

**Centro de Investigación Científica y de
Educación Superior de Ensenada**



**PREPARACION *IN SITU*, ANALISIS ESPECTROSCOPICO
Y REACCIONES DE HIDRODESULFURACION DE
DIBENZOTIOFENO CON CATALIZADORES
DE MoS_2 Y WS_2**

TESIS

DOCTORADO EN CIENCIAS

GABRIEL ALONSO NUNEZ

Ensenada, Baja California, Mexico. Mayo de 1998.

TESIS DEFENDIDA POR
GABRIEL ALONSO NÚÑEZ
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ



Dr. Sergio Fuentes Moyado

Director del Comité



Dr. Leonel Susano Cota Araiza

Miembro del Comité



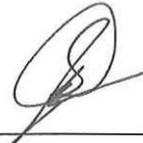
Dr. Cecilio Javier Rebollar Bustamante

Miembro del Comité



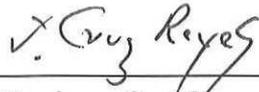
Dr. Miguel Avalos Borja

Miembro del Comité



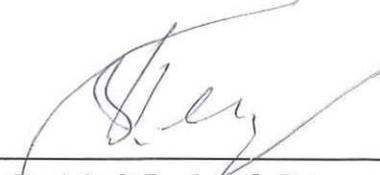
Dr. Donald Homero Calván Martínez

Miembro del Comité



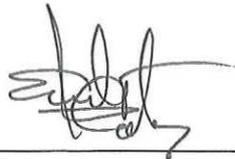
Dr. Juan Cruz Reyes

Miembro del Comité



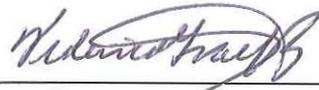
Dr. Vitali Pavlovich Petranovski

Miembro del Comité



Dr. Leonel Susano Cota Araiza

*Jefe del Departamento de Física de
Materiales*



Dr. Federico Graef Ziehl

Director de Estudios de Posgrado

3 de junio de 1998

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE
ENSENADA.

DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA

PREPARACIÓN *IN SITU*, ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO Y REACCIONES DE
HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO CON CATALIZADORES DE MoS₂
Y WS₂

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS presenta:

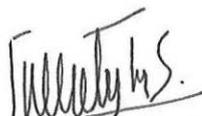
GABRIEL ALONSO NUÑEZ

Ensenada, Baja California, México. Mayo de 1998.

RESUMEN de la tesis de **Gabriel Alonso Nuñez**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de **DOCTOR EN CIENCIAS EN FÍSICA DE MATERIALES**. Ensenada , Baja California, México, Mayo de 1997.

PREPARACIÓN *IN SITU*, ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO Y REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO CON CATALIZADORES DE MoS₂ Y WS₂

Resumen aprobado por:



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Director de Tesis

En este trabajo se estudia el comportamiento de catalizadores de MoS₂ y WS₂ no soportados en la reacción catalítica de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT), utilizando tiosales de amonio y tetraalquilamonio como precursores catalíticos. Estos precursores, al descomponerse dentro del sistema de reacción, generan *in situ* a los catalizadores. Se estudia tanto el efecto de la compactación mecánica, como el efecto de la sustitución del grupo amonio en los precursores catalíticos, sobre la actividad y el área superficial de los catalizadores de MoS₂ y WS₂ generados *in situ*.

Las tiosales que se utilizan en este trabajo son, tiomolibdato de amonio (NH₄)₂MoS₄ (TMA), tiomolibdato de tetrametilamonio [(CH₃)₄N]₂MoS₄ (TMTMA), tiomolibdato de tetrabutilamonio [(Bu)₄N]₂MoS₄ (TMTBA), tiotungstato de amonio (NH₄)WS₄ (TTA), tiotungstato de tetrametilamonio [(CH₃)₄N]₂WS₄ (TTTMA) y tiotungstato de tetrabutilamonio [(Bu)₄N]₂WS₄ (TTTBA), las cuales son previamente sintetizadas y caracterizadas por espectroscopía IR, UV/VIS, RMN y XRD.

A los catalizadores de MoS₂ y WS₂ obtenidos a partir de las tiosales anteriormente descritas, después de la reacción de HDS de DBT, se les mide el área superficial; las estructuras de los mismos es caracterizada mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión, así como se caracteriza la superficie por espectroscopía Auger y microscopía electrónica de barrido.

Se encuentra que estos catalizadores preparados *in situ*, presentan mayor área superficial y mayor actividad que los catalizadores de MoS₂ y WS₂ preparados en forma convencional.

Palabras clave: tiometalatos de tetraalquilamonio, hidrodesulfuración, sulfuro de molibdeno, sulfuro de tungsteno

ABSTRACT of the thesis of Gabriel Alonso Núñez , presented as a partial requirement for obtaining the degree of DOCTOR IN SCIENCE IN PHYSICS OF MATERIALS. Ensenada, Baja California, May, 1998.

IN SITU PREPARATION, SPECTROSCOPIC ANALYSIS AND
HYDRODESULFURIZATION REACTIONS OF DIBENZOTHIOPHENE WITH
MoS₂ AND WS₂ CATALYSTS

This work studies the behavior of unsupported MoS₂ and WS₂ catalysts in the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) reaction, using ammonium and tetraalkylammonium thiosalts as catalyst precursors. These precursors decompose inside the reaction system generating *in situ* catalysts. We studied the effect of mechanical compression and substitution of the ammonium group in the catalyst precursors, on the activity and surface area of the *in situ* prepared MoS₂ and WS₂ catalysts.

Thiosalts employed in this work are, ammonium thiomolybdate (NH₄)₂MoS₄ (ATM), tetramethyl ammonium thiomolybdate [(CH₃)₄N]₂MoS₄ (TMATM), tetrabutylammonium thiomolybdate [(Bu)₄N]₂MoS₄ (TBATM), ammonium thiotungstate (NH₄)₂WS₄ (ATT), tetramethylammonium thiotungstate [(CH₃)₄N]₂WS₄ (TMATT) and tetrabutylammonium thiotungstate [(Bu)₄N]₂WS₄ (TBATT). These compounds are previously synthesized and characterized by IR, UV/VIS, NMR and XRD spectroscopies.

The surface area of MoS₂ and WS₂ catalysts obtained from the previously described thiosalts, after the HDS of DBT reaction, is measured; their crystalline structures are characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscopy, as well as by Auger electron spectroscopy and scanning electron microscopy.

These *in situ* prepared catalysts have greater surface area and greater activity than MoS₂ and WS₂ catalysts prepared by conventional means.

Keywords: Tetraalkylammonium thiometalates, hydrodesulfurization, molybdenum sulfide, tungsten sulfide.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado

a mis padres, Jose Luis y María del Rosario;

a mi esposa, María de Lourdes;

a mis hermanos y sobrinos, especialmente a Evert.

AGRADECIMIENTOS

Deseo manifestar mi sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:

Al Dr. Sergio Fuentes, director de esta tesis, por su disposición durante el desarrollo mi trabajo de investigación y como persona.

A los Dres. Juan Cruz y Mario Del Valle, por su atenta disposición en la colaboración en los trabajos de investigación, por sus sugerencias y apoyo.

A los Dres. Gerardo Aguirre, Ignacio A. Espejel y Angel Licea, por la colaboración en los trabajos de investigación.

A los Dres. Migel Avalos, Leonel Cota, Homero Galván, Cecilio Rebollar y Vitalii Petranovskii, miembros del comité de tesis, por sus sugerencias y su apoyo

Al Sr. Jesus Nieto, por su dedicado apoyo técnico y por su valiosa amistad durante mi estancia doctoral.

Al Sr. Francisco Ruíz, por su apoyo técnico en la microscopía electrónica de transmisión.

Al Ing. Israel Gradilla, por su apoyo técnico en la microscopía electrónica de barrido.

A la Ing. Eloisa Aparicio, por su apoyo técnico en la difracción de rayos X.

A los Sres. Alejandro Tiznado y Gumesindo Vilchis, por su apoyo técnico

Al M en C. Gerardo Soto, por su apoyo técnico en la Espectroscopía Electrónica Auger.

Al Dr. Felipe Castillon y al QFB Hugo Tiznado, por su apoyo y camaradería.

Al Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM, por brindarme las atenciones necesarias para llevar a cabo mi trabajo doctoral.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, por darme la oportunidad de estudiar en su programa de excelencia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por haberme otorgado la beca para estudiar el doctorado.

A la Universidad Autónoma de Baja California, por su apoyo particularmente a través de la Dirección General de Asuntos Académicos.

CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1 Propiedades catalíticas en HDS	3
I.1.1 Propiedades electrónicas	4
I.1.2 Propiedades Físicas	5
I.1.3 Métodos de preparación	8
I.2 Modelo “arista-borde” propuesto por Daage y Chianelli	9
I.3 Reacción de la HDS de DBT segun el modelo “arista-borde”	10
I.4 Descomposición de tiosales	13
II. MATERIALES Y MÉTODOS	16
II.1 Síntesis de los precursores catalíticos	16
II.2 Caracterización de los tiometalatos de tetraalquilamonio	18
II.2.1 Infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)	18
II.2.2 Ultravioleta (UV)	19
II.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)	19
II.2.4 Análisis termogravimétrico (DTA-TGA)	19
II.2.5 Difracción de rayos X (XRD)	19
II.3 Caracterización de los catalizadores de MoS ₂ y WS ₂	20
II.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	20
II.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	20
II.3.3 Espectroscopía electrónica Auger (AES)	20
II.3.4 Área superficial	21
II.3.5 Actividad catalítica	21
II.3.5.1 HDS de dibenzotiofeno	21

CONTENIDO (continuación)	Página
III. RESULTADOS	25
III.1 Caracterización de los precursores catalíticos	25
III.1.1 Caracterización por FTIR	25
III.1.2 Caracterización por UV	25
III.1.3 Caracterización por RMN	29
III.1.4 Caracterización por XRD	31
III.1.5 Caracterización por DTA-TGA	41
III.2 Caracterización de los catalizadores de MoS ₂ y WS ₂ preparados <i>in situ</i>	47
III.2.1 Caracterización por TEM	47
III.2.2 Caracterización por SEM	49
III.2.3 Caracterización por AES	53
III.2.4 Area superficial	56
III.2.5 Actividad catalítica	57
III.2.6 Caracterización por XRD	60
IV. DISCUSION	66
V. CONCLUSIONES	80
LITERATURA CITADA	82
APÉNDICE	87

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Productos principales de la HDS de DBT	3
2	Variación de la actividad catalítica en la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición	5
3	Estructura cristalina de MoS ₂ -2H	7
4	Patrón de difracción de rayos X del MoS ₂ -2H	7
5	Modelo “arista-borde” propuesto por Daage y Chianelli	10
6	HDS de DBT propuesto por Daage y Chianelli	11
7	Conformación de baja energía del DBT en coordinación η^1 con el MoS ₂ pobre en azufre.	12
8	Conformación de baja energía del DBT en coordinación η^6 con el MoS ₂ pobre en azufre.	12
9	Patrón de difracción de rayos X de MoS ₂ pobremente cristalino	14
10	Fotografía del reactor intermitente de alta presión usado para las pruebas catalíticas de HDS de DBT.	23
11	Cromatograma de la mezcla de reacción de la HDS del DBT	24
12	Espectros de IR de las tiosales de molibdeno y tungsteno	27
13	Espectros de UV de las tiosales de molibdeno y tungsteno	28
14	Espectros de H ¹ RMN 200MHz de las tiosales de a) TMTMA b) TMTBA	30
15	Difractograma de rayos X de TMA	33
16	Difractograma de rayos X de TMTMA	34
17	Difractograma de rayos X de TMTBA	35
18	Difractograma de rayos X de TTA	38
19	Difractograma de rayos X de TTTMA	39

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
20	Difractograma de rayos X de TTTBA	40
21	Imagen de TEM de MoS ₂ microcristalino a partir de TMA-P	48
22	Patrón de difracción de electrones de MoS ₂ microcristalino a partir de TMA-P	48
23	Micrografía electrónica de barrido de catalizadores de MoS ₂	51
24	Micrografía electrónica de barrido de catalizadores de WS ₂	52
25	Difractograma de rayos X de MoS ₂ como función de la presión mecánica sobre el precursor de TMA	62
26	Difractograma de rayos X de MoS ₂ como función de la presión mecánica sobre el precursor de TMTMA	63
27	Difractograma de rayos X de WS ₂ como función de la presión mecánica sobre el precursor de TTA	64
28	Difractograma de rayos X de WS ₂ como función de la presión mecánica sobre el precursor de TTTMA	65
29	Representación esquemática del proceso de compactación	68

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Condiciones para la cromatografía durante la HDS del DBT	24
II	Resultados de DTA y TGA de los precursores de amonio durante la descomposición térmica	42
III	Resultados de DTA y TGA de los precursores de tetrametil amonio durante la descomposición térmica	43
IV	Resultados de DTA y TGA de los precursores de tetrabutyl amonio durante la descomposición térmica	46
V	Relación atómica superficial de MoS_2 y WS_2 por AES. Normalizado a $M=\text{Mo},\text{W}$	55
VI	Area superficial de los catalizadores de MoS_2 y WS_2	58
VII	Velocidad de reacción de la HDS del DBT	59

PREPARACIÓN *IN SITU*, ANALISIS ESPECTROSCÓPICO Y REACCIONES DE HIDRODESULFURACION DE DIBENZOTIOFENO CON CATALIZADORES DE MoS₂ Y WS₂

I. INTRODUCCION

La creciente demanda mundial de productos del petróleo ha llevado a explotar más los yacimientos ya conocidos, mientras se buscan otros nuevos. De esta forma, los crudos ligeros que contienen mayor cantidad de gasolina, pocas resinas y azufre, se vuelven cada vez más escasos aumentando así, la necesidad de usar los crudos pesados.

Los crudos pesados se distinguen por su mayor contenido de impurezas relativo al de los petróleos ligeros. Estas impurezas las forman entre otras, diferentes compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre. Las impurezas complican el refinamiento del petróleo al disminuir la actividad de los catalizadores utilizados en este proceso, además de convertirse en contaminantes ambientales una vez que se queman.

El problema aumenta a medida que la necesidad de refinar crudos pesados es cada vez más importante, por lo tanto, se ha llegado a la necesidad de desarrollar mejores catalizadores aplicados en hidrotratamientos tales como hidrosulfuración (HDS), hidrogenación (HDN) e hidrodeoxigenación (HDO). Se ha encontrado (Weisser y Landa, 1973; Furimsky, 1980; Grange, 1980, Prins *et al*, 1989; Chianelli, 1984) que los sulfuros de los metales de transición son especialmente útiles como catalizadores de hidrotratamientos en HDS.

En la industria, petroquímica, los sulfuros de los metales de transición, particularmente los de molibdeno y tungsteno están constituidos por pequeños cristalitas,

los cuales se encuentran dispersos sobre un soporte de gran área a fin de darle mejores propiedades mecánicas, tales como estabilidad y dispersión (generalmente alúmina de 200 a 300 m²/g). Se ha señalado que la alúmina no contribuye a incrementar las propiedades catalíticas del sistema (Voorhoeve y Stuiiver, 1971), por tal razón, estos sistemas pueden ser estudiados sin soporte. Estos catalizadores tienen como objetivo el generar combustibles más ligeros y más limpios, esto lo hacen, removiendo el azufre de los compuestos organoazufrados del petróleo a través de reacciones con hidrógeno, generando como productos ácido sulfhídrico e hidrocarburos.

Algunos de los compuestos organoazufrados en el petróleo que deben ser transformados, son los mercaptanos (R-S-R), los sulfuros (R-S-H), los disulfuros (R-S-S-R), y los aromáticos, incluyendo tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, etc.

En estudios recientes (Bohringer y Schulz, 1991; Daage *et al.*, 1993; Kebe *et al.*, 1993; Alonso *et al.*, 1996 y 1998), en reacciones de HDS con catalizadores de MoS₂ y WS₂ se ha utilizado como molécula modelo al dibenzotiofeno (DBT), uno de los compuestos organoazufrados que contiene el petróleo siendo uno de los más difíciles de desulfurar. La reacción que se lleva a cabo se ilustra en la figura 1, teniendo como productos principales de la reacción: el bifenilo (BIF), el dicitclohexilo (DCH), el ciclohexilbenceno (CHB) y el benceno (BEN).

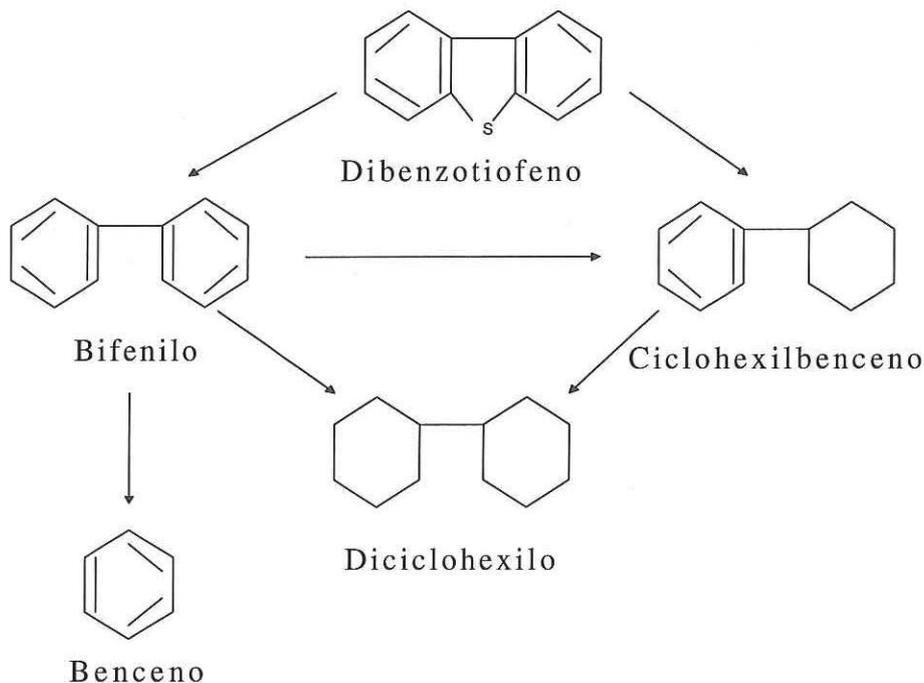


Figura 1. Productos principales de la reacción de HDS de DBT

I.1 Propiedades catalíticas en HDS

Se han hecho estudios sobre los factores que definen las propiedades catalíticas de los sulfuros de metales de transición (SMT) encontrándose que particularmente en el caso de la HDS, el comportamiento catalítico depende de varios factores tales como, las propiedades electrónicas (Chianelli, 1984; Harris y Chianelli, 1984), las propiedades físicas (Liang *et al.*, 1986) y el método de preparación empleado (Frey *et al.*, 1984; Candia *et al.*, 1984; Alonso *et al.* 1998).

I.1.1 Propiedades electrónicas

Chianelli y Harris, afirman que el efecto primario que prevalece en la HDS de DBT, por los SMT tales como MoS_2 , WS_2 , etc., son las propiedades electrónicas. La habilidad de los SMT para catalizar las reacciones de HDS, varía sobre tres órdenes de magnitud de acuerdo con su posición en la tabla periódica. El primer período de los SMT es relativamente inactivo, pero el segundo y el tercero, muestran un máximo en la actividad, siendo los mejores catalizadores Rutenio y Osmio, como se muestra en la figura 2.

Los sulfuros más activos son aquellos que contienen metales con un % de carácter *d* máximo (Ru, Os, Ir). El catalizador más activo es aquel que contiene la habilidad para formar y regenerar vacancias de azufre más fácilmente dentro del medio ambiente catalítico, esto sugiere que la fuerza del enlace metal-azufre sobre la superficie del catalizador debe ser óptima esto es “ni muy fuerte ni muy débil” a fin de lograr una máxima velocidad de reacción.

Los estudios de SMT como catalizadores, indican que existe una correlación directa entre la actividad de los sulfuros y el carácter electrónico de los metales, ésto se entiende como el grado de participación de los orbitales *d* metálicos en la formación de los orbitales moleculares en el sulfuro. Los metales de transición con una alta densidad electrónica *d* disponible (electrones desapareados triplemente degenerados), con capacidad de formar enlaces con los orbitales *3p* de los azufres (simetría permitida) y con una fuerza covalente metal-azufre mayor, son lo que exhiben mayor actividad catalítica, ya que estos son los responsables de los sitios activos en la superficie del catalizador.

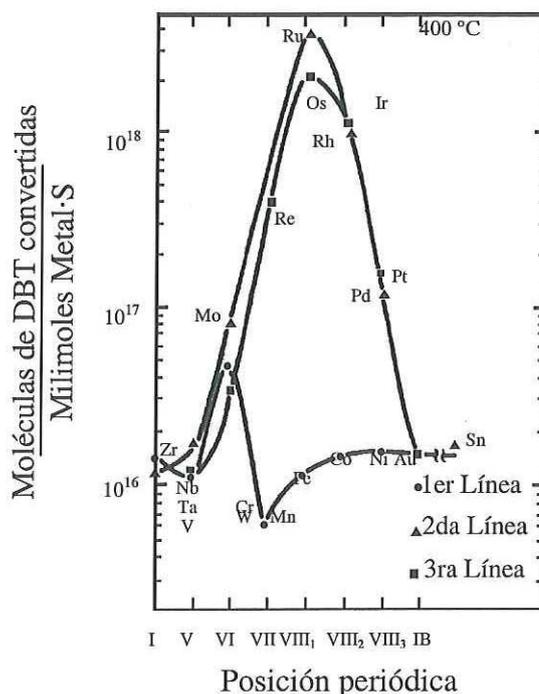


Figura 2. Variación en la actividad catalítica en la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición (tomado de Harris y Chianelli, 1984).

