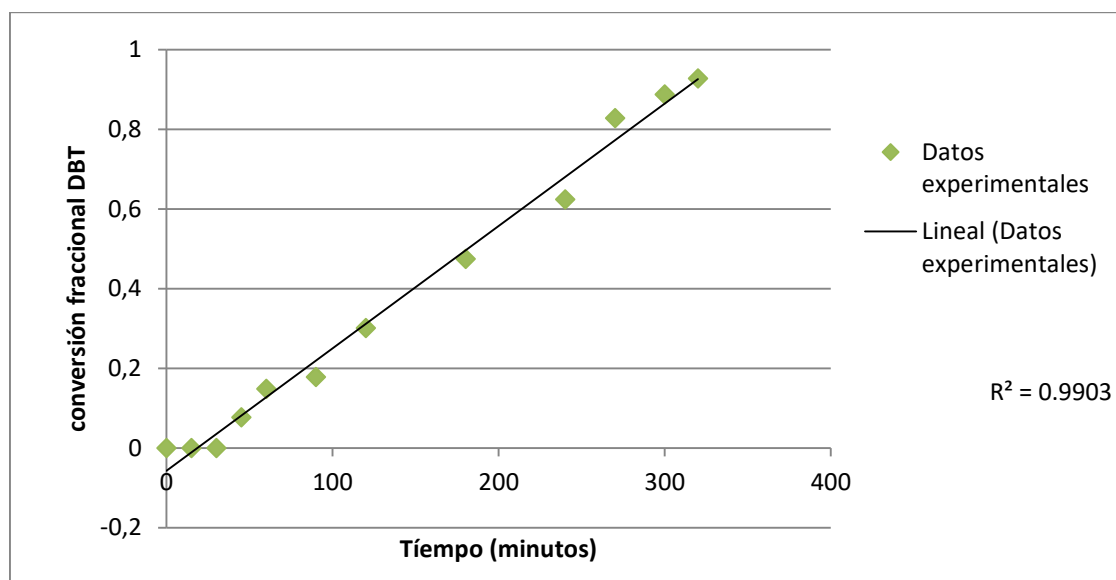


Figura 4.17. Ajuste para los datos de conversión de DBT del catalizador Cat-sc

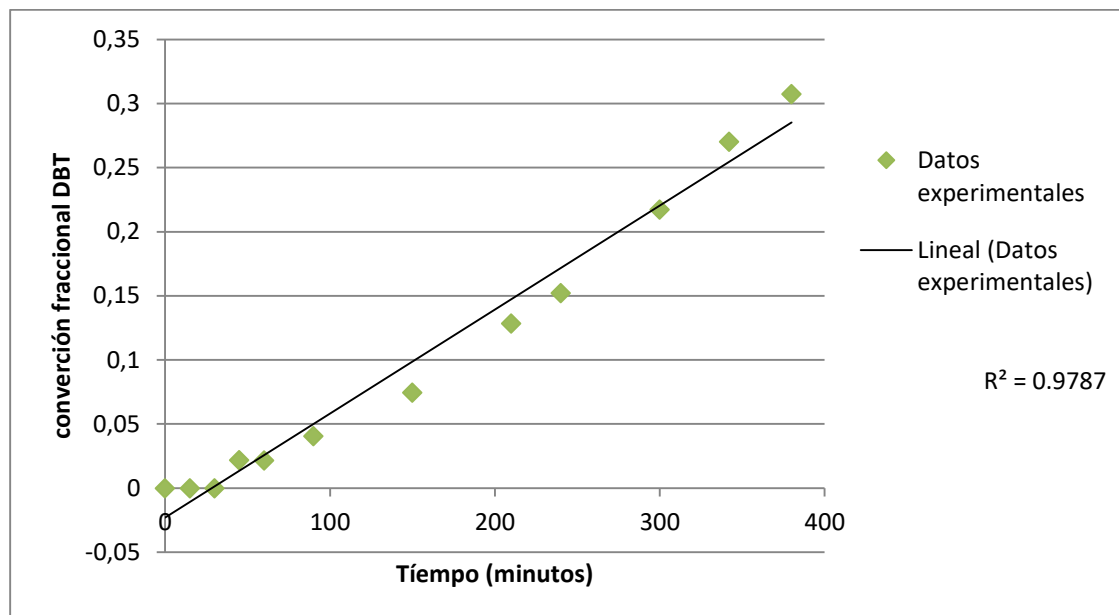


Figura 4.18. Ajuste para los datos de conversión de DBT del catalizador Cat-But

En la tabla 4.12 se presentan los resultados de la conversión de DBT, la velocidad de reacción y selectividad como función del tiempo.