I.1.2 Propiedades físicas

Las propiedades físicas de los catalizadores en las reacciones de HDS es otra de las herramientas que pueden darnos explicación de la actividad catalítica, ya que estas propiedades se pueden correlacionar con los defectos en la estructura cristalina (Liang *et al.*, 1986), debido a la descomposición térmica del precursor, así como al área superficial disponible y al tamaño de poro.

Los SMT por lo general, son estructuras cristalinas que presentan patrones de difracción de rayos X con picos bien definidos. La molibdenita, MoS_2 y la tungstenita, WS_2 se encuentran en la naturaleza en forma de láminas hexagonales con los siguientes parámetros de red, $a=0.316$ nm y $c=1.229$ nm para MoS_2 ; $a=0.315$ nm, $c=1.236$ nm para

WS₂. También se conocen las fases rombohédricas para ambos sulfuros. La estructura hexagonal de MoS₂ (MoS₂-2H) se ilustra en la figura 3, en ésta, la celda unitaria se compone de dos láminas de MoS₂ unidas por fuerzas de van der Waals y cada lámina esta formada por prismas trigonales de átomos de azufre unidos covalentemente a un átomo de molibdeno central. El patrón de difracción de rayos X que presentan los cristales de 2H-MoS₂, se muestra en la figura 4.

Las estructuras cristalinas de MoS₂ y WS₂ presentan baja actividad catalítica en comparación con las estructuras pobremente cristalinas de los mismos sulfuros, esto es debido a que en la estructura cristalina no existen demasiadas vacancias de azufre en la superficie de los catalizadores. Se ha demostrado (Roxlo *et al.*, 1986), que no existe una correlación directa entre la actividad de los catalizadores de MoS₂ o WS₂ y el área superficial determinada por el método BET con nitrógeno, ya que la catálisis se lleva a cabo en los bordes y no en los planos basales los cuales exponen mayor área superficial, no obstante la actividad se puede correlacionar con los sitios activos que se encuentran en los defectos del material. Así por ejemplo, debido a la baja cristalinidad de los catalizadores, probablemente aquellos con áreas superficiales grandes, pueden presentar un mayor número de vacancias de azufre debido a las distorsiones, deslizamiento de las capas y defectos en la red pobremente cristalina.

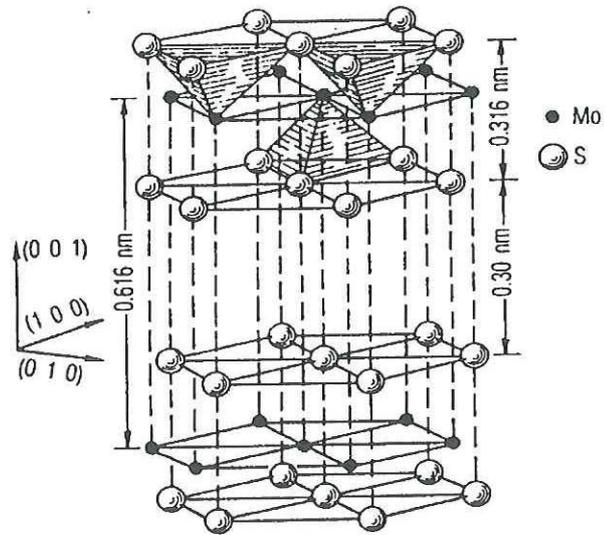


Figura 3 Estructura cristalina del $\text{MoS}_2\text{-2H}$ (tomado de Fleischauer, 1989)

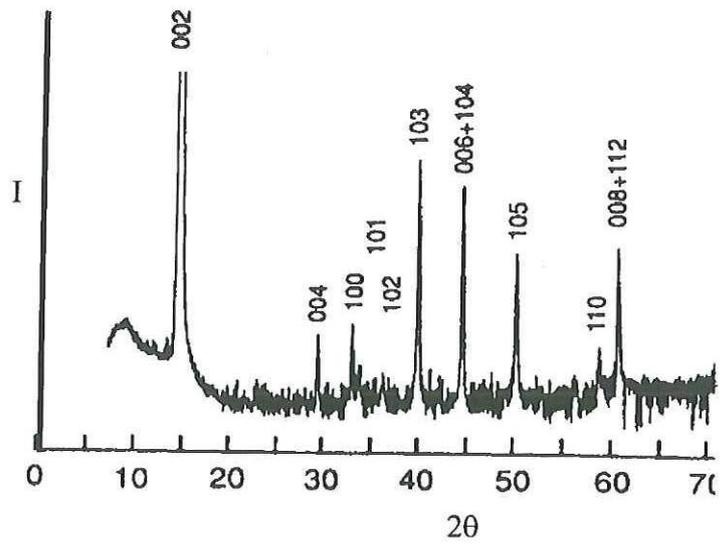


Figura 4 Patrón de difracción de rayos X del $\text{MoS}_2\text{-2H}$ (tomado de Miremadi; *et al.*, 1991)

Por otra parte se ha encontrado que la actividad catalítica muestra una mayor correlación con la quimisorción de oxígeno (Chianelli *et al.*, 1994) debido a que éste se enlaza fácilmente a los sitios desocupados por azufres en el molibdeno o tungsteno. Una de las técnicas que puede ser usada para determinar la cantidad de sitios activos, es la espectroscopía de resonancia de espín electrón (ESR, su sigla en inglés). Salmerón (Salmerón *et al.*, 1983) hace un estudio de ESR y de actividad catalítica en la HDS de DBT para catalizadores de SMT, obteniendo una buena correlación entre ellos. La espectroscopía ESR es una herramienta de gran utilidad en el estudio de catalizadores, ya que es muy sensible a los sitios donde se presentan los defectos en los materiales. Los electrones no apareados están fuertemente asociados con los sitios activos y son fácilmente detectados por ésta técnica.

I.1.3 Métodos de preparación

Existen diferentes métodos de preparación de SMT. Particularmente para catalizadores de MoS₂ y WS₂ no soportados, se han recomendado algunos métodos de laboratorio, entre ellos el de comaceración (CM) (Hagenbach *et al.*, 1971) y el de precipitación homogénea de sulfuros (PHS) (Candia *et al.*, 1981). El segundo método se ha usado en la mayoría de los trabajos de sulfuros no soportados, puros y mixtos, debido a que se obtienen catalizadores con mayor superficie expuesta y con una mayor uniformidad respecto al primero. En la última etapa de la preparación, los catalizadores tanto no soportados como soportados, son sulfhidrados a 400°C durante 4 horas en atmósfera de 20% H₂S/H₂ (Chianelli, 1979; Olivé *et al.*, 1985; Blanchard, 1986).

Chianelli y Candia (Chianelli, 1985; Candia *et al.*, 1982) prepararon sulfuros de molibdeno amorfo usando el método de “precipitación de sulfuros amorfos a baja temperatura”. En este método el sulfuro de molibdeno obtenido presenta una estructura pobremente cristalina denominada “rag” o “trapo”.

Fuentes *et al.*, (Fuentes, 1988) sintetizaron sulfuros puros y mixtos mediante un método denominado “descomposición de tiosal impregnada” (DTI). En el caso del sulfuro de molibdeno, se utiliza únicamente la tiosal de tiomolibdato de amonio (TMA) a diferencia en el caso de los catalizadores mixtos, ésta es impregnada con una sal catiónica. Estos precursores son posteriormente sulfhidrados durante 4 horas a 400°C.

Recientemente se ha reportado la síntesis rápida en estado sólido de calcogenuros de metales de transición (Bonneau, *et al.* 1991) y la preparación *in situ* de MoS₂ y WS₂ a partir de tiometalatos de tetraalquilamonio (Alonso, *et al.* 1996, 1998).

I.2 Modelo “arista-borde” propuesto por Daage y Chianelli

Existen varios modelos que nos permiten explicar la adsorción-activación de compuestos organoazufrados tales como DBT, tiofeno, benzotiofeno, etc. en SMT. Recientemente se ha propuesto (Daage y Chianelli, 1994) un modelo sencillo para la adsorción de DBT en el catalizador de MoS₂, en este modelo “arista-borde” (“rim-edge” model) se propone que el catalizador es una pila (stack) de **n** unicapas de diámetro **d**, como se muestra en la figura 5. Las capas superior e inferior presentan tanto sitios “borde” como sitios “arista”, mientras que las capas intermedias solo presentan sitios “borde”. De acuerdo

a este modelo, el plano basal o capa superior se supone inerte debido a la saturación de azufre en toda la superficie.

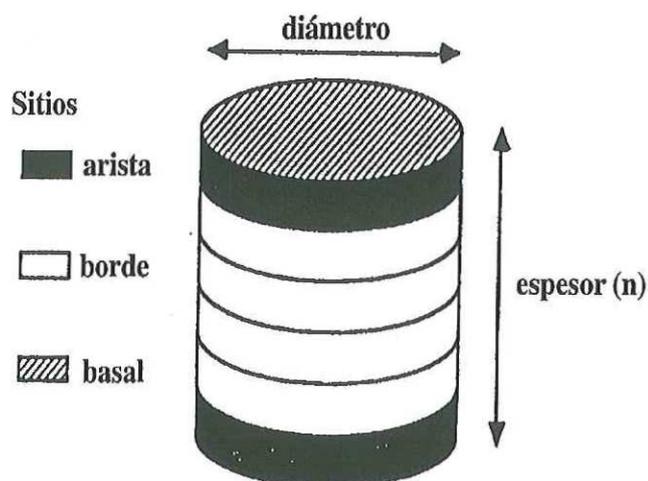


Figura 5. Modelo “arista-borde” para MoS_2 propuesto por Daage y Chianelli (tomado de Daage y Chianelli, 1994).

I.3 Reacción de la HDS del DBT según el modelo “arista-borde”

De acuerdo al modelo de Daage y Chianelli, (Daage y Chianelli, 1994) el catalizador de MoS_2 produce tres productos principales en la reacción de HDS del DBT. en la figura 6 se muestran los productos primarios, el tetrahidrodibenzotiofeno (H4DBT) y el bifenilo (BF). El ciclohexilbenceno (CHB) es un producto secundario que resulta de la desulfuración del H4DBT. Experimentalmente se ha demostrado que la selectividad de los productos se puede correlacionar con el número de capas de la partícula o apilamiento.

Según el modelo “arista-borde”, se ha encontrado que las reacciones de desulfuración se lleva a cabo tanto en los sitios “arista” como en los sitios “borde” via la coordinación η^1 DBT-Mo, mientras que la hidrogenación ocurre preferentemente en los sitios “arista” via coordinación η^6 DBT-Mo.

En la figura 7 se muestra la coordinación η^1 de acuerdo a la conformación de mínima energía, a) molibdeno localizado en la “arista”, b) molibdeno localizado en el borde. En la figura 8 se muestra la coordinación η^6 de acuerdo a la conformación de mínima energía DBT-Mo, a) coordinación en la “arista”, b) coordinación en el borde. Haciendo una comparación entre las conformaciones del DBT, se encontró que la interacción estérica en el sistema de coordinación en la “arista” es 4 Kcal/mol menor que para el “borde”.

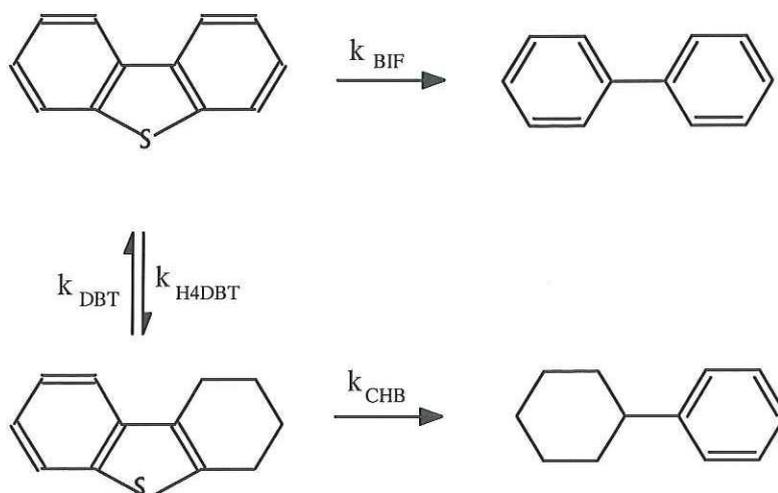


Figura 6. Ruta de la HDS del DBT según Daage y Chianelli

(tomado de Chianelli *et al.*, 1994)

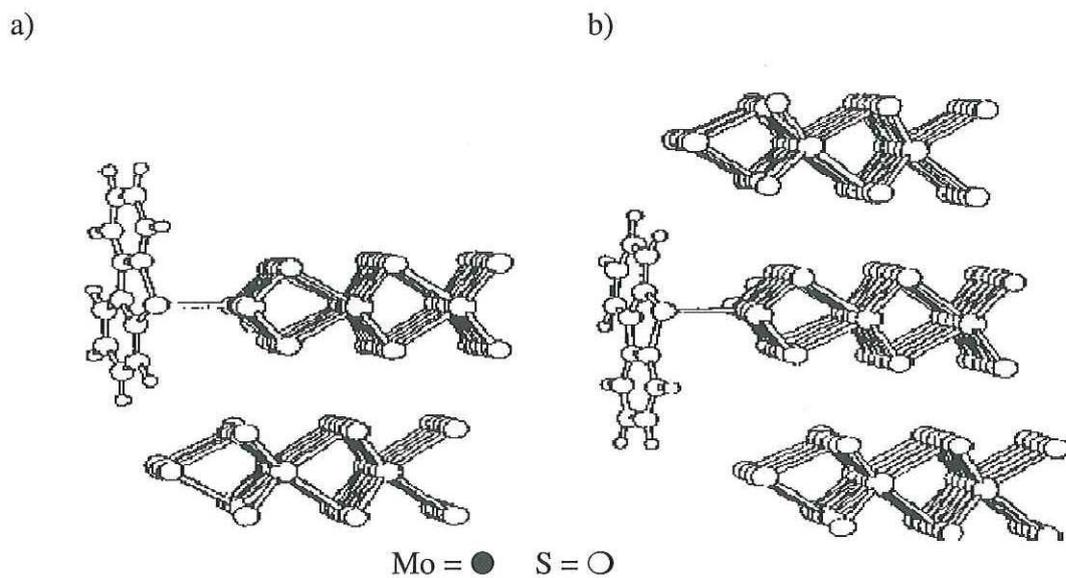


Figura 7. Conformación de baja energía del DBT en coordinación η^1 con el MoS_2 pobre en azufre a) "arista" b) "borde" (tomado de Daage y Murray, 1993).

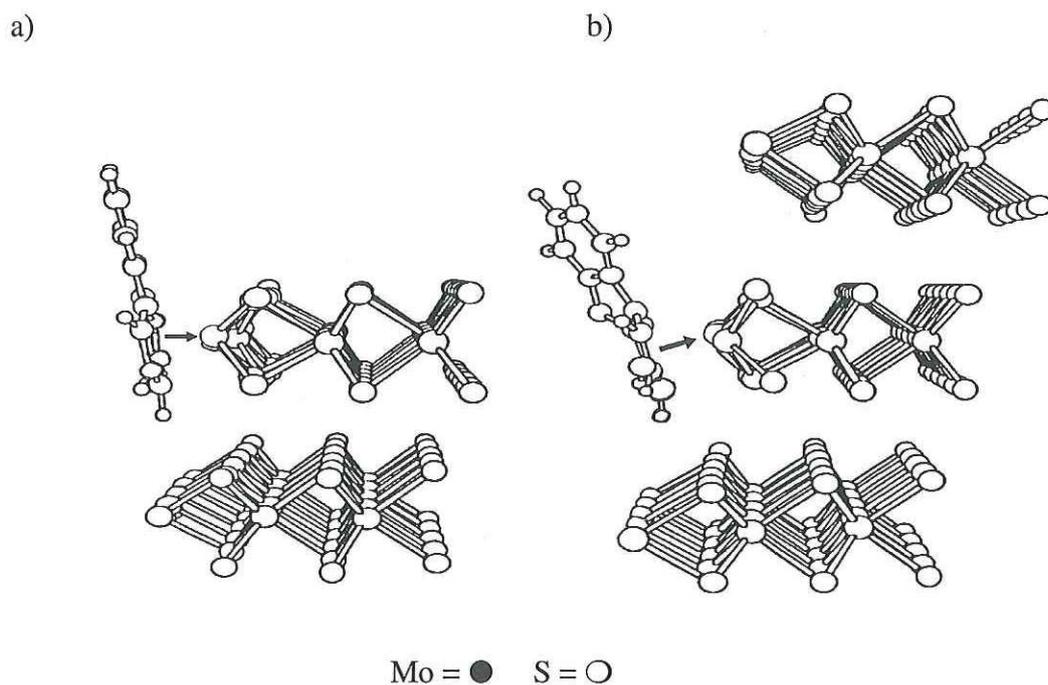


Figura 8. Conformación de baja energía del DBT en coordinación η^6 con el MoS_2 pobre en azufre a) "arista" b) "borde" (tomado de Daage y Murray, 1993).

I.4 Descomposición de tiosales

Las tiosales son usualmente materiales cristalinos que presentan un patrón de difracción de rayos-X con picos relativamente intensos, y por lo general, presentan baja área superficial, bajo punto de fusión y son inestables al medio ambiente. Sin embargo, dependiendo del método de descomposición, éstos pueden generar materiales catalíticos más o menos cristalinos cuya superficie se incrementa considerablemente. Esto es debido a que durante el transcurso de la descomposición ocurre un desprendimiento vigoroso (reacción exotérmica) de productos volátiles tales como NH_3 y H_2S . En este método (Liang *et al.*, 1986, Zdrzil, 1988), la descomposición se lleva a cabo calentando las tiosales de molibdato hasta 450°C en un horno tubular y con una corriente de gas reductor como el hidrógeno o una mezcla al 15% en volumen de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, obteniéndose así MoS_2 pobremente cristalino como se muestra en el patrón de difracción de rayos X de la figura 9, todos los picos excepto el (002) son una mezcla de varios picos debido a los efectos de modificación de las estructuras anteriormente mencionados.

Siguiendo este método, algunos autores han reportado áreas superficiales relativamente altas para los catalizadores de MoS_2 y WS_2 a partir de diferentes tiosales, para MoS_2 , 3 a $57 \text{ m}^2/\text{g}$ (Furimsky y Amberg, 1975) y 19 a $156 \text{ m}^2/\text{g}$ (Frey *et al.*, 1984), para WS_2 , 5 a $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (Ramanathan y Weller, 1985), 53 a $65 \text{ m}^2/\text{g}$ y $152\text{-}243 \text{ m}^2/\text{g}$ (Chianelli *et al.*, 1985), sin embargo no han llegado a obtener áreas considerablemente altas como las que se obtienen por descomposición *in situ* de tiosales precursoras.

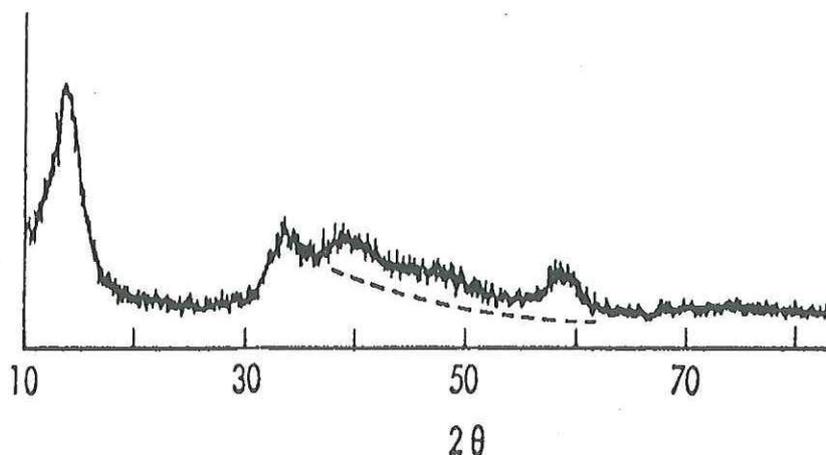


Figura 9. Patrón de difracción de rayos X de MoS₂ pobremente cristalino

(tomado de Miremadi et al., 1991)

Las ecuaciones 1a y 1b muestran las reacciones que son propuestas por Brito (Brito *et al.*, 1995), a) descomposición de TMA, generando trisulfuro de molibdeno y gases como ácido sulfhídrico y amoníaco, b) descomposición del trisulfuro de molibdeno para generar el MoS₂ y el azufre.



Recientemente Wang (Wang *et al.*, 1996 y 1997) sintetizaron el MoS₂ teniendo como base tiomolibdato de amonio, esto fué mediante un tratamiento con ácido sulfúrico diluido. También se ha demostrado (Chianelli *et al.*, 1985, Pecoraro *et al.*, 1985, Stiefel *et al.*, 1986) que los catalizadores de sulfuros de molibdeno y tungsteno pueden prepararse “*in situ*” a partir de diferentes tiosales, las cuales han sido previamente sometidas a alta presión

mecánica. El método *in situ* consiste en que la tiosal es colocada junto con el reactivo dentro del reactor, el cual es cargado con 450 psi de hidrógeno a una temperatura de reacción de 350°C. El ácido sulfhídrico que se genera del hidrógeno del medio y el azufre del compuesto organoazufrado, es usado como reactivo.

En base a estos resultados, en este trabajo de investigación se estudian catalizadores de MoS₂ y WS₂ preparados "*in situ*" a partir de diferentes tiosales de Mo y W, variando el grupo *R* de los tiometalatos (R₄N)₂MS₄ {donde R= Hidrógeno, Metilo o Butilo y M= Mo o W}, los cuales fueron sintetizados y caracterizados en el laboratorio a partir de tiomolibdato de amonio (NH₄)₂MoS₄ y tiotungstato de amonio (NH₄)₂WS₄ en solución acuosa (Alonso *et al.*, 1998).

Algunas tiosales similares a las nuestras ya han sido reportadas por algunos investigadores, (Cramer *et al.*, 1978a, 1978b; Stiefel, 1980; Stiefel y Chianelli, 1983; Halbert, 1985) los cuales usaron estos compuestos como modelo biológicos. Se han sintetizado una gran cantidad de tiosales (Muller *et al.*, 1970, 1971, 1980, 1982; McDonald *et al.*, 1983, Liang *et al.*, 1987, Bonomi, *et al.*, 1992), llamados también "complejos de Muller".

II. MATERIALES Y METODOS

II.1 Síntesis de precursores catalíticos.

Los materiales usados en los experimentos, son grado reactivo y fueron proveídos por la casa comercial Aldrich, los precursores de TMTMA, TMTBA, TTTMA y TTTBA, fueron sintetizados en el laboratorio (Alonso, *et al*, 1998).

Síntesis de tiomolibdato de amonio (TMA)

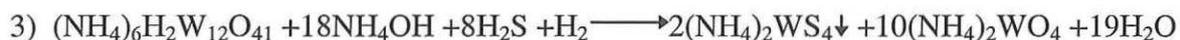
Las tiosales de TMA y TTA fueron preparadas de acuerdo a Kruss y Corleis respectivamente (Kruss, 1884 y Corleis, 1886).

El tiomolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ se prepara disolviendo 10 g (8.6 mmol) de paramolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ en 30 mL de agua destilada y 100 mL de hidróxido de amonio concentrado. A esta solución se le burbujea una mezcla de gases de $\text{H}_2\text{S}(15\% \text{ Vol.})/\text{H}_2$ durante 4 h formándose así cristales color guinda, teniendo como reacción la ecuación:



Síntesis de tiotungstato de amonio (TTA)

El tiotungstato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ se prepara disolviendo 20 g. (6.0 mmol) de metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua destilada y 70 mL. de hidróxido de amonio concentrado. Esta solución se coloca en un baño maría a 60°C a esta solución, se le burbujea una mezcla de gases de $\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{H}_2$ durante 6 h. La solución final se coloca en un baño de hielo con el fin de inducir la precipitación, se forman cristales de color amarillo, de acuerdo a la ecuación 3



Síntesis de tiomolibdato de tetrametilamonio (TMTMA)

El tiomolibdato de tetrametilamonio $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{MoS}_4$, se prepara disolviendo 0.5g (1.9 mmol) de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ en 15mL de agua, a esta solución se le agregan 0.42g (3.8mmol) de cloruro de tetrametilamonio previamente disuelto en 10 mL de agua que contienen 0.15g (3.8mmol) de NaOH. La solución total se agita hasta la precipitación de cristales rojos, tal como se señala en la ecuación 4



Síntesis de tiomolibdato de tetrabutilamonio (TMTBA)

El tiomolibdato de tetrabutilamonio $[(\text{But})_4 \text{N}]_2\text{MoS}_4$ se prepara disolviendo 0.6g (2.3 mmol) de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ en 30 mL de agua, esta solución se pone en agitación y se le adiciona una solución preparada con 1.48g (4.6 mmol) de bromuro de tetrabutil amonio disuelto en 20 mL de agua, formándose inmediatamente un precipitado rojo. En la ecuación 5 se señala la reacción



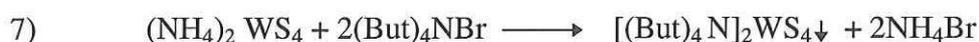
Síntesis de tiotungstato de tetrametilamonio (TTTMA)

El tiotungstato de tetrametilamonio $[(\text{Me})_4\text{N}]_2\text{WS}_4$ se prepara disolviendo 0.5g (1.4 mmol) de $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ en 15 mL de agua, a esta solución se le agregan 0.31g (2.8mmol) de cloruro de tetrametilamonio previamente disuelto en 10mL de agua que contienen 0.115g (2.8mmol) de NaOH. La solución total se agita hasta la precipitación de cristales amarillos, de acuerdo a la ecuación 6



Síntesis de tiotungstato de tetrabutilamonio (TTTBA)

El tiotungstato de tetrabutilamonio $[(\text{But})_4\text{N}]_2\text{WS}_4$ se prepara disolviendo 0.6g (1.7 mmol) de $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ en 30 mL de agua, esta solución se pone en agitación y se le adiciona una solución preparada con 1.1g (3.4 mmol) de bromuro de tetrabutil amonio disuelto en 20 mL de agua, inmediatamente se forma un precipitado amarillo, de acuerdo a la ecuación 7



Todos los tiometalatos de tetraalquilamonio fueron filtrados a sequedad con una bomba de vacío (10^{-2} Torr) y guardados en atmósfera de nitrógeno antes de ser analizados por métodos instrumentales. Así mismo, los catalizadores de MoS_2 y WS_2 preparados *in situ* a partir de los tiometalatos en las reacciones de HDS de DBT, se guardan en frascos con atmósfera de nitrógeno para impedir la oxidación.

II.2 Caracterización de los tiometalatos de tetraalquilamonio

II.2.1 Infrarrojo con transformada de Fourier

Las tiosales sintetizadas se analizaron usando un espectrofotómetro de IR con transformada de Fourier, Perkin Elmer Modelo 1605. Las muestras se prepararon con una mezcla de KBr aproximadamente al 20% en peso, ésta mezcla se presiona con el fin de formar una pastilla delgada que se coloca en el compartimiento de muestras del espectrofotómetro.

II.2.2 Ultravioleta

Los espectros electrónicos de las tiosales, se determinaron con un espectrofotómetro Hewlett Packard 8452 A. La muestra se preparó en una solución acuosa a una concentración de 10^{-6} Molar, la cual es colocada en una celda de cuarzo para ser analizada.

II.2.3 Resonancia magnética nuclear

Los espectros de Resonancia magnética nuclear de protón se determinaron en un equipo Varian Gemini 200, usando alcohol terbutílico deuterado como referencia.

II.2.4 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de los tiometalatos se llevó a cabo en un equipo Stanton Redcroft DTA-TGA modelo STA-80, utilizando un flujo de nitrógeno de 10 mL/s, manteniendo la temperaturas en el intervalo de 293 a 800 K con una velocidad de 10 K/min, la desviación media estándar de las mediciones de DTA-TGA fué de ± 0.9 K de temperatura y $\pm 2.7\%$ en peso.

II.2.5 Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de los precursores y de los catalizadores de MoS_2 y WS_2 se obtuvieron con un difractómetro analítico Philips X'Pert-MPD, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ (0.154056 nm). El difractómetro, calcula los espacios interplanares para cada familia de planos por medio de la ecuación de Bragg. Las fases cristalinas de las muestras se

identifican comparando sus difractogramas con los patrones que han sido reportados en las Tablas de datos de difracción de rayos X de polvos del International Center for Diffraction Data (Swarthmore, Pennsylvania).

II.3 Caracterización de los catalizadores de MoS₂ y WS₂

II.3.1 Microscopía electrónica de transmisión

La microestructura de los catalizadores de MoS₂ y WS₂ se determinaron con un Microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010. Las muestras se suspendieron en alcohol isopropílico y se agitaron en ultrasonido durante 10 minutos; unas gotas de la suspensión se depositaron sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbón. Una vez evaporado el alcohol, la rejilla fué introducida al microscopio para ser analizada, teniéndose una resolución punto a punto de 0.19 nm.

II.3.2 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de los catalizadores de MoS₂ y WS₂ se determinó por medio de un microscopio electrónico de barrido JEOL 5300. Los catalizadores en forma de polvo se colocaron en un portamuestras usando pintura de grafito como adhesivo.

II.3.3 Espectroscopía Electrónica Auger

La composición de la superficie de los catalizadores de MoS₂ y WS₂ fué determinada con un espectroscopio electrónico Auger, Perkin Elmer PHI 595. Los espectros indican la relación atómica de los elementos que están presentes en la superficie. Las transiciones que se tomaron en cuenta para el análisis Auger fueron: molibdeno MNN,

tungsteno NVV, azufre LVV y carbono KLL con energías de 186, 179, 152 y 284 eV respectivamente.

II.4.4 Área superficial

Antes de medirles el área superficial a los catalizadores, éstos fueron tratados a 473 K con un flujo de Argón durante dos horas, usando 0.3-0.4 g. de muestra. El área superficial se determinó con un analizador Micromeritics Gemini 2600 por adsorción de nitrógeno a 77 K, usando la isoterma de Brunauer-Emmett y Teller (BET).

II.4.5 Actividad catalítica

Los precursores catalíticos fueron sometidos a diferentes presiones mecánicas y posteriormente pulverizados antes de introducirlos al reactor. Esto es con el objeto de comparar el efecto de la compresión mecánica uniaxial en la actividad y el área superficial de los catalizadores formados *in-situ*. Se prepararon precursores tanto en forma de polvos como presionados mecánicamente a 350, 427 y 700 MPa.

II.4.5.1 HDS de dibenzotiofeno

La hidrodesulfuración de DBT se realizó en un reactor intermitente de alta presión Parr modelo 4522, de 2 L de capacidad, el cual se muestra en la figura 10. El reactor se cargó con 2 g. de precursor catalítico $[(R_4N)_2MS_4]$ donde $R=H, Me, But$ y $M=Mo, W$ y 200 mL de una mezcla de DBT/Decalina (decahidronaftaleno) al 5% en peso de DBT. El reactor se purgó con H_2 , primeramente se presuriza hasta 1378 kPa (200 psi, 13.6 atm) y se libera la presión, nuevamente se presuriza hasta 689 kPa (100 psi, 6.8 atm) y se libera la presión.

Finalmente el reactor se presuriza hasta 1240 kPa (180 psi, 12.2 atm) con hidrógeno y se calienta a una temperatura de 623 K, para alcanzar la presión de 3376 kPa (490 psi, 33.3 atm). La actividad catalítica se midió en términos del % de conversión de DBT como función del tiempo de reacción, asumiendo que la ecuación de velocidad es de orden cero. Los productos fueron analizados en un cromatógrafo de gases Varian 2700 equipado con una columna de acero inoxidable de 9 pies de largo x 1/8 de pulgada de diámetro y empacada con 3% de fase OV-17 en 80/100 Supelcoport.. El avance de la reacción se siguió durante 6 horas, posteriormente se colectaron cada 10-15 minutos de reacción 0.3 mL de muestra en un frasco de vidrio con tapón, éstos se tomaron a partir de que el reactor había alcanzado la temperatura de operación. Con una microjeringa se inyectaron al cromatógrafo de gases 2 μ L de la muestra. Los detalles de la cromatografía se presentan en la tabla I.

Un cromatograma típico de los productos de la reacción se muestra en la figura 11, donde se identifica tanto el reactivo DBT como los productos bifenilo (BIF), ciclohexilbenceno (CHB), dicitclohexilo (DCH) y benceno (BEN), los picos de mayor intensidad corresponden al disolvente (decalina, cis + trans).

El integrador se programó con un método de normalización para determinar los factores de respuesta del DBT y de los productos a partir de una muestra de composición conocida que es inyectada antes de cada experimento con el fin de calcular la composición de la muestra.

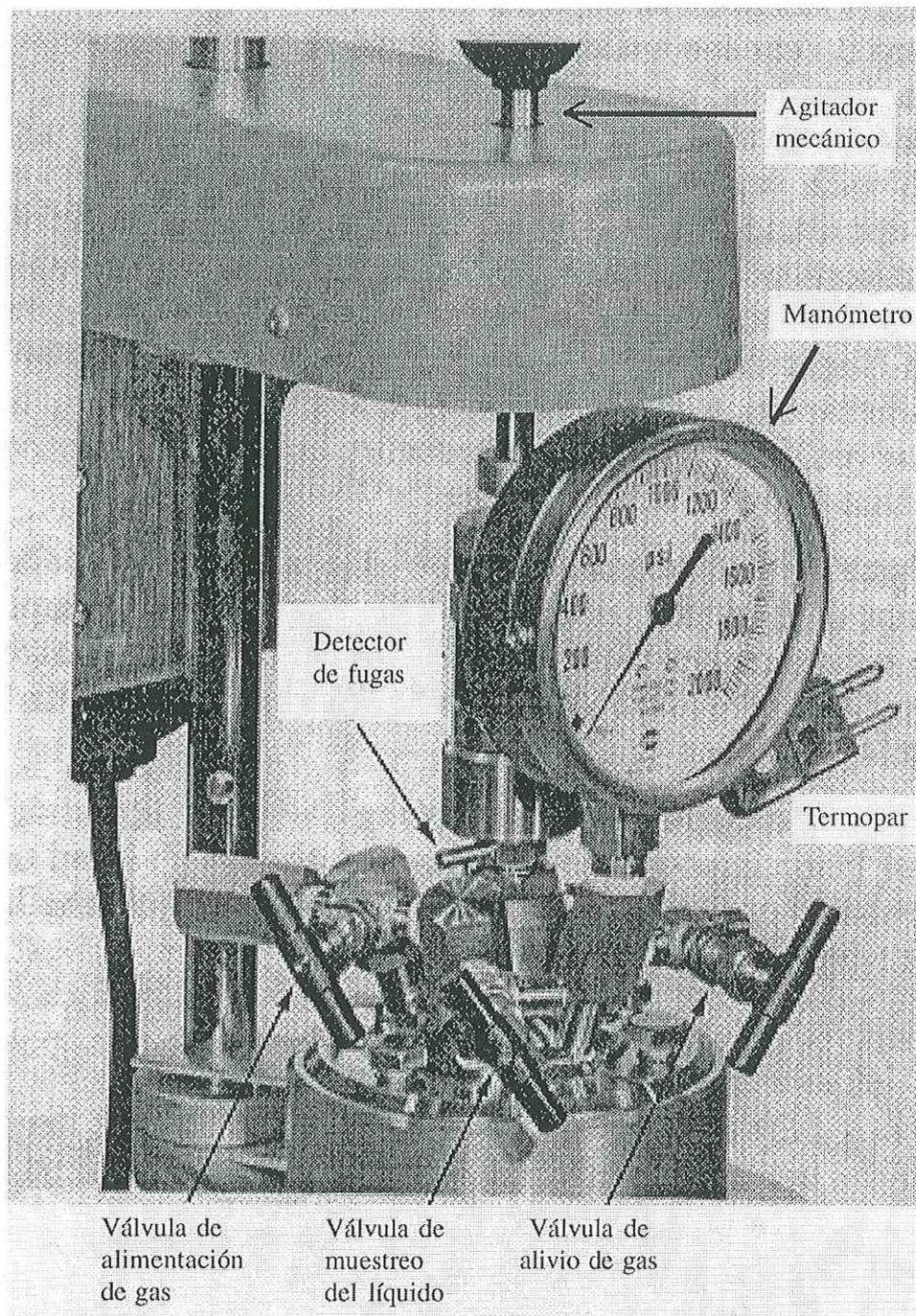


Figura 10. Fotografía del reactor intermitente de alta presión para las pruebas de la actividad catalítica de HDS de DBT.

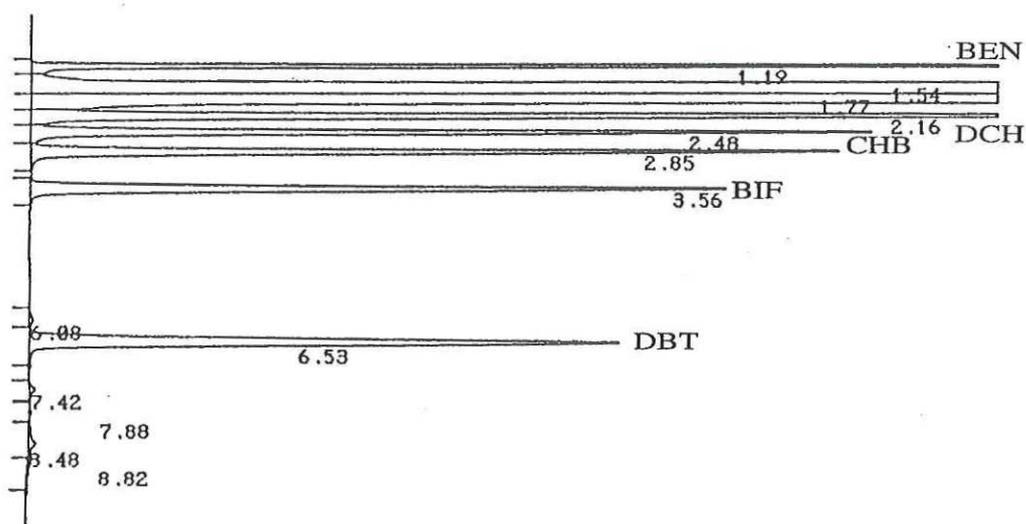


Figura 11 Cromatograma de los productos de la reacción de la HDS del DBT

Tabla I. Condiciones para la cromatografía durante la HDS del DBT

<u>Parámetro</u>	<u>Valor</u>
Temperatura inicial, columna	453 K (180 C)
Temperatura final, columna	593 K (320 C)
Velocidad de calentamiento	25 K/min
Temperatura de inyección	623 K (350 C)
Temperatura del detector	623 K (350 C)
Presión del gas transportador (N ₂)	103.3 kPa (15 psi)
Presión de hidrógeno	137.8 kPa (20 psi)
Presión de aire	103.3 kPa (15 psi)
Flujo de gas transportador	25 mL/min
Atenuación	128X10 ⁻⁹ Amp/mV
Volumen de muestra	2μL

III. RESULTADOS

III.1 Caracterización de los precursores catalíticos

Los precursores catalíticos se caracterizaron por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Ultravioleta (UV), Resonancia magnética nuclear de protón (^1H , RMN), difracción de rayos X (DRX), y Análisis termogravimétrico diferencial (TGA-DTA).

III.1.1 Caracterización por FTIR

En la figura 12 se presentan los espectros de IR de cada una de los compuestos sintetizados, se muestran las bandas características que de acuerdo a Howard (Howard, *et al* 1988) se asignan al estiramiento metal-azufre. Las tiosales de molibdeno presentan bandas a 476, 472 y 466 cm^{-1} para las muestras a) TMA b) TMTMA y c) TMTBA respectivamente. Las tiosales de tungsteno presentan bandas a 458, 453 y 450 cm^{-1} para las tiosales d) TTA, e) TTTMA y f) TTTBA respectivamente. Entre 1475 y 1478 cm^{-1} , se presentan las bandas de estiramiento carbón-hidrógeno tanto para los precursores de molibdeno que se muestran en las figuras 12b y 12c como para los de tungsteno de las figuras 12e y 12f; las bandas de estiramiento carbón-nitrógeno para estas mismas muestras se encuentran en 3000 cm^{-1}

III.1.2 Caracterización por UV

En la figura 13 se muestran los espectros electrónicos de UV para las seis tiosales de molibdeno y tungsteno. Las tiosales de Mo presentan cuatro absorciones características que se asignan a las transiciones electrónicas de π a π^* , σ a σ^* , y n a σ^* que según McDonald

(McDonald, *et al*, 1983) se asignan a los grupos tetraédricos $(\text{MoS}_4)^{-2}$ a 220, 255, 341 y 467 nm. a) TMA, b) TMTMA, c) TMTBA. Asimismo para las tiosales de W se presentan tres absorciones características que se asignan a las transiciones electrónicas de π a π^* , σ a σ^* y n a σ^* del grupo tetraédrico $(\text{WS}_4)^{-2}$ a 216, 276 y 395 nm. d) TTA, e) TTTMA, f) TTTBA.