Tabla 4.12 Resultados de las evaluaciones catalíticas

Muestra	Cat-sc	Cat-met	Cat-but	Cat-hex
Conversión de DBT	92% a 6 h. de reacción	6.7% a 6 h. de reacción	30.7% a 6 h. de reacción	No presento actividad catalítica.
Constante de velocidad (k) mol/(g min)	$2.94 \cdot 10^{-7}$ mol/(g s)	$6.55 \cdot 10^{-8}$ mol/(g s)	$1.03 \cdot 10^{-7}$ mol/(g s)	-----
Selectividad ¹⁴ (HYD/DDS) ¹⁵	0.145	0.059	0.058	-----

¹⁶Selectividad al 30% de conversión

¹⁷HYD: Conversión a través de la ruta de hidrogenación

DDS: Conversión a través de la ruta de Desulfuración directa

¹⁴ Selectividad al 30% de conversión

¹⁵ HYD: Conversión a través de la ruta de hidrogenación

DDS: Conversión a través de la ruta de Desulfuración directa

4.10 Discusión general de resultados

El análisis termogravimétrico nos da una idea del proceso de descomposición de los precursores; puede verse a partir de los termogramas que el $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ se descompone en una sola etapa, mientras que otros autores (Brito y col., 1995) expresan que se descompone en dos etapas, esta diferencia puede deberse a la presencia de los iones acetato; por otro lado la descomposición de los precursores con cadenas alquílicas está más en concordancia con la bibliografía (Poisot y col., 2006), en la que se menciona que su descomposición se lleva a cabo en una sola etapa. La gran cantidad y rapidez de pérdida de peso explican la escasa área superficial de los catalizadores obtenida durante el análisis de fisisorción, pues el enorme desprendimiento de gases provoca el colapso de estructuras porosas; esta baja área superficial también puede ser explicada por el bloqueo de poros y sitios activos por parte del carbono residual, provocando además baja actividad catalítica. La posterior determinación de contenido de carbono en los catalizadores realizada también por análisis termogravimétrico reveló que el contenido de carbono es mayor que en otros estudios en los que se han utilizado tiosales con cationes orgánicos (Alonso y col., 2002; Nava y col., 2003), cabe señalar que la diferencia entre el presente estudio y otros anteriores es la combinación metálica y el número de promotores, por lo que no se descarta que la combinación metálica utilizada en este estudio tenga una interacción con el carbono que provoque efectos perjudiciales en los materiales.

El análisis por difracción de rayos X mostró, por un lado, la ausencia de fases como Co_9S_8 y Ni_9S_8 , que en algunos casos se forman por la segregación de los metales promotores, por otro lado mostró que los materiales obtenidos son pobremente cristalinos; en cuanto a esto último es importante mencionar la ausencia del pico perteneciente al plano (002) en los difractogramas de las muestras Cat-met, Cat-but y Cat-hex lo que revela un crecimiento preferencial en las direcciones "a" (referido a una celda unidad hexagonal); la baja cristalinidad de los catalizadores se ha relacionado con la descomposición de las cadenas alquílicas, que en algunos sistemas catalíticos no favorecen la cristalización de especies de MoS_2 (Nava y col., 2005; Álvarez y col., 2008).

En la observación mediante microscopio electrónico de transmisión se constató la baja cristalinidad de las muestras, observándose en las micrografías obtenidas el bajo número de apilamiento y el desorden en el que se encuentran las láminas de sulfuro en los materiales, anteriormente ya se han realizado estudios en los que se sintetizaron catalizadores a partir de complejos de molibdeno, los cuales suelen presentar mayor desorden en sus laminas que los obtenidos a partir de materiales con tungsteno (Lumbreras y col., 2010; Alonso y col. 2009), al analizar las micrografías se descubrió que el apilamiento disminuye al aumentar el contenido de carbono, lo anterior se presenta claramente en la figura 4.1; una tendencia similar fue obtenida por Nava y colaboradores en 2005, este autor estudió un sulfuro trimetálico CoMoW, por otro lado el mismo autor en 2003 analizando un bimetálico CoMo obtuvo un comportamiento inverso.