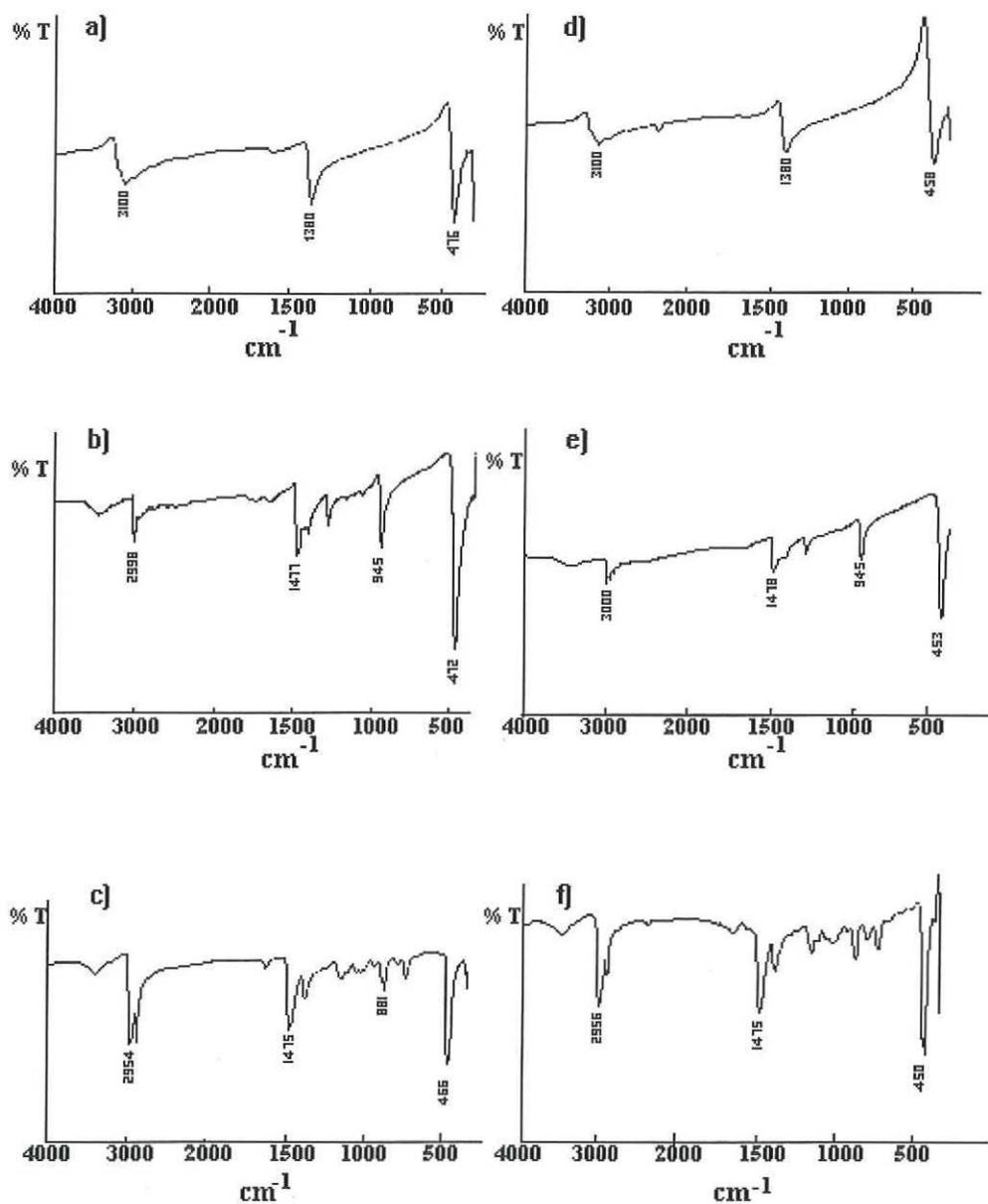


Figura 12. Espectros de IR para los compuestos de molibdeno y tungsteno a) $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, b) $[(\text{Me})_4\text{N}]_2\text{MoS}_4$, c) $[(\text{But})_4\text{N}]_2\text{MoS}_4$ d) $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ e) $[(\text{Me})_4\text{N}]_2\text{WS}_4$ f) $[(\text{But})_4\text{N}]_2\text{WS}_4$

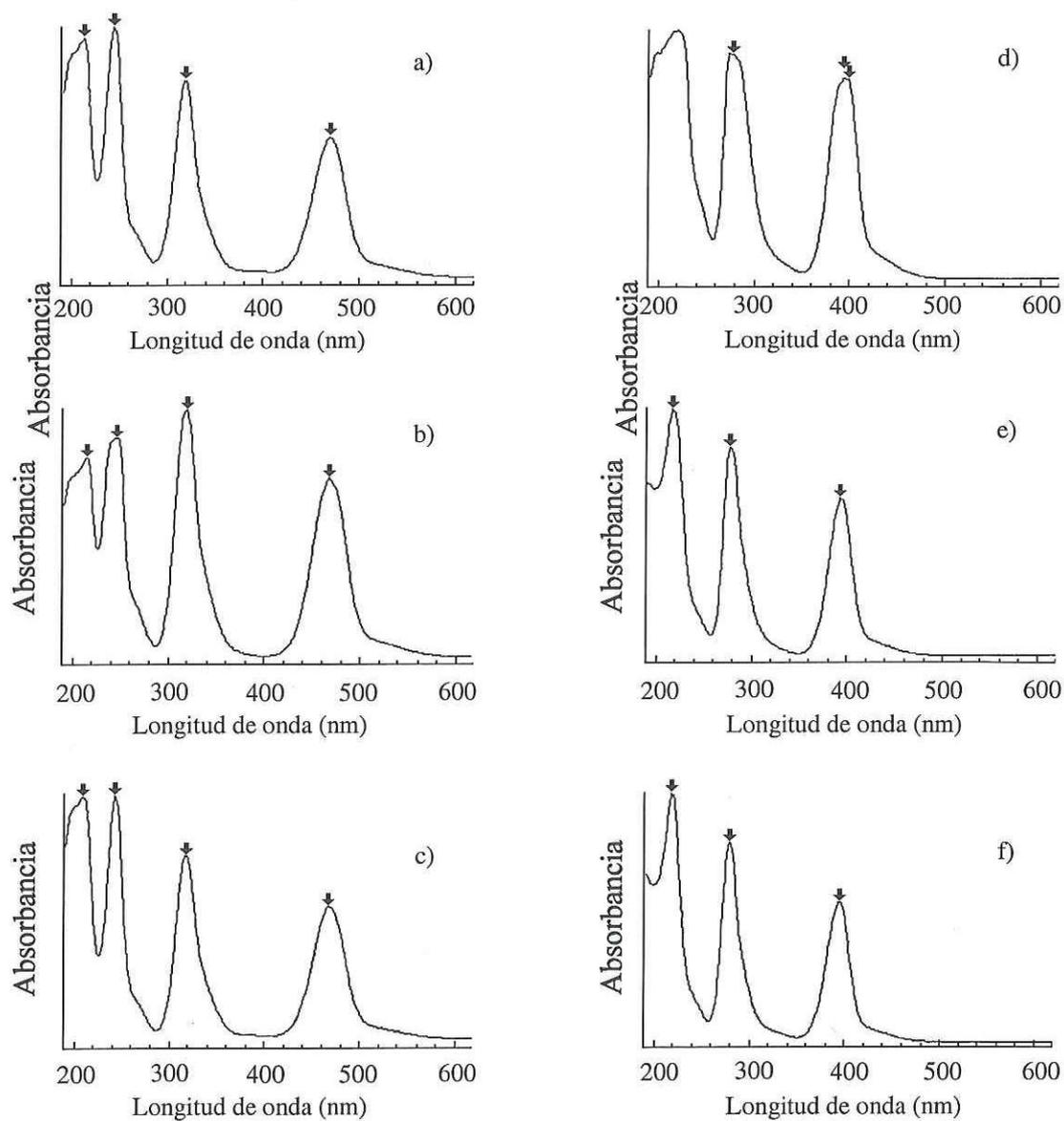


Figura 13. Espectros de UV de los compuestos de molibdeno y tungsteno a) $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, b) $[(\text{Me})_4\text{N}]_2\text{MoS}_4$, c) $[(\text{But})_4\text{N}]_2\text{MoS}_4$ d) $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ e) $[(\text{Me})_4\text{N}]_2\text{WS}_4$ d) $[(\text{But})_4\text{N}]_2\text{WS}_4$

III.1.3 Caracterización por RMN

Los espectros de RMN de protón para los precursores de molibdeno se muestran en la figura 14, a) TMTMA y b) TMTBA.

El espectro de la figura 14a presenta un singulete a 3.18 ppm que integra para 24 protones, los cuales se asignan a los hidrógenos de los 8 grupos metílicos (CH_3). El espectro RMN de TTTMA fue idéntico al de TMTMA.

El espectro de la figura 14b muestra cuatro señales que corresponden a los cuatro tipos de protones diferentes en la estructura de la molécula. La primera señal es un triplete a 1.10 ppm que integra para 16 protones, los cuales se asignan a los hidrógenos de los grupos metilenos cercanos a los átomos de nitrógeno ($\text{CH}_2\text{-N}$). La segunda señal corresponde a un multiplete a 1.44 ppm que integra para 16 protones los cuales se atribuyen a hidrógenos de los grupos CH_2 cercanos a los grupos $\text{CH}_2\text{-N}$, la tercera señal múltiple a 1.72 ppm integra para 16 protones y se asigna a los hidrógenos de los grupos CH_2 que están cerca de los grupos CH_3 . Finalmente la cuarta señal corresponde a un cuarteto a 3.3 ppm que integra para 24 protones correspondientes a los hidrógenos de los grupos CH_3 . El espectro de RMN de TTTBA fue idéntico al de TMTBA.

Las señales que están presentes a 1.2 y 4.8 ppm, en ambos espectros, corresponden al alcohol terbutílico deuterado que se usó como referencia y a la contaminación con agua, respectivamente.

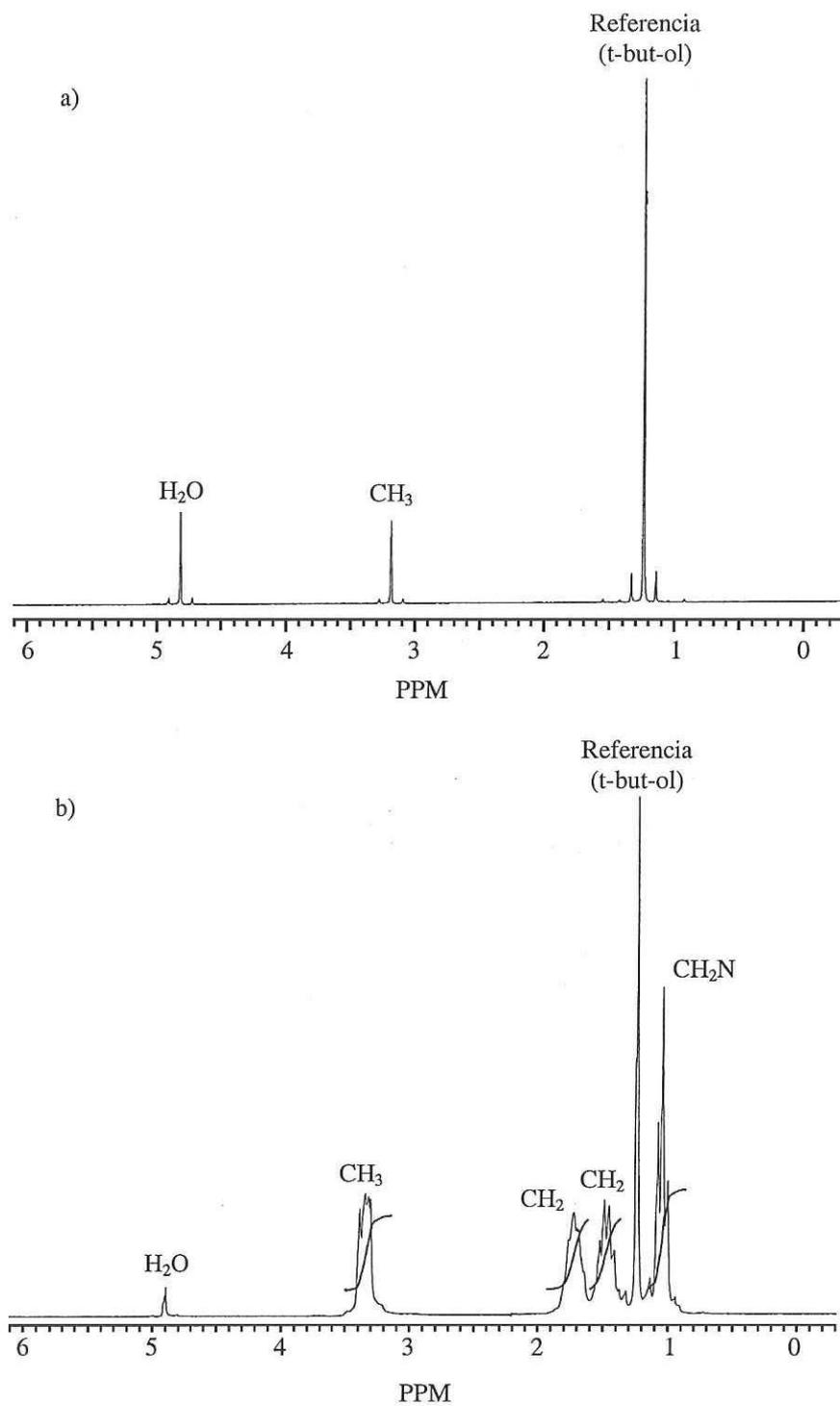


Figura 14. Espectros de ^1H RMN 200-MHz a) $[(\text{Me})_4\text{N}]_2\text{MoS}_4$, b) $[(\text{But})_4\text{N}]_2\text{MoS}_4$

III.1.4. Caracterización por XRD

Se hizo difracción de rayos X de polvos para los precursores catalíticos de molibdeno y tungsteno, ésto es con el objeto de identificar y comparar las estructuras cristalinas al substituir el grupo tetraalquil amonio (R_4N^+) en el grupo tiometalato (MS_4^-) y al ser presionada mecánicamente cada una de ellas.

En las figuras 15, 16 y 17 se muestran los patrones de difracción de rayos X para los precursores de molibdeno, TMA, TMTMA y TMTBA respectivamente, tanto en forma de polvo como presionados mecánicamente.

En la figura 15 se muestran los patrones de difracción de rayos X del precursor de TMA sometido a diferentes presiones mecánicas a) en forma de polvo, b) presionados a 350MPa y c) 700MPa. En estos difractogramas se observa un decremento en la intensidad de las reflexiones de algunos planos, principalmente (200), (022) y (004) a medida que se incrementa la presión mecánica.

En la figura 16 se muestran los patrones de difracción de rayos X del precursor de TMTMA a) en forma de polvo b) presionados a 427Mpa. En esta última muestra, los planos que se ven afectados debido a la presión mecánica son preferentemente el (120) y el (200), los cuales disminuyen en intensidad.

En la figura 17 se muestran los patrones de difracción de rayos X para los precursores de TMTBA, a) en forma de polvo b) presionado a 427 MPa. Para este material no se encontraron referencias ni carta cristalográfica. De cualquier manera los patrones son

casi idénticos, indicando que la presión mecánica no afecta en forma significativa la estructura cristalina del TMTBA.

La presión mecánica afecta las estructuras cristalinas de TMA y TMTMA, provocando fracturas en las fronteras de grano de las partículas y probablemente ocasionando una modificación en la posición de los átomos que se encuentran en las capas atómicas de los planos afectados.

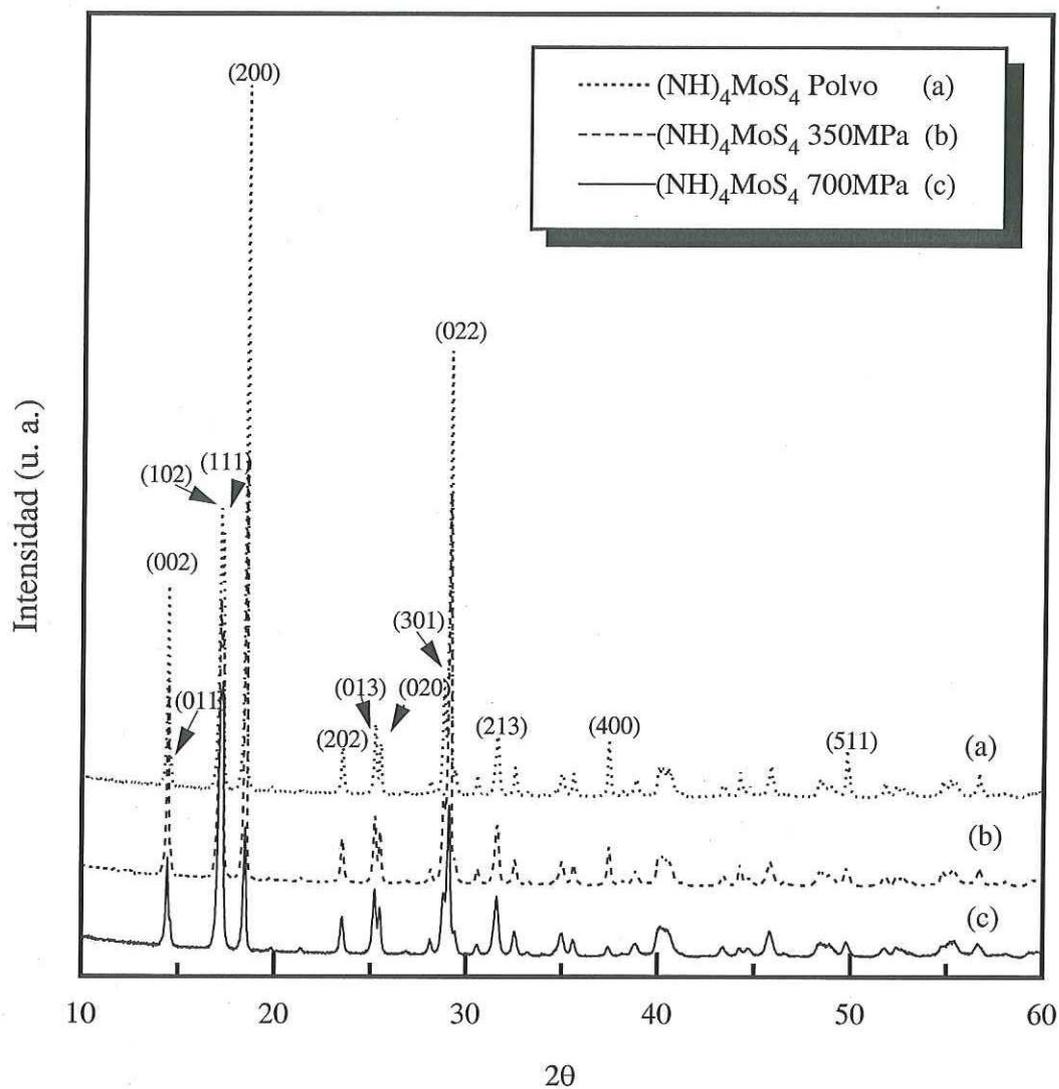


Figura 15. Difractogramas de rayos X de TMA
(tabla de referencia 33-68)

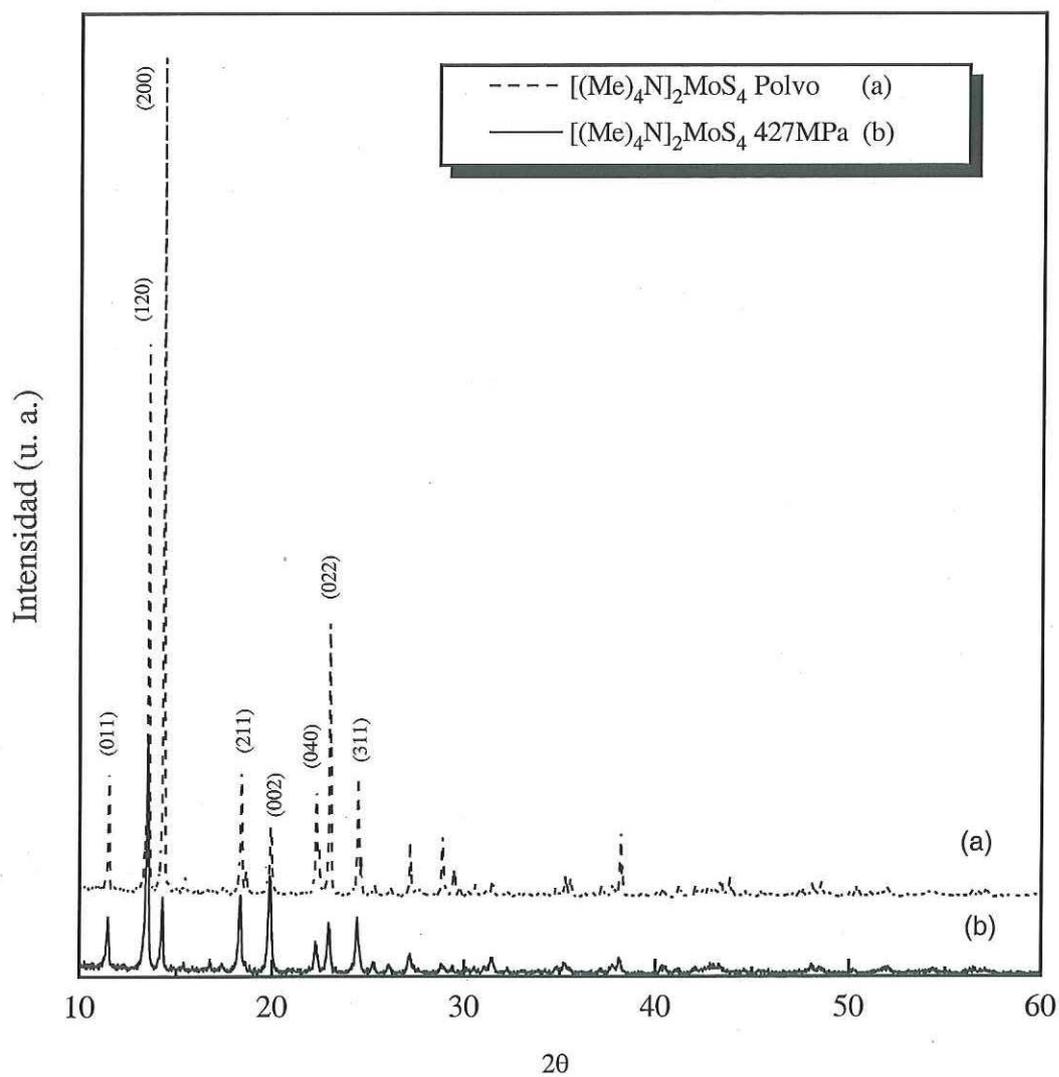


Figura 16. Difractogramas de rayos X de TMTMA
(tabla de referencia 31-1802)

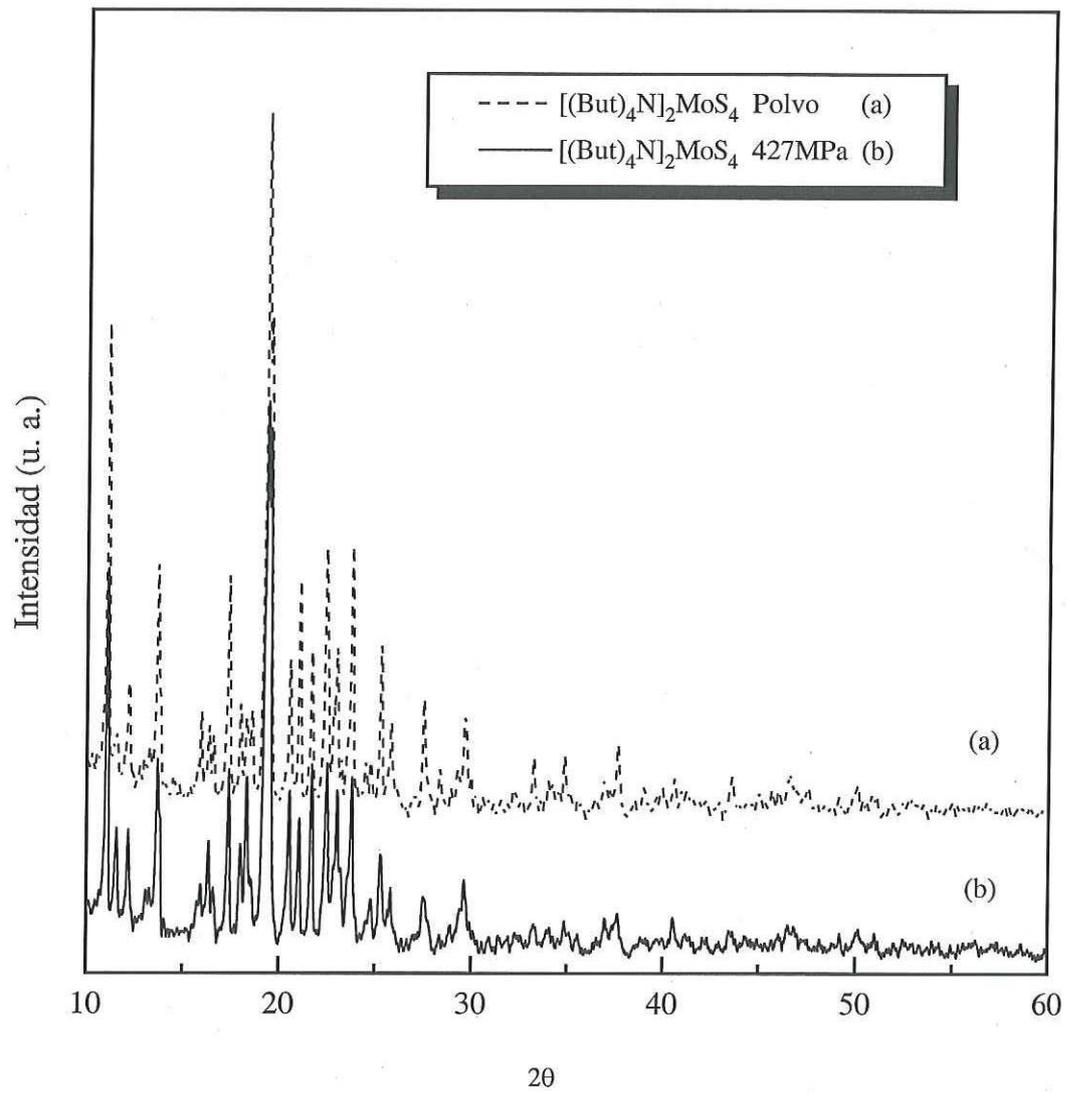


Figura 17. Difractogramas de rayos X de TMTBA
(no hay referencia)

En las figuras 18, 19 y 20 se muestran los patrones de difracción de rayos X para los precursores de tungsteno las cuales son TTA, TTTMA y TTTBA respectivamente, tanto en forma de polvo como presionados mecánicamente.

En la figura 18 se muestran los patrones de difracción de rayos X del precursor de TTA sometido a diferentes presiones mecánicas a) en forma de polvo b) presionados a 350MPa y c) 700MPa. En estos difractogramas se observa un decremento en la intensidad de las reflexiones, siendo preferentemente las asociadas con la familia de planos (020), (200) y (040) como función de la presión mecánica.

En la figura 19 se muestran los patrones de difracción de rayos X del precursor de TTTMA a) en forma de polvo b) presionado a 427MPa. En esta muestra los planos que se ven afectados debido a la presión mecánica aplicada sobre el precursor, son los (011), (111), (200) y (040) que muestran una disminución de intensidad a 427MPa.

En la figura 20 se muestran los patrones de difracción de rayos X del precursor de TTTBA a) en forma de polvo b) presionado a 427MPa. A diferencia de los anteriores, este material no presenta referencias ni carta cristalográfica, sin embargo se puede observar que los patrones son prácticamente idénticos, lo cual implica que la presión mecánica no altera en forma significativa la estructura de este precursor.

En general, todas las estructuras no sufren ningún cambio de fase ni distorsiones en la celda unitaria puesto que no se presentó ningún desplazamiento angular en las reflexiones debido a la presión mecánica.

La presión mecánica afecta las estructuras de TTA y TTTMA provocando fracturas en las fronteras de grano de las partículas y probablemente modificación en la posición atómica de la red, sin embargo, los defectos en los cristalitas de todos los precursores pudieran estar relacionados con la descomposición *in situ* de los precursores ocasionando cambios en el área superficial y en la actividad catalítica de los catalizadores.

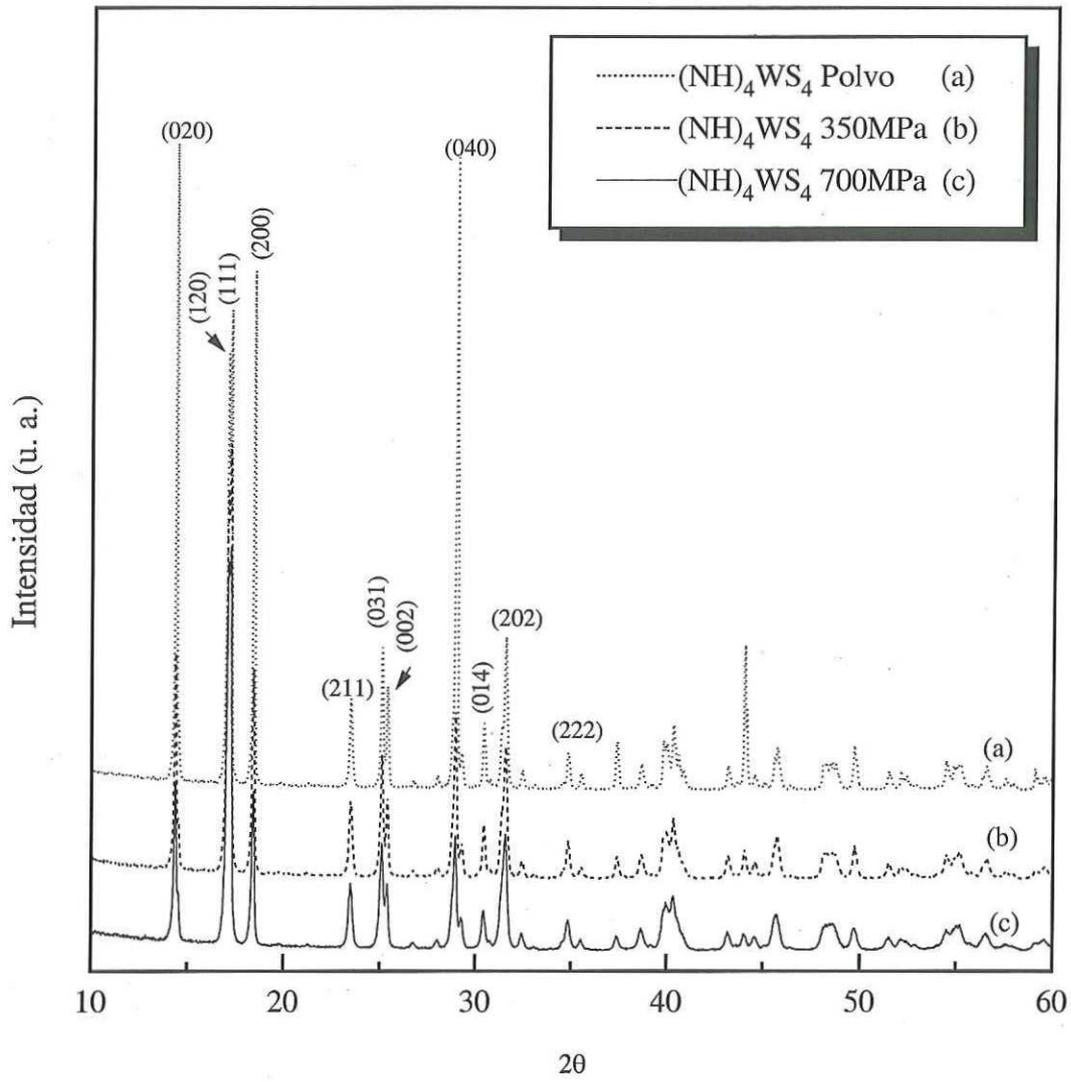


Figura 18. Difractogramas de rayos X de TTA
(tabla de referencia 16-213)

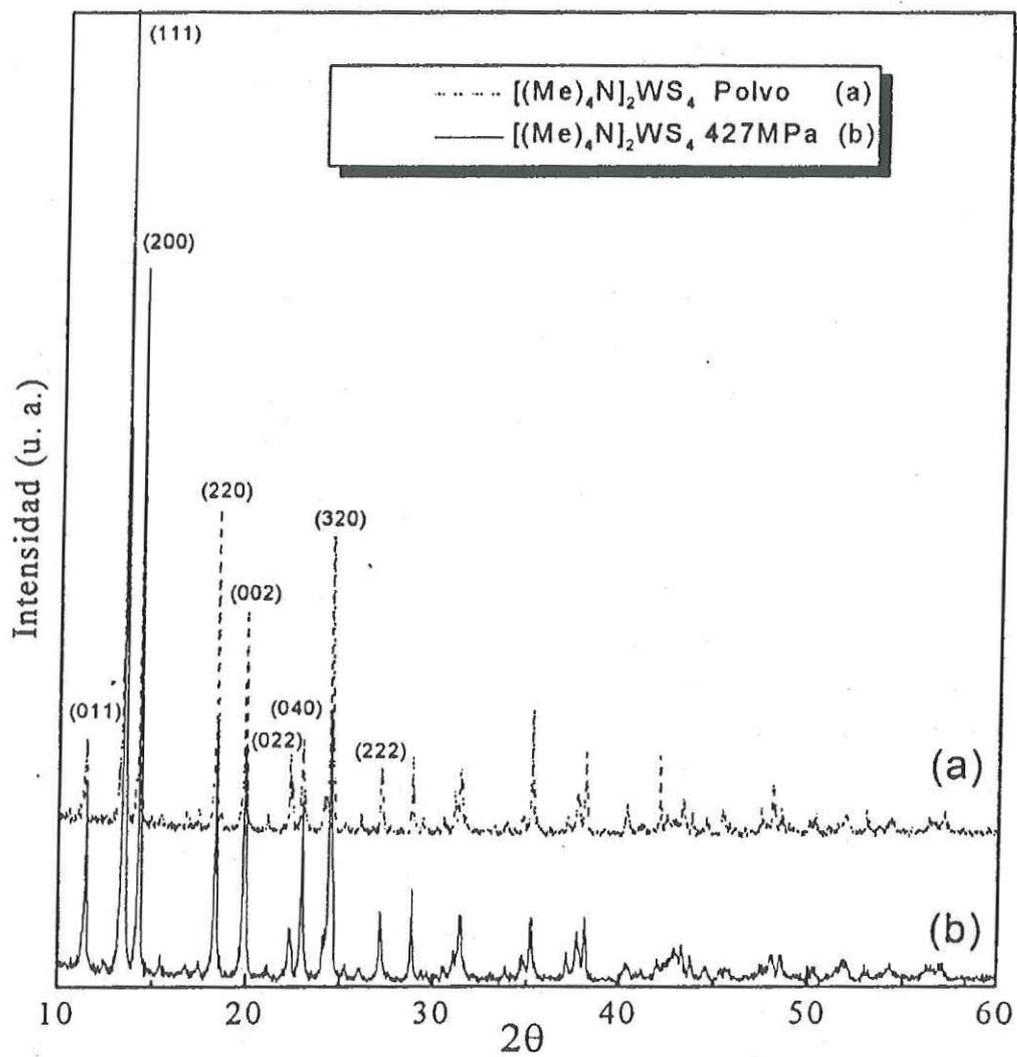


Figura 19. Difractogramas de rayos X de TTA

(tabla de referencia 31-1969)

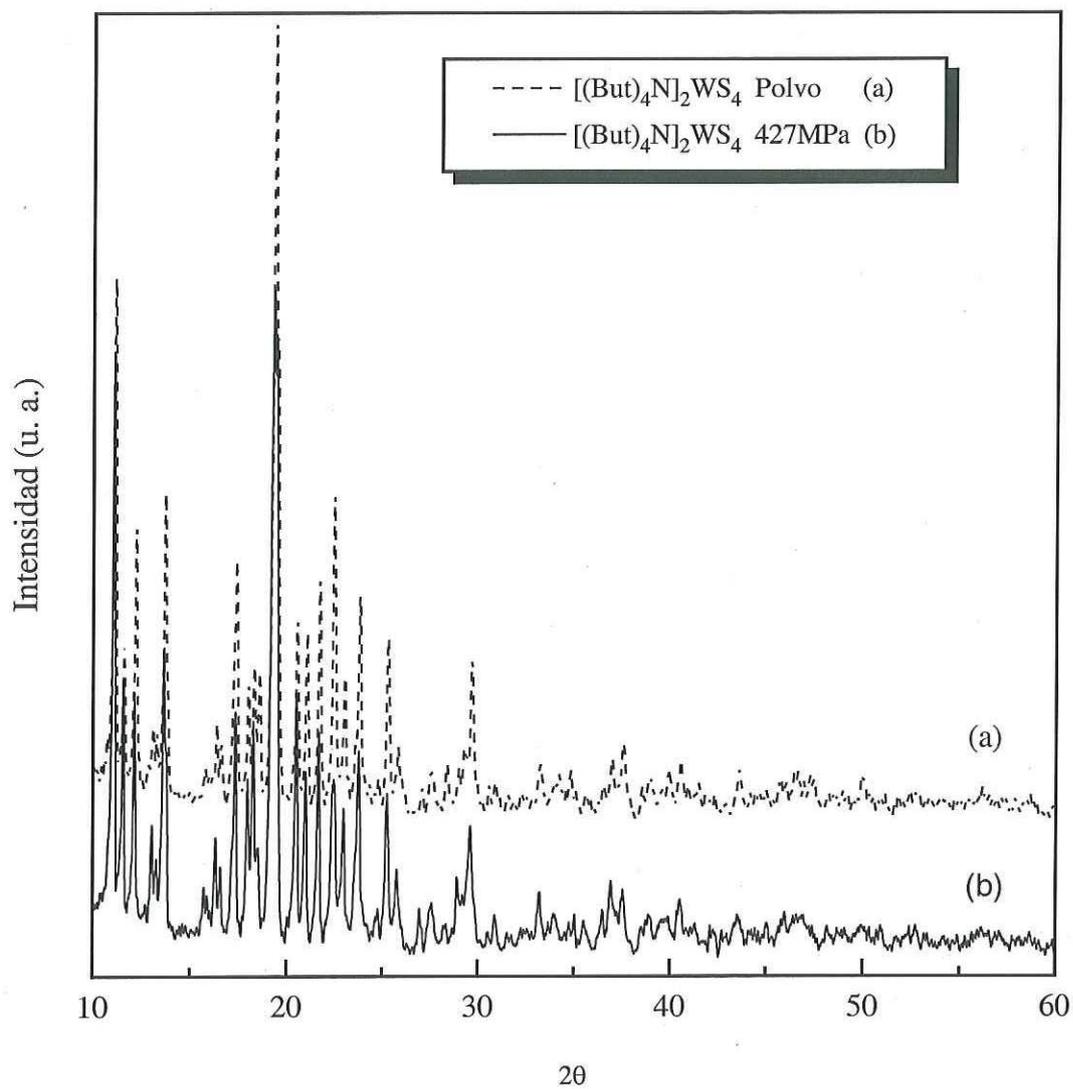
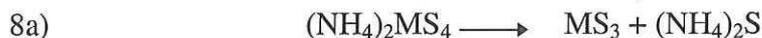


Figura 20. Difractogramas de rayos X de $[(\text{But})_4\text{N}]_2\text{WS}_4$
(no hay referencia)

III.I.5 Caracterización por DTA-TGA.

Los datos obtenidos de los termogramas DTA-TGA de los diferentes precursores se muestran en las Tablas II, III y IV.

En la Tabla II, se muestran los resultados de análisis térmico de los precursores de TMA y TTA tanto en forma de polvo como presionados mecánicamente, los cuales presentan dos etapas de descomposición térmica como se muestra en las ecuaciones 8a y 8b. En la primera etapa a) se propone el desprendimiento de sulfuro de amonio para dar lugar al trisulfuro de molibdeno o tungsteno y en la segunda etapa (b) se propone la pérdida de azufre, para dar lugar a los catalizadores de MoS_2 y WS_2 .



(TMA: M=Mo y TTA: M=W)

La muestra de TMA-p presentó una pérdida de material a 406 K que se asigna a la evaporación de un residuo de agua como contaminante el cual, corresponde a un 5 % en peso del material, mientras que la muestra TMA-350 no presentó este residuo debido a que la presión mecánica ayudó a eliminar el agua residual que pudo estar atrapada en la muestra. El precursor TMA-350 generó trisulfuro de molibdeno deficiente en azufre en la primera etapa de descomposición ($\text{MoS}_{2.7}$), mientras que el TMA-p generó trisulfuro (MoS_3) en esta primera etapa, posteriormente, en la segunda etapa tanto TMA-p como TMA-350 generaron MoS_2 .

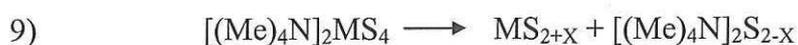
Las tiosales de tungsteno (TTA-p y TTA-350) no presentaron residuos contaminantes durante la descomposición, en la primera etapa ambos generaron WS_3 mientras que en la segunda etapa el sulfuro de tungsteno que proviene de TTA-p presentó una deficiencia de azufre ($WS_{1.8}$). La primera etapa de descomposición que presentaron los precursores de molibdeno (TMA-p y TMA-350) ocurrió en un intervalo de temperatura menor que la que presentaron los precursores de tungsteno (TTA-p y TTA-350).

Tabla II. Resultados de DTA y TGA para los precursores de amonio durante la descomposición térmica.

	TMA-p	TMA-350MPa	TTA-p	TTM-350MPa
T'_1 (K)	406	-	-	-
$\Delta x_1, \%p$ (exp)	5.0	-	-	-
T_1 (K)	423	422	448	465
T_2 (K)	491	492	535	540
$\Delta x_1, \%p$ (exp)	27.7	24.5	19.6	18.4
$\Delta x_1, \%p$ (teor)	26.2	26.2	19.6	19.6
T_3 (K)	676	670	643	651
$\Delta x_2, \%p$ (exp)	11.9	13.6	12.2	12.2
$\Delta x_2, \%p$ (teor)	12.3	12.3	9.2	9.2
Residuo, %p(exp)	55.4	61	68	70
Residuo, %p(teor)	61	61	71	71

Δx_1 y Δx_2 son las pérdida en peso respectivas de las muestras durante la primera etapa (en un intervalo de temperatura T_1 y T_2), y la segunda etapa (en un intervalo de temperatura entre T_2 y T_3) de la descomposición térmica.

En la Tabla III, se presentan los patrones de fragmentación de la pérdida de peso (%), debido a la descomposición térmica para los precursores de TMTMA y TTTMA tanto en forma de polvo como presionados mecánicamente. Estos precursores presentan solamente una etapa de descomposición. Los patrones de fragmentación y el % en peso del material desprendido de los precursores de molibdeno y de tungsteno se ajustan a la ecuación 9. El sulfuro de molibdeno que proviene tanto de TMTMA-p como de TMTMA-427 presentaron un exceso de azufre ($\text{MoS}_{2.2}$), por otra parte, el sulfuro de tungsteno que presentó exceso de azufre ($\text{WS}_{2.4}$) es él que proviene de TTTMA-p.