El análisis elemental de la muestra se realizó por medio de espectroscopía de plasma para los metales y por análisis termogravimétrico en el caso del carbono; mediante el

análisis por espectroscopía de plasma se verificaron las relaciones metálicas en los catalizadores, observándose que el Cat-met tiene una cantidad de metales promotores superior a la deseada, esto implica un error en el procedimiento experimental, este exceso metálico es el causante de que el Cat-met tenga una actividad catalítica inferior a la del Cat-but a pesar de que su contenido de carbono sea menor; en cuanto a la cuantificación de carbono, en este estudio se observa una tendencia a aumentar el contenido de carbono residual al aumentar el tamaño de la cadena alquílica del precursor, el contenido de carbono ligeramente inferior al Cat-but se debe a la imprecisión de la técnica. Algunos autores han reportado resultados semejantes (Nava y col., 2003; 2005) mientras que otros obtienen una tendencia inversa, (Álvarez y col., 2004; 2008) sin embargo se debe aclarar que estos resultados están influenciados por condiciones de síntesis, como el método de descomposición, la temperatura o el agente sulfurante utilizado.

El análisis XPS reveló los estados de oxidación de los elementos que conforman los materiales, encontrándose los estados de oxidación para el molibdeno: Mo^{4+} , Mo^{5+} y Mo^{6+} , estos estados de oxidación han sido encontrados en otros estudios (Klimov y col., 2016;). El primero corresponde al sulfuro de molibdeno, el segundo a especies oxosulfuradas de molibdeno y el tercero al trióxido de molibdeno, sin embargo estas especies oxigenadas no tienen relación con la actividad de los catalizadores, muestra de ello es la ausencia de los estados Mo^{5+} y Mo^{6+} en el Cat-hex a pesar de que este catalizador no manifestó actividad catalítica, mientras que el Cat-sc (catalizador más activo) posee una cantidad de Mo^{6+} ligeramente superior al de los demás; por otro lado el azufre se presentó en forma de sulfuro y sulfato (S^{2-} y S^{6+} respectivamente), la presencia del sulfato es debida a la oxidación ambiental provocada por la manipulación de la muestra durante su análisis (Mozhaev y col., 2016). Mediante el análisis XPS también se analizó el estado de oxidación del carbono, esperando encontrar evidencias de la especie sulfocarburo, especie que la bibliografía ha responsabilizado del efecto benéfico sobre la actividad catalítica, (Chianelli y col., 2009), sin embargo esta especie no se detectó, solo se detectó carbón amorfo dotado de algunos grupos funcionales oxigenados provenientes de los iones acetato.

Por último la prueba de actividad catalítica en la hidrosulfuración del dibenzotiofeno mostró que la actividad de los catalizadores analizados es baja en comparación con muchos reportes sobre catalizadores trimetálicos (Huirache y col., 2016), bimetálicos (Lumbreras y col., 2010) y monometálicos (Alonso y col., 2002). En cuanto a la selectividad todos los catalizadores tuvieron una relación HYD/DSS de inferior a 0.15, menor a las selectividades presentadas en otros estudios (Álvarez y col., 2004), lo cual es muy favorable en cuanto al ahorro de hidrógeno. Como se mencionó antes en este mismo apartado la baja actividad no se atribuye a la presencia de especies oxidadas o a la segregación de fases con baja actividad catalítica (Co_9S_8 , Ni_9S_8), sino a la baja área superficial específica y al bloqueo de poros por parte del carbón amorfo formado a partir de la descomposición de la parte orgánica de los precursores, se obtuvo entonces, un efecto perjudicial del carbono en lugar de un efecto benéfico como se esperaba inicialmente, esto se atribuye a que la cantidad de carbono en los catalizadores fue muy grande y no se encontraba en forma de sulfuro. Mediante este estudio no se descarta la posibilidad de que el carbón pueda mejorar la actividad catalítica de los sulfuros en la

hidrodesulfuración; quizá para obtener un efecto benéfico se tendría que buscar un método alternativo que permitiera la introducción de carbono en pequeñas cantidades e investigar la interacción del carbono con los metales promotores.