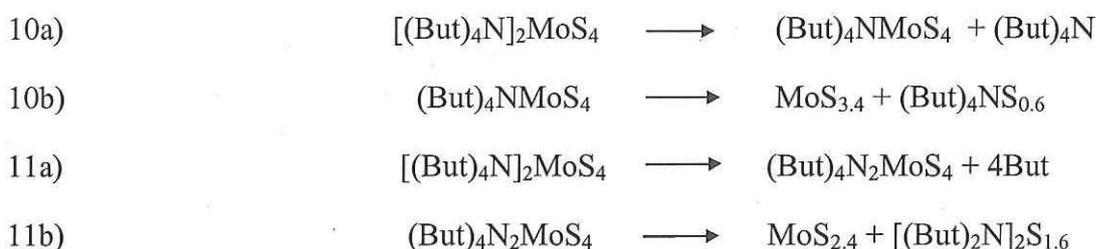
(TMTMA: M=Mo y TTTMA: M=W)

Tabla III. Resultados de DTA y TGA para los precursores de tetrametilamonio durante la descomposición térmica.

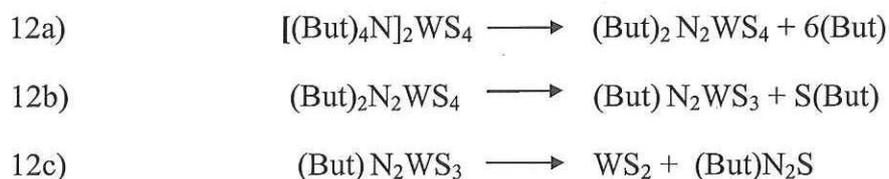
	TMTMA-p	TMTMA (350MPa)	TTTMA	TTTMA (350MPa)
T_1 (K)	503	503	562	537
T_2 (K)	531	527	577	567
Δx , %p (exp)	56	56	44	47
Δx , %p (teor)	58	58	47	47
Residuo, %p(exp)	44	44	56	53
Residuo, %p(teor)	42	42	53	53

Δx es la pérdida en peso de las muestras durante la descomposición térmica (en un intervalo de temperatura inicial T_1 y final T_2)

En la Tabla IV se muestran los resultados del análisis termogravimétrico para los precursores de TMTBA y TTTBA. Los precursores de molibdeno (TMTBA-p y TMTBA-427), presentan dos etapas de descomposición, sin embargo cada uno muestra diferente patrón de fragmentación, el análisis se presenta en las ecuaciones 10 y 11 respectivamente. De acuerdo a los datos experimentales, el TMTBA-p se descompone solo hasta trisulfuro con exceso de azufre ($\text{MoS}_{3,4}$), mientras que el TMTBA-427 se descompone a disulfuro con exceso de azufre ($\text{MoS}_{2,4}$), indicando con esto que la presión afecta considerablemente la salida de azufre.



De acuerdo a los resultados que se muestran en la Tabla IV, el TTTBA-p y TTTBA-427 presentan tres etapas de fragmentación de acuerdo a las ecuaciones 12 y 13 respectivamente, en ambos casos generan WS_2 por rutas distintas. Los resultados sugieren que las tiosales de molibdeno presentan mayor estabilidad térmica que las tiosales de tungsteno.



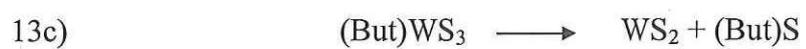


Tabla IV. Resultados de DTA y TGA para los precursores de tetrabutilamonio durante la descomposición térmica.

	TMTBA-p	TMTBA (350MPa)	TTTBA-p	TTTBA (350MPa)
T ₁ (K)	355	352	322	332
T ₂ (K)	436	452	423	427
Δx_1 , %p (exp)	35	31	43	27
Δx_1 , %p (teor)	34	32	43	28
T ₃ (K)	481	477	479	474
Δx_3 , %p (exp)	36	45	12	30
Δx_3 , %p (teor)	39	45	11	30
T ₄ (K)	---	---	643	658
Δx_4 , %p (exp)	---	---	15	12
Δx_4 , %p (teor)	---	---	15	11
Δx_{Σ} , %p (exp)	71	75	70	68
Δx_{Σ} , %p (teor)	73	77	69	69
Residuo,%p(exp)	30	25	30	32
Residuo, %p (teor,MS ₃)	27	27	35	35
Residuo, %p (teor, MS ₂)	23	23	31	31

Δx_1 , Δx_2 , Δx_3 y Δx_4 , son las pérdidas en peso respectivas de las muestras durante la primera etapa (en un intervalo de temperaturas entre T₁ y T₂), la segunda etapa (en un intervalo de temperatura entre T₂ y T₃) y la tercera etapa (en un intervalo de temperaturas entre T₃ y T₄) de la descomposición térmica.

III.2 Caracterización de los catalizadores de MoS₂ y WS₂ preparados *in situ*.

Una vez terminada la prueba catalítica, los catalizadores de MoS₂ y WS₂ preparados *in situ* se separan del sistema de reacción por filtración y se lavan con alcohol isopropílico, esto es con el fin de remover los hidrocarburos residuales, posteriormente se secan a 200 C con un flujo de argón por dos horas antes de ser analizados por diferentes técnicas.

III.2.1 Caracterización por Microscopía electrónica de transmisión

En la figura 21 se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM, su sigla en inglés) de alta resolución, característica de la estructura del MoS₂ pobremente cristalino preparado a partir de la tiosal de TMA *in situ*. Esta estructura presenta un conjunto de planos (002) en todas direcciones. Esta muestra al difractar electrones genera el patrón de anillos múltiples que se muestra en la figura 22 y que es característico de un material microcristalino. Las micrografías de MoS₂ a partir de TMTMA y TMTBA son similares a las de MoS₂ preparado a partir de TMA. Así también las micrografías de WS₂ preparados *in situ*, a partir de TTA, TTTMA y TTTBA presentan patrones de difracción de electrones policristalinos e idénticas micrografías a las que muestran los catalizadores de MoS₂.

En general todos los catalizadores presentan estructuras muy irregulares con conjuntos de planos (002) en todas direcciones.

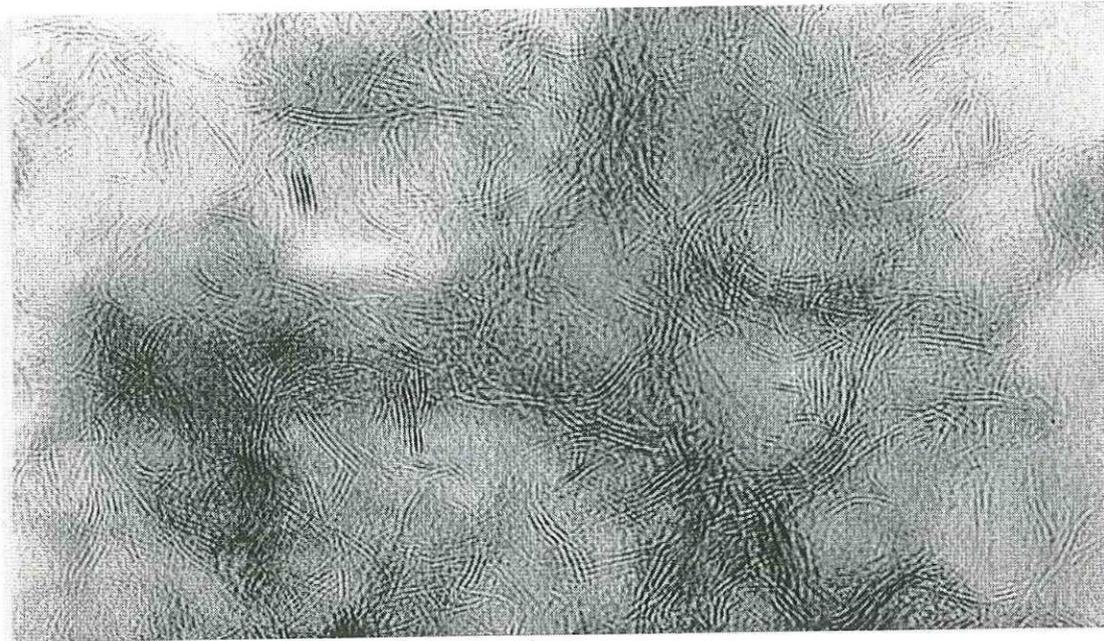


Figura 21. Micrografía de MoS₂ pobremente cristalino

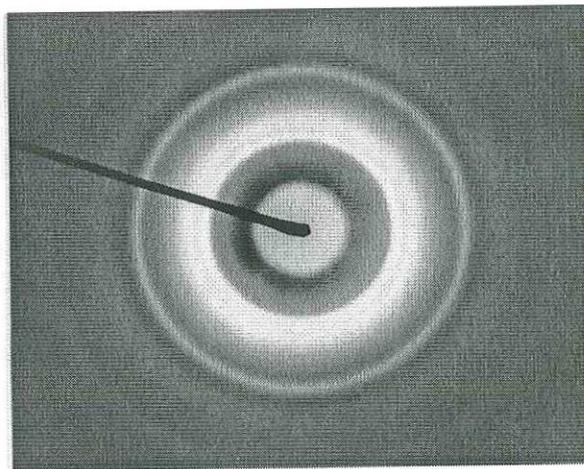


Figura 22. Patrón de difracción de electrones de MoS₂

III.2.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido.

Los cambios morfológicos de la superficie de los catalizadores de MoS₂ y WS₂ preparados a partir de los precursores de molibdeno y tungsteno correspondientes, se observan por microscopía electrónica de barrido (SEM, su sigla en inglés) en las figuras 23 y 24.

En la figura 23 se puede observar el cambio de la morfología de MoS₂ cuando se obtiene a partir de precursores con estructura química diferente. Las micrografías de MoS₂ a partir de los precursores a) TMA b) TMTMA y c) TMTBA en forma de polvo, presentan diferente morfología, esto es debido a la cantidad de material desprendido de cada uno de los precursores en el momento de la descomposición *in situ*. El grupo tetraalquil amonio desprendido de la estructura de TMTBA es de mayor volumen relativo a TMA y TMTMA. Por esta misma razón al cambiar de grupo NH₄ a (CH₄)₄N y a (CH₃(CH₂)₃)₄N el número de poros en la superficie del catalizador puede aumentar considerablemente.

Las partículas que se muestran en la micrografía **a**, presentan una forma de placas planas de forma irregular con un tamaño entre 25 y 100 μm de longitud. En la micrografía **b** se observan partículas redondeadas de 5 a 15 μm de longitud, mientras que en la figura **c** la estructura de las partículas se presenta en forma de esponja con macroporos de 2 a 5 μm en toda la superficie. Las micrografías de MoS₂ sometido a presión mecánica no presentan diferencias significativas en la morfología de la superficie relativas a los precursores en forma de polvo, con excepción de la micrografía **e** correspondiente a TMTMA-427, la cual

presenta una aglomeración tipo esponja en la superficie que no presenta la micrografía **b** correspondiente a TMTMA-P.

En la figura 24 se observan las diferencias morfológicas de la superficie de WS_2 a partir de precursores catalíticos con estructura química diferente. La morfología cambia a medida que el grupo tetraalquil amonio de la estructura del catalizador se hace cada vez más grande, Para el caso de TTA se presenta un tipo de partículas irregulares con un promedio de $20\ \mu\text{m}$ de longitud como se muestra en la micrografía **a**. Cuando se intercambia el grupo amonio por $(CH_4)_4N$ en la molécula del precursor y éste se descompone, la microestructura de las partículas presentan formas irregulares con un promedio de longitud entre 10 y $15\ \mu\text{m}$ como se muestra en la micrografia **b**. Cuando se intercambia el grupo tetrametil amonio por $(CH_3(CH_2)_3)_4N$ las partículas presentan huecos entre 10 y $15\ \mu\text{m}$ de diámetro con pequeños aglomerados en la superficie, como se muestra en la micrografía **c**. Las micrografías **d**, **e** y **f** del WS_2 preparado a partir de las tiosales correspondientes sometidas a presión mecánica no presentan diferencias significativas en la morfología de la superficie en relación a los precursores en forma de polvo.

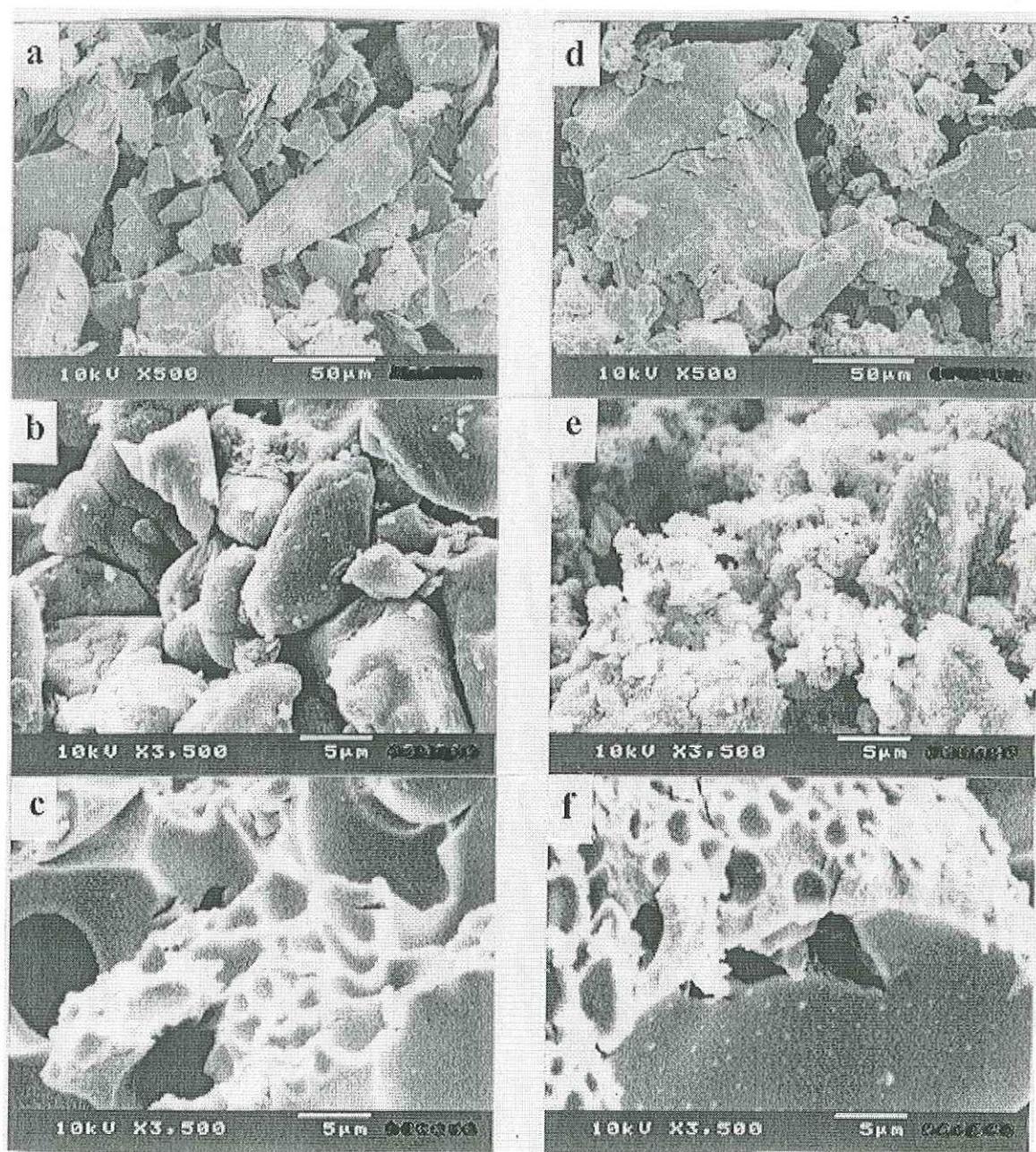


Figura 23. Micrografías de barrido de catalizadores de MoS_2 , preparados *in situ* a partir de
 a) $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4\text{-p}$, b) $[(\text{Me})_4\text{N}]_2\text{MoS}_4\text{-p}$, c) $[(\text{But})_4\text{N}]_2\text{MoS}_4\text{-p}$,
 d) $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4\text{-350}$, e) $[(\text{Me})_4\text{N}]_2\text{MoS}_4\text{-427}$, f) $[(\text{But})_4\text{N}]_2\text{MoS}_4\text{-427}$.

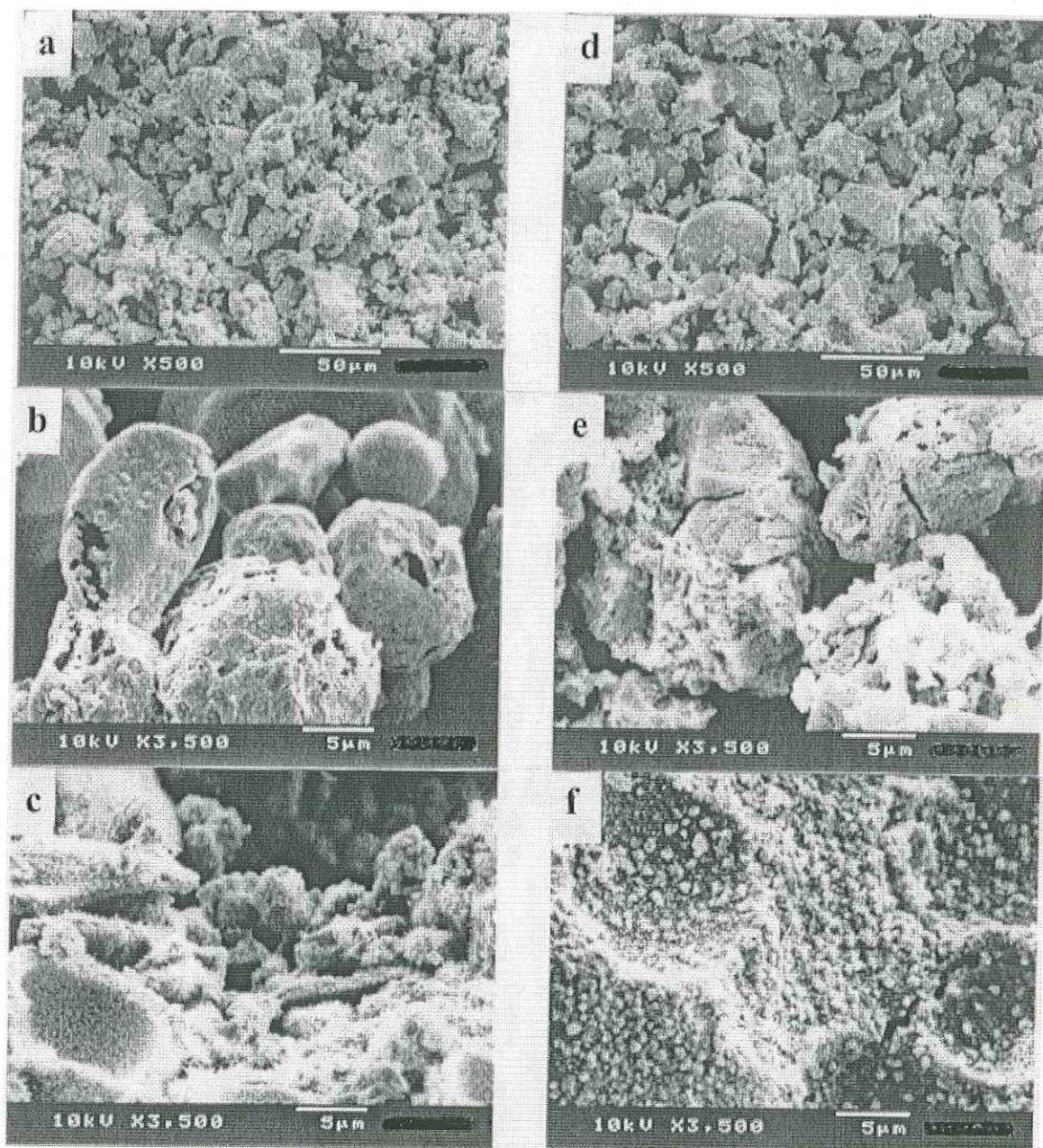


Figura 24. Micrografías de barrido de catalizadores de WS_2 , preparados *in situ* a partir de
 a) $(NH_4)_2WS_4$ -p, b) $[(Me)_4N]_2WS_4$ -p, c) $[(But)_4N]_2WS_2$ -p,
 d) $(NH_4)_2WS_4$ -350, e) $[(Me)_4N]_2WS_4$ -427, f) $[(But)_4N]_2WS_4$ -427.

III.2.3. Caracterización por espectroscopía electrónica Auger.

En la tabla V se muestran las relaciones S/M y C/M (M=Mo,W) de la superficie obtenidas por espectroscopía electrónica Auger (AES, su sigla en inglés) de los catalizadores de MoS₂ y WS₂.

Se ha encontrado por AES (Bulics, *et al*, 1996) que la relación estequiometrica de S/Mo en la superficie de un monocristal de MoS₂ es cuatro en lugar de dos debido a los siguientes factores, a) tres de las primeras cuatro capas de la superficie son de azufre dando una relación S/Mo de tres y b) el efecto de la distancia de escape del electrón Auger que decrece exponencialmente con el espesor. Por estas razones el valor de la referencia para MoS₂ monocristalino medido por AES es cuatro.