Capítulo 5. Conclusiones

- Los catalizadores trimetálicos (CoNiMo) sintetizados a partir de la descomposición térmica de tiomolibdatos de tetraalquilamonio en atmósfera inerte presentan baja actividad catalítica, en la reacción de hidrodesulfuración del DBT comparado con otros catalizadores previamente reportados en la literatura.
- Los precursores a base de tiosales de tetraalquilamonio se descomponen a menor temperatura y con mayor rapidez al aumentar el tamaño de la cadena alquílica debido a que un mayor tamaño de la cadena hace menos estable a la molécula.
- Los catalizadores presentan valores relativamente bajos de área superficial específica debido a la alta velocidad de desprendimiento de gases que provoca aglomeración de partículas y sinterización de la estructura, además de que el carbono residual bloquea los poros del material.
- La baja actividad catalítica en la HDS de DBT de los catalizadores se podría atribuir a dos aspectos: valores bajos de área superficial específica de los materiales y el bloqueo de sitios activos por parte del carbono residual lo que afecta la quimisorción del DBT.
- El carbono residual en los catalizadores afecta el crecimiento cristalino en la dirección “c” de crecimiento preferencial y modifica el crecimiento en varias direcciones; lo que explicaría la baja cristalinidad de los catalizadores provenientes de precursor. Lo anterior explica la disminución del apilamiento en la dirección “c” al aumentar la cadena alquílica del precursor.
- Los catalizadores no presentan segregación de metales promotores (Co y Ni) que formen fases poco activas como Co_9S_8 o NiS.
- Los catalizadores provenientes de precursores con cadenas alquílicas más largas presentan menor actividad catalítica, el carbono presenta un efecto negativo en la actividad catalítica debido a que las especies de carbono “encapsular” las fases activas de sulfuro de molibdeno promovido con Co y/o Ni, evitando la exposición de sitios activos para la adsorción química de las moléculas de DBT y esto provoca la baja actividad en los catalizadores.

6. Bibliografía

- AGARWAL P., y SHARMA D. K., 2010. Comparative studies on the biodesulfurization of crude oil with other desulfurization techniques and deep desulfurization through integrated processes. *Energy and Fuels*, 24: 518–524
- ALBELLA, J. M., CINTAS, A. M., MIRANDA, T. y SERRATOSA, J. M., 1993. Introducción a la ciencia de los materiales, Madrid, Consejo Superior de Investigación Científica, págs.: 749
- ALONSO, G., AGUIRRE, G., RIVERO, I. A. y FUENTES, S., 1997. Synthesis and characterization of tetraalkylammonium thiomolybdates and thiotungstates in aqueous solution *Inorganica Chimica Acta*, 274: 108-110
- ALONSO, G., BERHAULT, G., AGUILAR, A., COLLINS, V., ORNELAS, C., FUENTES, S. y CHIANELLI, R., 2002. Characterization and HDS activity of mesoporous MoS₂ catalysts prepared by in situ activation of tetraalkylammonium thiomolybdates. *Journal of Catalysis*, 208: 359-369
- ALONSO, G., DEL VALLE, M., CRUZ, J., LICEA CLAVERIE, A., PETRANOVSKII, V. y FUENTES, S., 1997. Preparation of MoS₂ and WS₂ catalysts by in situ decomposition of ammonium thiosalts. *Catalysis Letters*, 52: 55-61
- ALONSO, G., YANG, J., SIADATI, M. H. y CHIANELLI, R. R., 2001. Synthesis of tetraalkylammonium thiometallates in aqueous solution. *Inorganica Chimica Acta*, 325:193-197
- ALONSO NÚÑEZ, G., HUIRACHE ACUÑA, R., PARAGUAY DELGADO, F., LUMBRERAS, J. A., GARCÍA-ALAMILLA, R. CASTILLO MARES, A., ROMERO, R., SOMANATHAN. R. y CHIANELLI R. R., 2009. Synthesis and characterization of hexamethylenediammonium thiometallates as precursors of MoS₂ and WS₂ catalysts: in situ activation during HDS of DBT. *Catalysis Letters*, 130: 318-326
- ÁLVAREZ, L., ESPINO, J., ORNELAS C., RICO, J. L., CORTEZ, M. T., BERHAULT, G. y ALONSO, G., 2004 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*, 210: 105-117
- ÁLVAREZ, L., BERHAULT, G. y ALONSO, G., 2008. Unsupported NiMo sulfide catalysts obtained from nickel/ammonium and nickel/tetraalkylammonium thiomolybdates: Synthesis and application in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Catalysis Letters*, 125: 35-45
- American association of petroleum geologists, Energy minerals división, 2015. *Natural Resources Research I*, 24, 4: 443-508
- ANDONOVA, S., VLADOV, Ch., KUNEV, B., MITOV, I., TYULIEV, G., FIERRO, J.L.G., DAMYANOVA, S. y PETROV, L., 2006. Study of the effect of mechanical–chemical activation of Co–Mo/g-Al₂O₃ and Ni–Mo/g-Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization. *Applied Catalysis*, 298: 94-102

- ANGLIN, James R., RYU, Yumi P. y M., Gary, 10 de agosto 1982. Quaternary ammonium thiomolibdates. EUA. Patent number: 101982
- Anonimo, 2013. The reserves emphasis on heavy oil. *APS Review gas market trends*. [en línea] [noviembre 2017]. Disponible: <http://go.galegroup.com/ps/>
- BARBOSA, Aida L., VEGA, Andrés F. y DE RIO AMADOR, Eduardo, 2014 Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: base para el mejoramiento de combustibles. Una revisión. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5, 3: 37-60
- BERHAULT, Gilles, MEHTA, Apurva, PAVEL, Alexandru C., YANG, Jianzhong, RENDON, Luis, YACAMAN, Miguel José, ARAIZA Leonel, DUARTE, Alberto y CHIANELLI, R., 2001. The role of structural carbon in transition metal sulfides hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 198: 9-19
- BIESINGER, Mark C., PAYNE, Brad P., GROSVENOR, Andrew P., LAU, Leon W. M., GERSON, Andrea R. y SMART, Roger St. C., 2010. Resolving surface chemical states in XPS analisis of first row transition metal, oxidos and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Aplied Surface Science*, 257: 2717-2730
- BOCARANDO, J., ALONSO NUÑEZ, G., BENSCH, W., HUIRACHE-ACUÑA, R., DEL VALLE, M. y CRUZ-REYES, J., 2009. Comparative study of in situ/ex situ activated trimetallic NiMoW sulfide catalysts prepared from ammonium thiomolybdotungstates. *Catalysis Letters*, 130: 301-307
- British Petroleum, 2015. *Statistical Review of world energy 2015*, págs. 9
- BRITO, Joaquín, ILIJA, Marcel y HERNÁNDEZ, Petra 1995. Thermal and reductive decomposition of ammonium. Thiomolybdaes. *Thermochimica Acta*, 256: 325-338.
- CHIANELLI y PECORARO, 1981. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis*, 67, 2: 430-441
- CHIANELLI, R. R., y LEDEUX, M. J., 1994. Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials. *Advances in Catalysis*, 40: 177-232
- CHIANELLI, Russell, BERNAULT, Gilles y TORRES, Brenda, 2009. Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and applications. *Catalysis Today*, 147: 275-286
- CONDE L., FERNÁNDEZ F. y MARTÍNEZ M., 2005. Desgaste adhesivo (scuffing) en camisas de cilindros y aros de pistón de motores diésel lentos de dos tiempos. *Vector Plus miscelánea científico-cultural*, 20: 15-21
- DAAGE, M. y CHIANELLI R., 1994. Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the "Rim-edge" model. *Journal of Catalysis*, 149: 414-427
- DE LOZANO, V., YAÑEZ, J. M., y MORALES, A., 2014. Principios y Prácticas de la Microscopía Electrónica. 1ª Edición. Bahía Blanca, Argentina. COCINET, págs.: 499
- EIJSBOUTS, S., MAYO, S. W. y FUJIMA, K., 2007. Unsupported transition metal sulfide catalysts: from fundamentals to industrial application. *Applied Catalysis A*, 322: 58-66
- ERICKSON, Britt y HELZ, George, 1999. Molybdenum (VI) speciation in sulfidic water: Stability and lability of thiomolybdates. *Geochimica y Cosmochimica Acta*, 64,7:1149-1158