Todos los catalizadores de molibdeno en forma de polvo y presionados, presentan una relación S/Mo cercana a cuatro, lo cual implica la formación de MoS₂ con un pequeño exceso de azufre en la superficie para la muestra TMA-P y un poco deficiente de azufre para el mismo precursor sometido a 700MPa. Por otra parte la relación C/Mo para todas las muestras es aproximadamente 1.5 con excepción de la muestra TMA-700MPa que presenta una relación de 2, este carbón podría estar incorporado en los sitios desocupados por azufres en la estructura de MoS₂.

Para el caso de los catalizadores de tungsteno en ambas formas de polvo y presionados, se presentan relaciones de S/M menores que las que presentaron los catalizadores de molibdeno, esto puede deberse al hecho de que el azufre se amarra menos fuerte con el W que con el Mo, de tal manera que al descomponerse los precursores de

tungsteno durante la reacción catalítica, éstos dan lugar a catalizadores de WS_2 con una cantidad de azufre menor en la superficie.

Al analizar los catalizadores de sulfuros de molibdeno que provienen de TMA en función de la presión mecánica, se encontró que éstos presentaron una disminución en la relación S/Mo de acuerdo al siguiente orden: TMA-p>TMA-350MPa>TMA-700MP. Por otra parte, se encontró que la relación S/Mo de los catalizadores provenientes de la descomposición de las tiosales, también se ve disminuida con respecto al tamaño del grupo tetraalquilamonio del precursor de partida con la secuencia TMA>TMTMA \approx TMTBA, probablemente el grupo tetrabutilamonio salga con mayor facilidad debido a su gran volumen, provocando de esta forma un mayor número de vacancias de azufre; lo mismo ocurre al aplicar presión mecánica sobre éstos mismos precursores.

Al analizar la relación S/W de los catalizadores de sulfuro de tungsteno que provienen de TTA, se observa que éstos guardan una relación inversa con respecto a la presión mecánica aplicada: TTA-p>TTA-350>TTA-700. La relación S/W de los catalizadores de sulfuro de tungsteno, presentan un comportamiento similar a la relación S/Mo que guardan los catalizadores de sulfuro de molibdeno.

El efecto de la disminución de la cantidad de azufre, puede deberse a que la presión mecánica sobre el precursor promueve la salida de azufre, generando un mayor número de vacancias en la superficie del catalizador.

Tabla V. Relación atómica superficial de MoS₂ y WS₂ por AES. Normalizado a M=Mo,W

Muestra	S/M	C/M
(NH ₄) ₂ MoS ₄ -p	5.0	1.5
[(Me ₄ N) ₂ MoS ₄ -p	4.0	1.2
[(Bu ₄ N) ₂ MoS ₄ -p	4.2	1.6
(NH ₄) ₂ WS ₄ -p	4.5	1.7
[(Me ₄ N) ₂ WS ₄ -p	3.4	1.0
[(Bu ₄ N) ₂ WS ₄ -p	2.6	0.7
(NH ₄) ₂ MoS ₄ -350	4.7	1.5
(NH ₄) ₂ MoS ₄ -700	3.5	2.0
[(Me ₄ N) ₂ MoS ₄ -427	4.2	1.6
[(Bu ₄ N) ₂ MoS ₄ -427	4.0	1.4
(NH ₄) ₂ WS ₄ -350	4.0	1.6
(NH ₄) ₂ WS ₄ -700	3.7	1.7
[(Me ₄ N) ₂ WS ₄ -427	3.6	0.7
[(Bu ₄ N) ₂ WS ₄ -427	2.9	0.4

III.2.4 Área superficial.

Los resultados de área superficial de los catalizadores de MoS_2 y WS_2 se presentan en la Tabla VI. El MoS_2 presenta un aumento en el área superficial en función de la presión mecánica aplicada sobre los precursores de TMA. El área superficial se ve notablemente afectada cuando el MoS_2 proviene de la descomposición de los precursores con un tamaño de grupo tetraalquil amonio cada vez más grande (de un 100% a un 300%) ($\text{NH}_4<(\text{Me})_4\text{N}<(\text{But})_4\text{N}$).

El WS_2 que proviene de la descomposición del precursor de TTTMA-p ($15.3 \text{ m}^2/\text{g}$), presenta una disminución en el área superficial de hasta el 300% relativo a los precursores de TTA-p y TTTBA-p (48 y $47 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente), lo mismo ocurre para el caso de las muestras presionadas de estos mismos precursores, ésta disminución puede deberse a la sinterización del material en el momento de la descomposición, de tal forma que se genera un material muy compacto con poca porosidad.

El WS_2 que proviene del TTA presenta un máximo en área superficial cuando es sometido a 350 MPa de presión ($79 \text{ m}^2/\text{g}$). Los catalizadores de WS_2 presionados, con relación a los polvos, tienen un área superficial 90% más grande para el caso del precursor de amonio, un 5% mayor para el caso del precursor de tetrametilamonio y un 10% mayor para el caso de tetrabutilamonio.

III.2.5 Actividad catalítica.

Los resultados de actividad de los catalizadores de MoS₂ y WS₂ preparados *in situ*, se muestran en la Tabla VII. El MoS₂ y WS₂ que provienen de los precursores de TMA y TTA respectivos, ambos en función de la presión uniaxial, presentan un máximo en la actividad cuando éstos son sometidos a 350MPa de presión, 5.1×10^{-6} mol/L.g.s para MoS₂ y 4.6×10^{-6} mol/L.g.s para WS₂, por otra parte, la actividad catalítica aumenta para ambos catalizadores en función del tamaño del grupo tetraalquilamonio de los precursores en forma de polvo, esto es $[(\text{But})_4\text{N}]_2\text{MS}_4 > [(\text{Met})_4\text{N}]_2\text{MS}_4 > (\text{NH}_4)\text{MS}_4$ (M=Mo,W), sin embargo cuando estos precursores son sometidos a presión mecánica, la actividad catalítica se ve disminuida.

Tabla V. Area superficial de los catalizadores de los catalizadores de MoS₂ y WS₂

Precursor Polvo-(MPa)	Area BET (m ² /g)
(NH ₄) ₂ MoS ₄ -p	73.50
[(Me ₄ N) ₂ MoS ₄ -p	142.2
[(Bu ₄ N) ₂ MoS ₄ -p	243.0
(NH ₄) ₂ WS ₄ -p	48.0
[(Me ₄ N) ₂ WS ₄ -p	15.3
[(Bu ₄ N) ₂ WS ₄ -p	47.2
(NH ₄) ₂ MoS ₄ -350	80.0
(NH ₄) ₂ MoS ₄ -700	85.5
[(Me ₄ N) ₂ MoS ₄ -427	153.4
[(Bu ₄ N) ₂ MoS ₄ -427	275.7
(NH ₄) ₂ WS ₄ -350	79.0
(NH ₄) ₂ WS ₄ -700	73.0
[(Me ₄ N) ₂ WS ₄ -427	18.5
[(Bu ₄ N) ₂ WS ₄ -427	51.1

Tabla VII. Velocidad de reacción en la HDS del DBT

Precursor Polvo-(MPa)	Velocidad de reacción 10^{-6} mol/L·gs
(NH ₄ MoS ₄ -p	4.5
[(Me ₄ N] ₂ MoS ₄ -p	4.7
[(Bu ₄ N] ₂ MoS ₄ -p	6.1
(NH ₄) ₂ WS ₄ -p	4.0
[(Me ₄ N] ₂ WS ₄ -p	4.5
[(Bu ₄ N] ₂ WS ₄ -p	8.0
(NH ₄) ₂ MoS ₄ -350	5.1
(NH ₄) ₂ MoS ₄ -700	4.4
[(Me ₄ N] ₂ MoS ₄ -427	3.5
[(Bu ₄ N] ₂ MoS ₄ -427	5.6
(NH ₄) ₂ WS ₄ -350	4.6
(NH ₄) ₂ WS ₄ -700	3.2
[(Me ₄ N] ₂ WS ₄ -427	4.0
[(Bu ₄ N] ₂ WS ₄ -427	6.0

III.2.5. Difracción de rayos X de catalizadores.

En la figura 25 se muestran los patrones de difracción de rayos X de MoS_2 preparado *in situ*, a partir de los precursores de TMA como función de la presión mecánica. Las reflexiones de estos difractogramas son anchas y con intensidades débiles comparadas con el material cristalino. El patrón de difracción de MoS_2 -350 MPa presenta una reflexión del plano (002) más ancha y más débil en relación a las otras dos muestras que presentan este mismo plano más agudo. Esto indica que la presión mecánica sobre el precursor influye en la cristalinidad del material produciendo mayor número de defectos en la red cristalina y aumentando de esta forma la actividad catalítica.

En las figuras 26, se presentan los patrones de difracción de rayos X de MoS_2 preparado *in situ* a partir de los precursores de TMTMA como función de la presión mecánica. Este patrón de difracción de rayos X es idéntico al patrón de difracción de rayos X de MoS_2 a partir de TMTMA.

En general, las reflexiones que presentan estos difractogramas son anchas y de intensidades considerablemente débiles comparado con el material cristalino. Los patrones de difracción no presentan diferencia significativa en cuanto a la intensidad y ensanchamiento de los picos de difracción, lo cual implica que se trata de materiales con un arreglo estructural semejante.

En la figura 27 se muestran los patrones de difracción de rayos X de WS_2 preparado *in situ* a partir de los precursores de TTA como función de la presión mecánica, Los tres patrones de difracción presentan la misma intensidad y ensanchamiento de las reflexiones,

sin embargo, las reflexiones son más intensas que las que presentan los catalizadores de MoS_2 .

En la figura 28 se presentan los patrones de difracción de rayos X de WS_2 preparados a partir del precursor de TTTMA como función de la presión mecánica, las reflexiones que presentan éstos patrones son débiles y ensanchadas, ambos difractogramas presentan el mismo grado de cristalinidad. El patrón de difracción de rayos X de WS_2 preparado a partir del precursor de TTTBA como función de la presión mecánica, es idéntico al patrón de difracción de rayos X de WS_2 a partir de TTTMA.

En general, los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de MoS_2 y WS_2 presentan estructuras pobremente cristalinas. El promedio de tamaño de partícula por análisis del ensanchamiento del pico de difracción a $2\theta=57$ fué de 2.8 a 3.0 nm para todas las muestras.

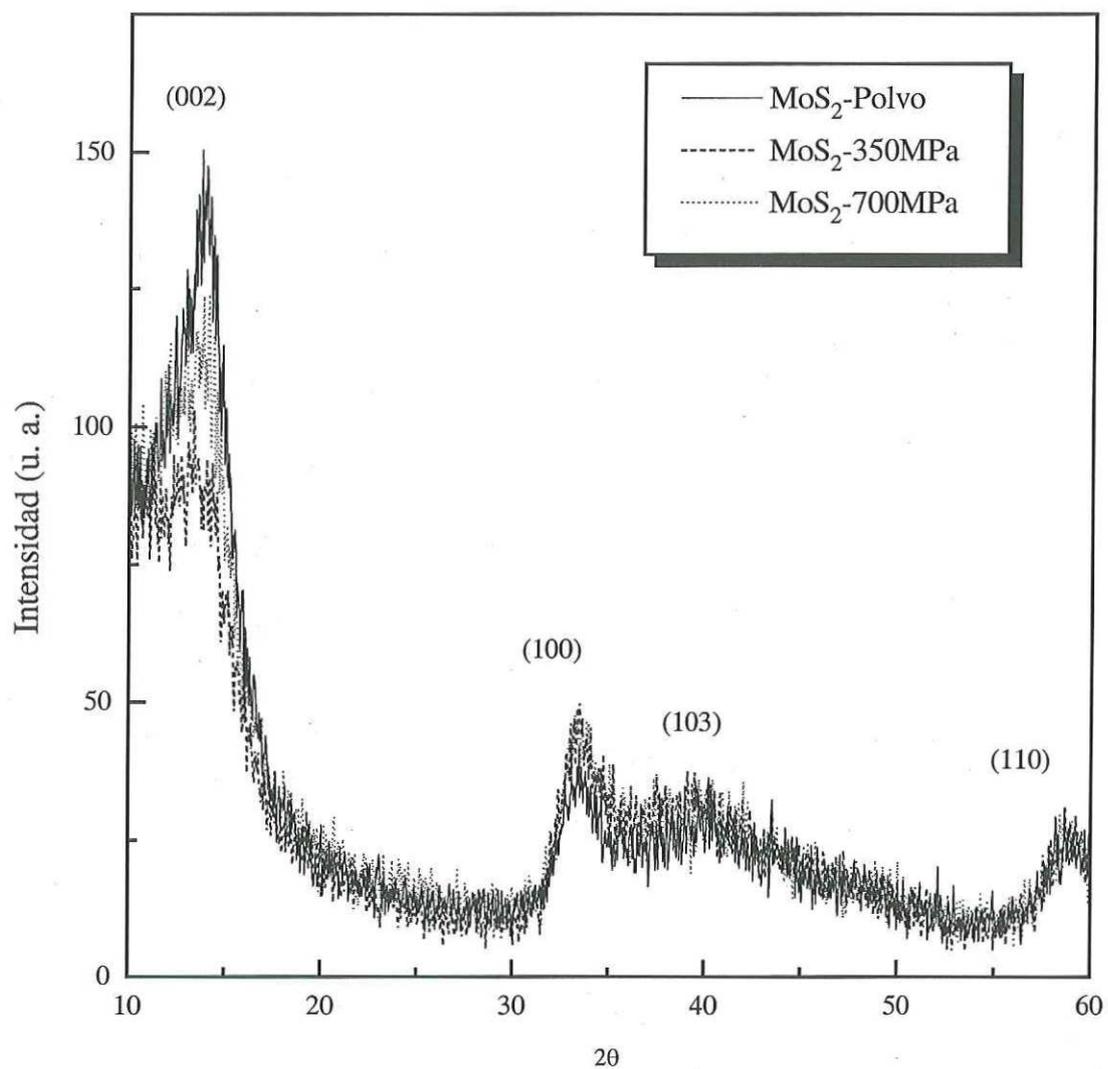


Figura 25. Difractogramas de rayos X de MoS₂ a partir de TMA como función de la presión mecánica.

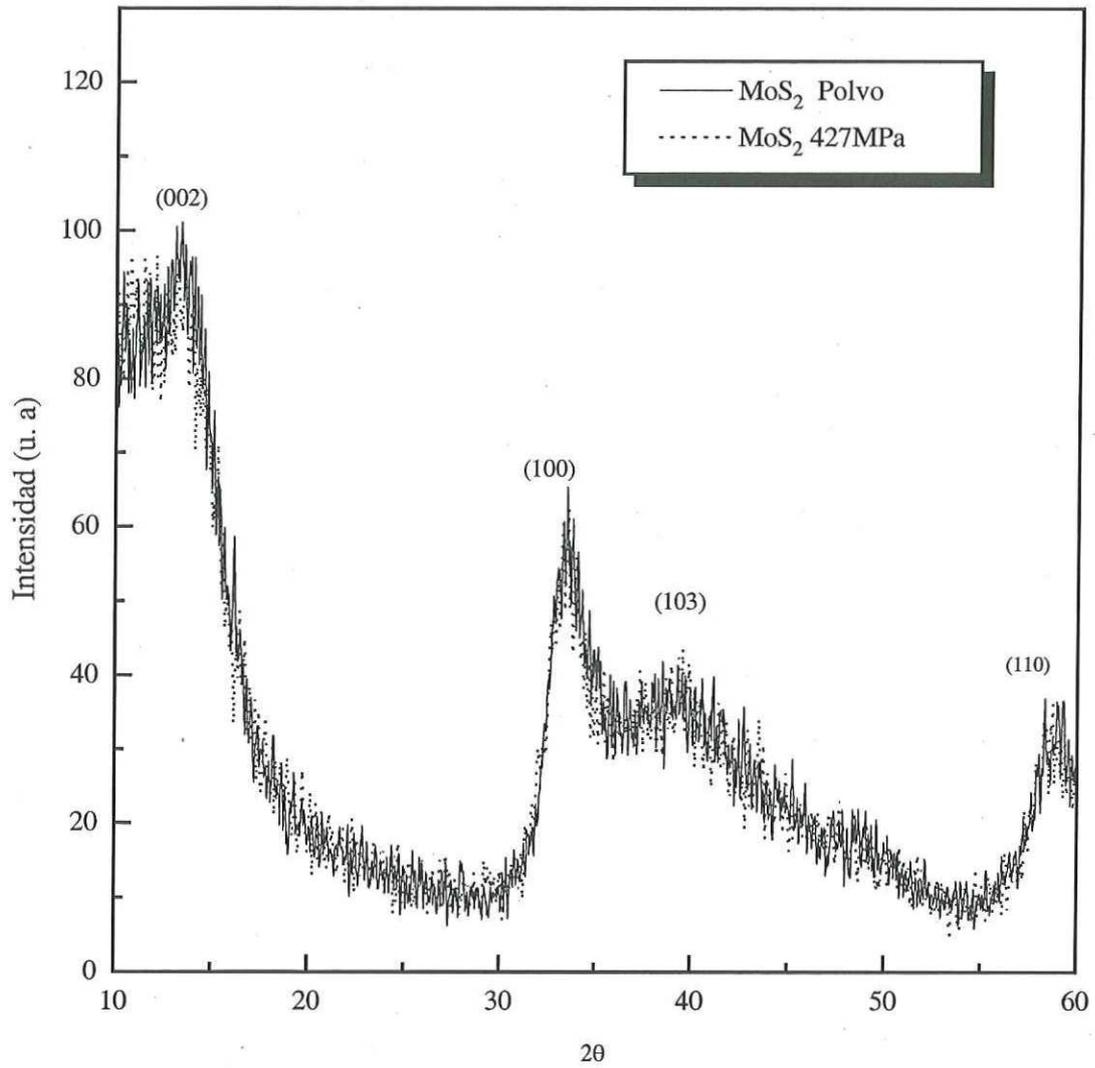


Figura 26. Difractogramas de rayos-X de MoS₂ a partir de TMTMA como función de la presión mecánica

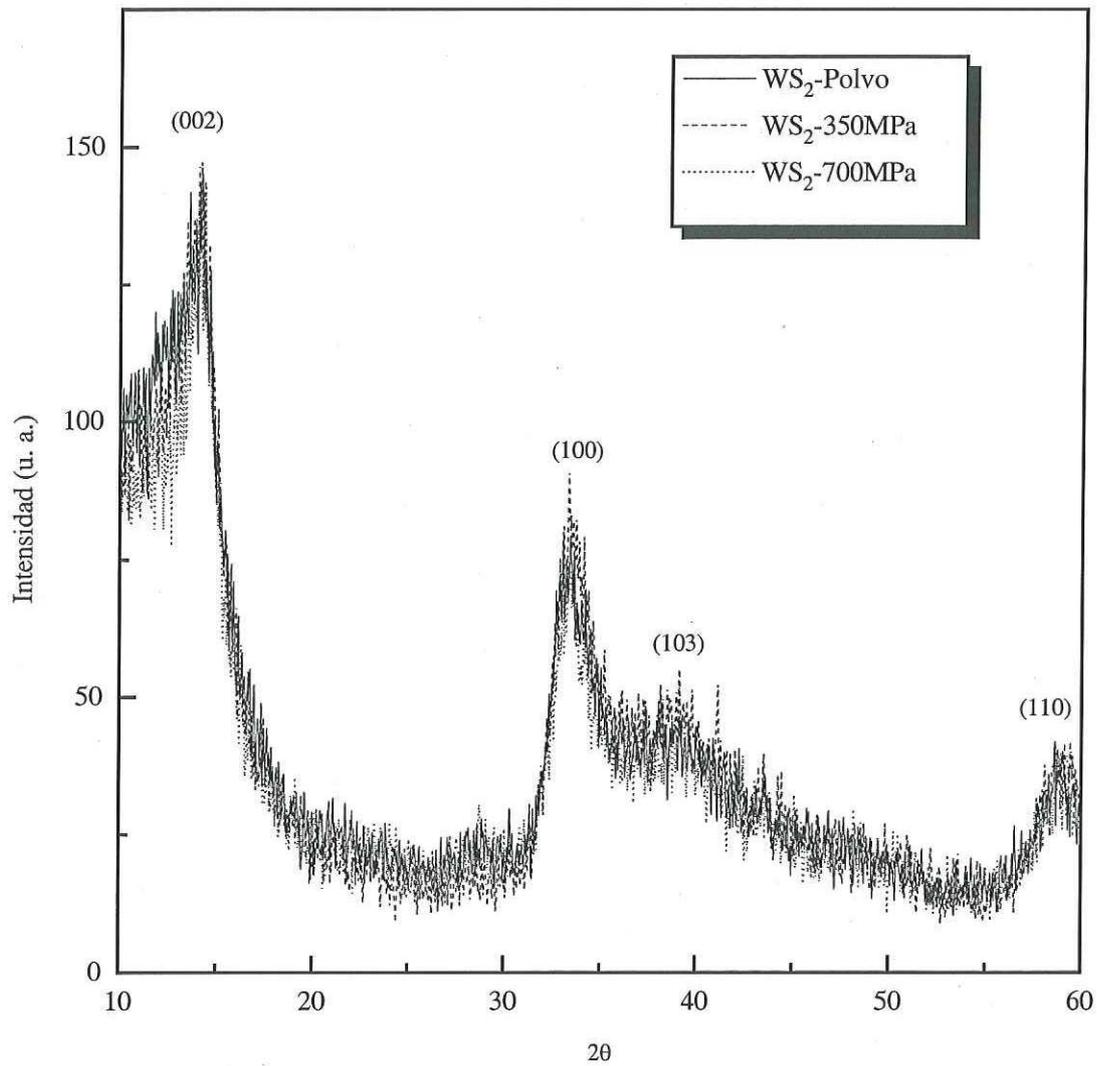


Figura 27. Difractogramas de rayos X de WS₂ a partir de TTA como función de la presión mecánica.