- FEDUSCHAK Taisia, y col., 2016. Synthesis and characterization of mechanically activated bulky molybdenum sulphide catalysts, *Comptes Rendus Chimie*: 1-11
- GARCÍA M., 1967. Nuevo tratado de Química Orgánica. 1° edición. México. Editorial Continental
- GEORGIU, P., WALTON, J. Y SIMITZIS, J., 2010. Surface modification of pyrolyzed carbon fibres by cyclic voltammetry and their characterization with XPS and dye adsorption. *Electrochimica Acta*, 55: 1207-1216
- GOODMAN, Julie E., DODGE, David G. y BAILEY, Lisa A., 2010. A framework for assessing causality and adverse effects in humans with a case study of sulfur dioxide. *Regulatory toxicology*, 58: 308-322
- GRANADOS SÁNCHEZ, D., LÓPEZ RÍOS, G. F., y HERNÁNDEZ GARCÍA, M. A., 2010. Lluvia ácida y los ecosistemas forestales. *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 16, 2: 187-206
- HAGENBACH, G., COURTY, P., y DELMON, B., 1971. Catalytic activity of cobalt and molybdenum sulfides in the hydrogenolysis of thiophene, hydrogenation of cyclohexene, and isomerization of cyclohexane *Journal. Catalysis*, 23: 295-301
- HARTOUGH, H.D., 1952. Thiophene and its derivatives. New York, Interscience Publishers, págs. 86
- HEINRICH, G. y KASZTELAAN, S., 2001. Hydrotreating. En: LEPRINCE, P. *Petroleum Refining. Conversion Processes*, Paris, Editions Technip, 3, págs. 533-573
- HOUALLA, M., NAG, N. K., SAPRE, A. V., BRODCRICK, D. H., y GATES, B. C., 1978. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃ γ-Al₂O₃: The reaction network. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 24,6: 1015-1021
- HUIRACHE, R., ALBITER, M. A., ESPINO, J., ORNELAS, C., ALONSO, G., PARAGUAY, F., RICO, J. L., y MARTÍNEZ, R., 2006. Synthesis of Ni-Mo-W sulfide catalysts by ex-situ decomposition of trimetallic precursors. *Applied Catalysis A: General*. 304: 124-130
- HUIRACHE ACUÑA Rafael, ALONSO NÚÑEZ Gabriel, PAWELEE Barbara, RIVERA MUÑOZ, Eric M. y GUTIERREZ, Omar, 2016. Trimetallic sulfide catalysts for hydrodesulfurization. En: *Applying nanotechnology to the desulfurization engineering*. EUA: 240-262.
- IMP, [En línea][enero 2017]. Disponible en: www.imp.mx/petroleo/?imp
- INDERWILDI, Oliver R. y KING, David A., 2016. Energy shift: decline of easy oil and restructuring of geo-politics. *Frontiers of the energy*, 10, 3: 260- 267
- JAVADLI, Rashad y DE KLERK, 2012. Desulfurization of heavy oil. *Applied Petrochemical Research*, 1: 3-19
- KLIMOV, Oleg V., PASHIGREVA, Anastasiya V., BUKHTIYAROVA, Galina A., BUDUKVA, Sergey V., FEDOTOV, Martin A., KOCHUBEY Dmitri I., CHESALOV, Yuri A., ZAIKOVSKII, Vladimir I. y NOSKOV, Alexandr S, 2010. Bimetallic Co-Mo complexes: A starting material for high active hydrodesulfurization catalysts. *Catálisis Today*, 150: 196-206

- KLIMOV, O. V., NADEINA, K. A., Dik, P. P., KORYAKINA, G. I., PEREYMA, V. Yu., KAZAKOV, M. O., BUDUKVA, S. V., GERASIMOV, E. Yu., PROSVIRIN, I. P., KOCHUBEY, D. I. y NOSKOV, A. S., 2016. CoNiMo/Al₂O₃ catalysts for deep hydrotreatment of vacuum gasoil *Catalysis Today*, 271: 56-63
- KOTZ, J. C., TREICHEL, P. M., TOWNSEND J., 2008. Química y reactividad química. México. D. F. Thomson. 234, págs. 1292
- LANSDOWN, A. R., 1999. Properties of Molybdenum sulfide. En: *Molybdenum Disulphide Lubrication*. Tribology series, págs. 31- 45
- LEDOUX, Marc, MICHAUX, Oliver y AGOSTINI, Giorgio, 1986. The influence of sulfide structures on the hydrodesulfurization activity of carbon-supported catalysts. *Journal of Catalysis*, 102: 275-288.
- LELIVELD, R. G., VAN DILLEN, A. J., GEUS, J. W. y KONINGSBERGER, D. C., 1997. A Mo-K Edge XAFS Study of the Metal Sulfide-Support Interaction in (Co)Mo Supported Alumina and Titania Catalysts. *Journal of Catalysis*, 165: 184-196
- LOGVINENKO, V., POLUNINA, O., MIKHAILOV., y BOKHONOV, B., 2007. Studio of thermal decomposition of silver acetate. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 90, 3: 813-816.
- LUMBRERAS, J. HUIRACHE ACUÑA, R., RIVERA MUÑOZ, E.M., BERHAULT, G. y ALONSO NÚÑEZ, G., 2009. Unsupported Ni/Mo(W)S₂ catalysts from hexamethylenediammonium thiomolates precursors: in situ activation during the HDS of DBT. *Catalysis Letters*, 134: 138-146.
- MARTÍN, J. M., 1990. *Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones*. San Vicente de Raspeig, España. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, págs. 42
- Mathpro, 2011. *Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultra bajo de azufre*. Bethesda, Maryland.
- McDONALD, John W., DELBERT FRIESEN, G., ROSENHEIN, Laurence D. y NEWTON, William E., 1983. Syntheses and characterization of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates y thiotungstates. *Inorganica Chimica Acta*, 72: 205-210
- MEILLE, V., SCHULZ, E., LEMAIRE, M. & VRINAT, M., 1999. Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study. *Applied Catalysis A: General*, 187, 179-186.
- MENG, Z., 2003. Oxidative damage of sulfur dioxide on various organs of mice: sulfur dioxide is a systemic oxidative damage agent. *Inhal. Toxicol*, 15: 181-195
- MOZHAEV, A.V. NIKULSHIN , P. A., PIMERZIN, AI. A., MASLAKOV, K. I., PIMERZIN, A. A, 2016. *Catalysis Today*, 251: 80-90
- MULLER, A. y DIEMANN, E., 1971. The Bis(tetrathiotungstato)nickelate(II) Ion, a Novel Complex with the WS₄²⁻ Ion as a Ligand. *Chemical Communications*: 65
- MÜLLER, A., PRASAD, T. P. and DIEMANN, E., 1973. Thermal decomposition of (NH₄)₂Mo₂S₂, (NH₄)₂MoS₄, (NH₄)₂WO₂S₂ and (NH₄)₂WS₄. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 35: 1895-1904.

- MÜLLER, Achim, DIEMANN, Ekkehard, JOSTES, hurnrdts, BOGGE Hartmut., 1981. Transition metal thiometalates: Properties and significance in complex and bioinorganic chemistry. *Angewandte Chemie Internacional*, 20: 934-955
- NAVA, H., Ornelas, C., Aguilar, A., Berhault, G., Fuentes, S. y Alonso, G., 2003. Cobalt–molybdenum sulfide catalysts prepared by in situ activation of bimetallic (Co–Mo) alkylthiomolybdates. *Catalysis Letters*, 86, 4: 257-265
- NAVA, H., PEDRAZA, F. y ALONSO, G., 2005. Nickel–Molybdenum–Tungsten Sulphide catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni–Mo–W) alkylthiomolybdotungstates. *Catalysis letters*, 99 : 65-71
- NIEFIND, F., CRUZ-REYES, J., DEL VALLE, M., KIENLE, L., LOTNIK A., ALONSO NÚÑEZ, G., ARMBRÜSTER, M. y BENSCH, W., 2012. Effect of activation method on the HDS activity of Unsupported CoMoS catalysts prepared from a novel precursor. *Catalysis letters*, 142: 1312-1320
- Parlamento europeo y del consejo Directiva 2003/17/CE por la que se modifica la directiva 98/70/CE relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo. Bruselas, Bélgica. 22 de marzo del 2003. 10 pags.
- Parlamento europeo y del consejo. Directiva 2009/30/CE por la que se modifica la directiva 98/70/CE en relación con las especificaciones de la gasolina, el diésel y el gasóleo, se introduce un mecanismo para controlar y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, se modifica la directiva 1999/32/CE del consejo en relación con las especificaciones del combustible utilizado por los buques de navegación interior y se deroga la directiva 93/12/CEE. Estrasburgo, Francia. 5 de junio del 2009. 26 pags.
- Parlamento europeo y del consejo. Directiva (UE) 2016/802 Relativa a la reducción del contenido de azufre de determinados combustibles líquidos (versión codificada). Estrasburgo, Francia. 21 de mayo del 2016. 21 págs.
- Parlamento europeo y del consejo. Directiva 98/70/CE Relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo y por la que se modifica la directiva 93/12/CEE del consejo. Luxemburgo, Luxemburgo. 28 de diciembre de 1998. 10 págs.
- PECORARO, T., and CHIANELLI, R. R., 1981. Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides, *Journal of Catalysis*. 67, 2: 430
- PHILLIPS, R. W. y FOTE, A. A., 1976. A new class of models to explain the role of promoters in hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis*. 41, 1: 168 -172
- PINZÓN, M. H., CENTENO, A., GIRALDO, S. A. 2001. Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo. Centro. *Estrucplan On Line*. [en línea] [noviembre 2017]. Disponible en: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/entrega.asp?IdEntrega=735>
- Prins, R. 2008. Hydrotreating. [en línea]. Weinheim, Alemania. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Vol. 6: 2695-2718
- QUIAN, Weihua, HACHIYA, Yasumasa, WANG, Danhong, HIRABAYASHI, Kazuo, ISHIHARA, Atsushi, KABE, Toshiaki, OKAZAKI, Hajime y ADACHI, Michiaki, 2002. Elucidation of promotion effect of nickel on Mo/Al₂O₃ and Co-Mo/Al₂O₃ catalysts in

hydrodesulfurization using a ^{35}S radioisotope tracer method. *Applied Catalysis*, 227: 19-28

- RUBINSON, Kenneth A. y RUBINSON, Judith F., 2001. Análisis Instrumental. 1ª Edición. Madrid. Editorial Prentice Hall, págs. 603
- SAMANT, M. S., KERKAR, A. S., BHARADWAJ, S. R. y DHARWADKAR, S. R., 1992. *Journal of Alloys and Compounds*, 187: 373-379.
- SCHUIT, G. C. A. y GATES, B. C., 1973. Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization. *Journal Review*, 19, 3: 417-438
- Secretaria de medio ambiente y recursos naturales. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Ciudad de México, México, 30 de enero del 2006. 18 pags.
- Secretaría de Desarrollo Social. NOM-086-ECOL-1994, Contaminación atmosférica especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles. Ciudad de México, México. 2 de diciembre de 1994. 27 págs.
- Secretaría reguladora de energía. NOM-EM-005-CRE-2015, Especificaciones de la calidad de los petrolíferos. Ciudad de México, México. 30 de octubre del 2015. 38 págs.
- SHERIF, M., 2001. Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced engineering materials, Nueva York, EUA. Noyes Publication/ William Andrew Publishing Norwich.
- STRANHLER, Arthur N., 1992. Geología Física. 3º edición. Barcelona, España. Editorial Omega. págs. 648
- SMIRNOV, A. A., GENG, Zh., KHROMOVA, S. A., y col., 2017. Nickel molybdenum carbides: Synthesis, characterization, and catalytic activity in hydrodeoxygenation of anisole and ethyl caprate. *Journal Catalysis*, 354: 61-77
- SMITH, J. M., 1986. Ingeniería de la Cinética Química. Primera edición. México. Compañía Editorial Continental, págs. 775
- TOPSØE, H., HINNEMANN, B., NØRSKOV, J. K., LAURITSEN, J. V., BESENBACHER, F., & HANSEN, P. L. et al, 2005. The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 107-108: 12–22.
- US: fuels: diesel and gasolina [En línea] [Consultado el 24 de noviembre 2017] Disponible: <http://www.transportpolicy.net/standard/us-fuels-diesel-and-gasoline/>
- VOORHOEVE, R. J. H., y STUIVER J. C. M., 1971. Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis* 23, 2: 228-235
- VRINAT, M.L. 1983. The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review. *Applied Catalysis*, 6, 2, 137-158.
- WARK, Kenneth y. WARNER, Cecil F., 2005. Contaminación del aire origen y control. 1º edición. México. Editorial Limusa, págs. 650
- WEISSER, O., LANDA, S. 1973. Sulfide Catalyst: Their Properties and Applications. Praga, Republica Checa. Pergamon Press, págs. 501

- WIDMAN, George, 2001. Información TA: Interpretación de Curvas TGA. UserCom, 13 págs. 20
- WIGENSTAM, Elisabeth, ELFSMARK, Linda, BUCHT, Anders y JONASSON, Sofia, 2016. Inhaled sulfur dioxide causes pulmonary and systemic inflammation leading to fibrotic respiratory disease in a rat model of chemical-induced lung injury. *Toxicology*. 368: 28-36
- WILLIAM, D., CALLISTER, Jr., 1995. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. 3ª edición, España, Editorial Reverté, págs. 803
- Pemex. Base de Datos Institucional [En línea] [Septiembre del 2016]. Disponible en www.Ebdi.pemex.com/bdi/Controller.do?action=cuadro&cvecua=EDISCRU
- Pemex. Proveedores y productos. [En línea] [Octubre del 2016]. Disponible en www.pemex.com/comercializacion /productos/Paginas/Petroleo.aspx
- YANG, Chun-tao, CHEN, Li, XU, Shi, DAY, Jacob J., LI- Xiang Y XIAN, Ming, 2017. Recent Development of Hydrogen Sulfide Releasing/Stimulating Reagents and Their Potential Applications in Cancer and Glycometabolic Disorders. *Frontiers in pharmacology*. 8: 1-16.
- Zdrzil, M., 1988. Recent advanced in Catalysis over Sulphides. *Catalysis Today*, 3, 4: 269-365