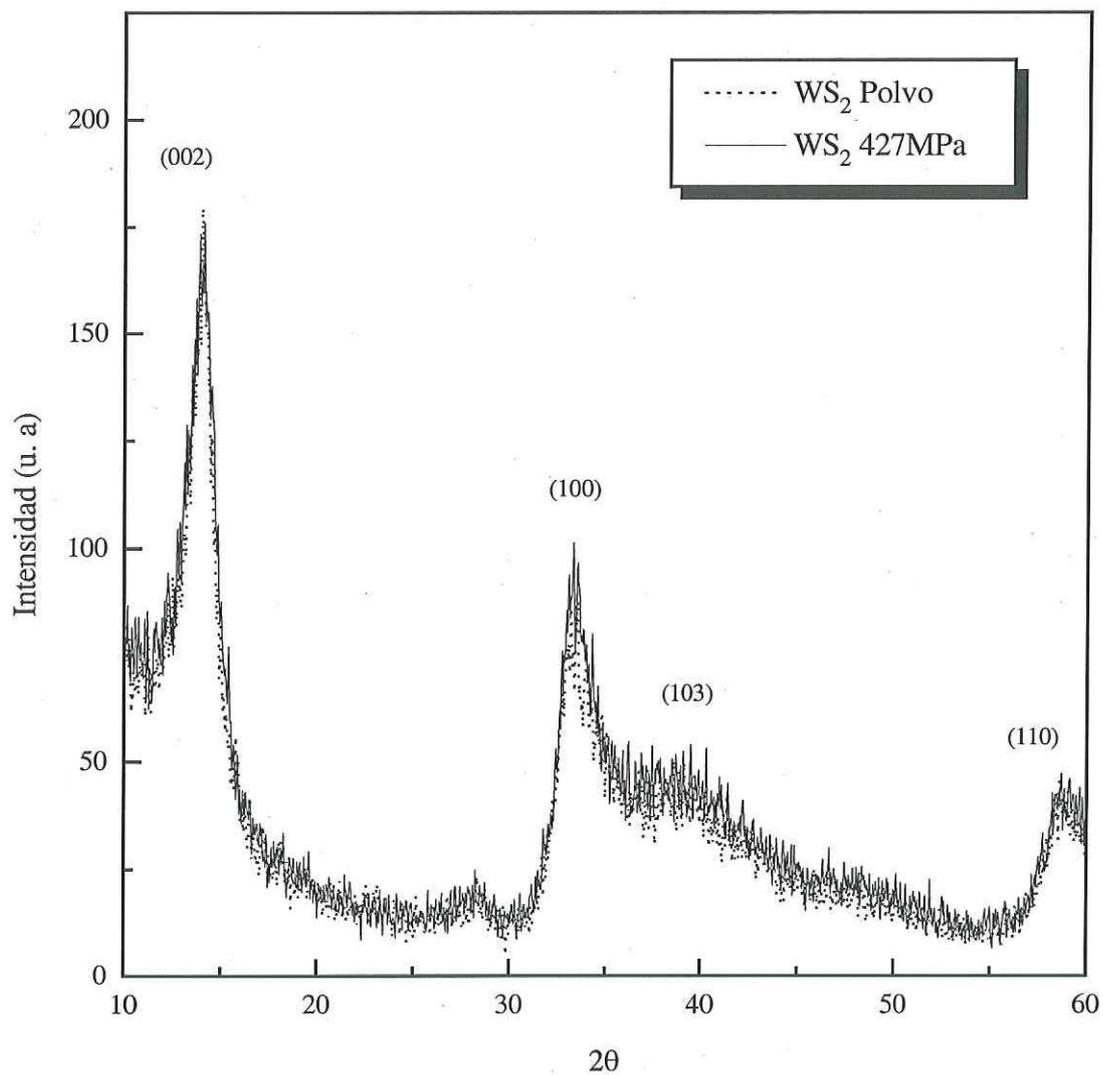


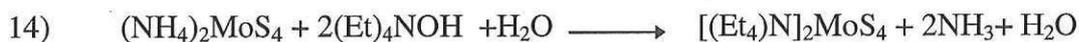
Figura 28. Difractogramas de rayos-X de WS₂ a partir de TTTMA como función de la presión mecánica

IV. DISCUSIÓN

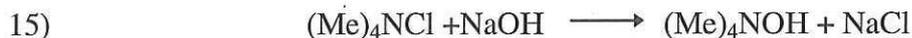
La discusión de los resultados experimentales se hace de acuerdo a cuatro etapas, la primera se refiere a la síntesis y caracterización de los precursores catalíticos, la segunda a los catalizadores de MoS₂ y WS₂ preparados a partir de TMA y TTA variando la presión mecánica, la tercera etapa involucra a los catalizadores de MoS₂ y WS₂ como función del grupo tetraalquilamonio del precursor, finalmente en la cuarta etapa se discute el mecanismo de reacción de la HDS del DBT de acuerdo al modelo "arista -borde" de Daage.

IV.1 Acerca de la síntesis y caracterización de los precursores catalíticos.

La síntesis de las tiosales de tetraalquilamonio (R₄N)₂MS₄ (M=Mo,W) fué descrita por Wolff (Wolff, 1979) usando la reacción de metatesis de (NH₄)MS₄ y R₄NCl en acetonitrilo. Posteriormente McDonald, obtuvo buenos rendimientos (70%) usando la sal de amonio (Et)₄NOH en solución acuosa, en lugar de R₄NCl. La reacción se muestra en la ecuación 14.



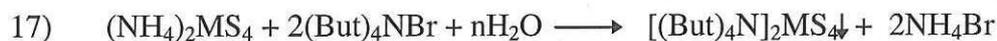
En este trabajo se describe un método mejorado para la preparación de [(Me)₄N]₂MS₄ y [(But)₄N]₂MS₄, con M=Mo y W en solución acuosa con rendimientos del 85%. Las tiosales de TMTMA y TTTMA según las ecuaciones 4 y 6, se obtienen mediante dos etapas, en la primera etapa la sal de amonio (Me)₄NCl reacciona con el NaOH con estequiometría 1:1, dando lugar al hidróxido de tetrametilamonio como se muestra en la ecuación 15.



En la segunda etapa, el hidróxido formado se adiciona a la solución de $(\text{NH}_4)_2\text{MS}_4$, con estequiometría 1:2, dando lugar a la ecuación 16.



Las tiosales de TMTBA y TTTBA de acuerdo a las ecuaciones 5 y 7, se obtienen mediante una sola etapa con estequiometría 1:2, de acuerdo a la siguiente reacción



Los análisis espectroscópicos por IR, UV y RMN dan evidencia de la formación de los precursores. En los espectros de infrarrojo que se muestran en la figura 11, se observan las bandas correspondientes a los estiramientos Mo-S y W-S, ambas bandas presentan un corrimiento a menor número de onda al aumentar el tamaño del grupo tetraalquilamonio, lo cual implica que el grupo $(\text{But})_4\text{N}$ es menos electropositivo que el grupo $(\text{Met})_4\text{N}$ y éste menos que el grupo NH_4 .

Los difractogramas de rayos X de los precursores de TMA, TMTMA, TTA y TTTMA, figuras 15,16, 18 y 19, se han identificado con las tarjetas 13-68, 31-1801, 16-213, 31-1969 del ICDD (apéndice 1). A los difractogramas de los precursores de TMTBA y TTTBA, figuras 17 y 20, no se les encontró tarjeta de identificación, sin embargo por RMN

y análisis termogravimétrico se demuestra la estructura química de estos precursores. Los patrones de XRD de las tiosales identificadas en función de la presión mecánica, muestran básicamente, un decremento de la intensidad de las reflexiones, y no en la posición de éstas, lo cual demuestra que las estructuras cristalinas aparentemente no sufren transformaciones de fase ni distorsiones de la celda unitaria. El efecto de la presión uniaxial sobre la estructura cristalina parece estar relacionado con la fragmentación de los cristales y la creación de defectos en las fronteras de las partículas, produciendo un mayor contacto entre los cristalitos como se muestra en la figura 29. De esta manera se promueve la salida de sulfuro de amonio y azufre generando material pobremente cristalino durante la activación *in situ*, al crearse un mayor número de canales.

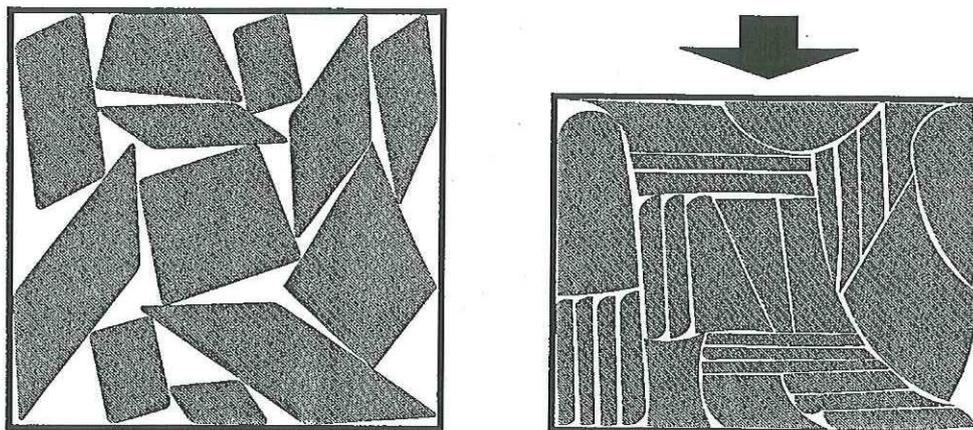


Figura 29 Representación esquemática del proceso de compactación

IV.2 Acerca de MoS₂ y WS₂ preparados *in situ* a partir de TMA y TTA

De acuerdo a Brito, la primera etapa de fragmentación para (NH₄)₂MoS₄ es ligeramente endotérmica, generando MoS₃ y la salida de gases, amoníaco y ácido sulfhídrico, en el rango de 473 a 573K (ecuación 1a). La segunda etapa es notablemente exotérmica generando MoS₂ pobremente cristalino y azufre o ácido sulfhídrico si hay hidrógeno (ecuación 1b).

El proceso de la descomposición de las tiosales de tungsteno ha recibido menos atención que el de las tiosales de molibdeno. Se ha reportado (Teh y Wie-Him, 1985) que la textura y las propiedades de los catalizadores de WS₂ obtenidos a partir de la descomposición de tiosales son muy similares a las que presenta el MoS₂. Ramanathan y Weller (Ramanathan y Weller, 1985), también mostraron que la morfología, la quimisorción y las propiedades de hidrogenación de los catalizadores de WS₂, preparados por descomposición *in situ*, son comparables a las de MoS₂. Algunas diferencias reportadas entre los catalizadores de MoS₂ y WS₂ han sido atribuidas a una alta resistencia a la sinterización y una mejor organización cristalina de WS₂, cuando estos son tratados en las mismas condiciones.

De acuerdo a la tabla II, los análisis de DTA-TGA de las muestras no presionadas son muy similares. La primera etapa (5% en peso de pérdida) en el termograma de TMA-p causada por la eliminación de agua como impureza, es debida a que el TMA es precipitado en solución acuosa. Una observación similar fue descrita por Wang (Wang *et al*, 1997) en la descomposición de TMA y la atribuye a la deshidratación del material de partida. La

compresión mecánica del TMA ayuda a la eliminación de agua y de esta forma el patrón de descomposición de TMA-350 es idéntico al reportado por Brito (Brito, *et al.* 1995). En la Tabla II, se muestra que el TMA-p inicialmente se descompone a trisulfuro de molibdeno deficiente en azufre ($\text{MoS}_{2.7}$ y finalmente a MoS_2). La compresión mecánica presenta poca influencia en la descomposición térmica de los precursores de TMA y de TTA, así como tampoco afecta la estequiometría de los catalizadores de MoS_2 y WS_2 . El sulfuro de tungsteno que proviene del TTA-p presenta una deficiencia en azufre.

En los experimentos *in situ*, la temperatura de reacción que se utilizó (623 K), corresponde al límite inferior para la segunda etapa de descomposición del trisulfuro de molibdeno o tungsteno ($\text{MS}_3 \rightarrow \text{MS}_2 + \text{S}$) por lo cual se puede esperar una fase rica en azufre MS_{2+x} . Sin embargo, según Brito (Brito, *et al.* 1995), el MoS_3 amorfo es muy sensible a la presencia de hidrógeno, provocando de esta forma la descomposición de MoS_3 a menor temperatura.

Los catalizadores *in situ* de sulfuro de molibdeno y de tungsteno a partir de TMA-p y TTA-p presentan una relación S/M más alta que el valor de referencia, esto sugiere que algo de azufre de los precursores generado en la reacción quedó adsorbido en la superficie. La relación S/M decrece para los catalizadores como función de la presión mecánica, de aquí que la relación S/M para TMA-700 y TTA-700 es menor. De acuerdo a la tabla V las variaciones de la relación S/M varían de 5.0 a 3.7 para MoS_2 y de 4.5 a 3.7 para WS_2 , indicando claramente que la presión mecánica ayuda a eliminar azufre de la superficie durante la descomposición de las tiosales, en acuerdo al modelo de la figura 29. Bensimon y

Belougne (Bensimon et al, 1991; Belougne et al, 1993) también han reportado sulfuro de molibdeno con una relación S/Mo en el volumen de entre 2.5 a 2.7.

La relación C/M medida por AES, es aproximadamente 1.6 para todos los catalizadores de MoS₂ y WS₂ *in situ* a partir de TMA y TTA, se asume que este carbon es principalmente generado por los productos de la HDS durante el curso de la reacción, ya que los precursores de TMA y TTA no contienen carbon en su estructura. No se descarta sin embargo la posibilidad de que parte de ese carbón provenga de los grupos orgánicos en los catalizadores derivados de tetraalquil tiometalatos.

Los catalizadores de MoS₂ presentan patrones de XRD con reflexiones más ensanchadas que las que presenta el WS₂ especialmente el pico correspondiente al plano (002), indicando que el apilamiento de las capas ha disminuido más para el caso del MoS₂ que para el caso del WS₂.

La presión mecánica puede generar defectos en las partículas de los precursores y después de la descomposición se incrementa el número de bordes en la superficie de los catalizadores, de esta forma, la deficiencia de azufre se puede atribuir a la variación de la altura de los apilamientos de las capas ya que según el modelo de Daage, los planos borde exponen menor cantidad de azufre que los planos basales. Este fenómeno se ve más marcado para el caso de MoS₂ que para el WS₂.

La relación S/M (Tabla V) y la actividad catalítica (Tabla VII) de MoS₂ y WS₂ para la HDS del DBT presentan un comportamiento diferente con respecto a la presión uniaxial

de los precursores. Mientras que las velocidades específicas pasan por un máximo a medida que se incrementa la presión de las muestras la relación S/M decrece. De acuerdo a los resultados experimentales, los catalizadores que contienen menos carbon y que presentan una relación S/M cercana a la estequiométrica, son los que muestran la actividad catalítica más alta. De esta manera se puede concluir que la presión mecánica óptima en ambos precursores es de 350 Mpa. Se asume que en estas condiciones de presión se obtiene un diámetro de poro en el catalizador más adecuado al tamaño molecular del reactivo (DBT).

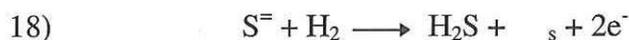
IV. 3 Acerca de MoS_2 y WS_2 preparados *in situ* a partir de diferente grupo alquilamonio.

La descomposición térmica de los precursores de tetraalquilamonio tanto de molibdeno (TMTMA, TMTBA) como los de tungsteno (TTTMA, TTTBA) en atmósfera de N_2 (Tablas III y IV), presentaron patrones de fragmentación diferentes a los mostrados por los precursores de TMA y TTA, ésto se debe a que los precursores de tetraalquilamonio, no presentaron ningún pico exotérmico durante el proceso de descomposición. Los precursores de TMTMA y TTTMA presentaron una sola etapa de descomposición que de acuerdo a los resultados, se puede interpretar como la salida del disulfuro-orgánico (ecuación 9), indicando la formación directa de los catalizadores de MoS_2 y WS_2 sin formar MoS_3 .

El sulfuro de molibdeno presenta un ligero exceso de azufre ($\text{MoS}_{2.2}$) cuando proviene de TMTMA-p y TMTMA-427, mientras que el sulfuro de tungsteno presenta un exceso de azufre ($\text{WS}_{2.4}$) cuando proviene de TTTMA-p indicando que en algunos casos la descomposición es incompleta. Por otra parte, los precursores de TMTBA y TTTBA

presentaron varias etapas de fragmentación, que de acuerdo al análisis de los resultados (Tabla IV), se pueden interpretar como la salida de varios compuestos organo-azufrados, los cuales se proponen en las ecuaciones 10-13. En las mismas condiciones, el TMTBA-p presenta la descomposición a $\text{MoS}_{3.5}$ y TMTBA-427 presenta la descomposición a $\text{MoS}_{2.4}$, mientras que el TTTBA-p y TTTBA-427 se descomponen hasta WS_2 .

Se sabe que el hidrógeno (Brito *et al*, 1996), facilita la eliminación de azufre de la superficie de estos catalizadores generando de esta forma vacancias, como se muestra en la ecuación 18.



Durante la activación *in situ* de los precursores de tetraalquilamonio en presencia de alta presión de H_2 , se espera la descomposición rápida de estos materiales hasta generar los catalizadores de MoS_2 y WS_2 produciendo vacancias en la superficie (Tabla IV).

Durante la activación *in situ* del catalizador se encuentran hidrocarburos en el medio, de tal forma que el carbón podría participar en la sustitución de azufre en la estructura del catalizador como se muestra en la ecuación 19.



Actualmente no hay estudios en la literatura sobre el papel que desempeña el carbón en la actividad catalítica, sin embargo se cree que éste podría participar en la estructura del catalizador formando carburos del metal o formando algún complejo con el catalizador en

forma de $MS_{2-x}C_y$ ($M=Mo, W$). Se sabe que los carburos de metales de transición presentan actividad catalítica en reacciones de HDS. Ledoux ha reportado (Ledoux, *et al*, 1992) que WC y MoC tienen actividades elevadas en reacciones de HDS. En este trabajo se utilizó la espectroscopía electrónica de pérdidas de energía para tratar de identificar carburos en los catalizadores, encontrándose carbón amorfo en los sulfuros de molibdeno, y partículas de grafito en los sulfuros de tungsteno. En este trabajo no se presenta el efecto que podría tener el grafito sobre los catalizadores de WS_2 ya que esto requiere de otro estudio con más atención en otro trabajo de investigación.

De acuerdo al modelo de Daage y Chianelli, la alta actividad que presentan los catalizadores de MoS_2 y WS_2 , se debe a que exponen gran cantidad de sitios borde sobre la superficie de las partículas las cuales son los sitios responsables de la HDS.

La compresión uniaxial sobre los precursores de molibdeno, genera un incremento en el área superficial de los catalizadores de MoS_2 de aproximadamente un 10%. Al sustituir el grupo amonio, el área superficial se ve incrementada significativamente ($TMTBA > TMTMA > TMA$) en un factor de 2 y 3 para TMTMA y TMTBA, indicando con esto, que el tamaño del grupo R_4N^+ juega un papel importante en la textura de los catalizadores de MoS_2 . Esto además provoca un mayor desorden en la estructura y por lo tanto un mayor número de vacancias y sitios activos en la superficie, los cuales son responsables de la actividad catalítica (Tabla VII). La actividad de los catalizadores de MoS_2 disminuye en función de la compresión uniaxial de los precursores de TMTMA y TMTBA lo cual se puede atribuir a una reducción del tamaño de poro en la superficie del

catalizador, de tal forma que se impide la entrada del reactivo en los poros y la adsorción no se lleva a cabo.

La presión uniaxial sobre los precursores de tungsteno, generan un incremento en el área superficial de los catalizadores de WS_2 , esto se debe a que la presión sobre los catalizadores promueven la eliminación de material de las tiosales produciendo de esta forma material más poroso durante la activación *in situ* del catalizador. El área superficial de los catalizadores de WS_2 en función del tamaño del grupo amonio (Tabla VI) no mostró un incremento importante ($TTM \approx TTTBA > TTTMA$), la explicación de esto es que el WS_2 tiende a presentar una estructura más ordenada, de tal forma que el apilamiento de las capas es más estable que la que presenta el MoS_2 . Por otra parte, la actividad catalítica. del WS_2 se incrementa notablemente (Tabla VII) al cambiar de TTA-p a TTTBA-p debido a la gran cantidad de sitios activos generados en los bordes sin perder el apilamiento de las capas. Así mismo, el catalizador de WS_2 que proviene de TMTBA-p es el que presenta la mayor actividad catalítica lo cual podría estar relacionado con la formación de especies como $WS_{2-x}C_y$ de tal forma que el carbón participa en la sustitución de azufre y de esta forma presenta un mejor efecto catalítico.

IV.3 Acerca del mecanismo de reacción de la HDS del DBT catalizada con MoS_2

La reacción de HDS del DBT en un ambiente catalítico con hidrógeno, se puede explicar mediante el siguiente mecanismo de reacción de acuerdo al modelo “arista-borde” de Daage.

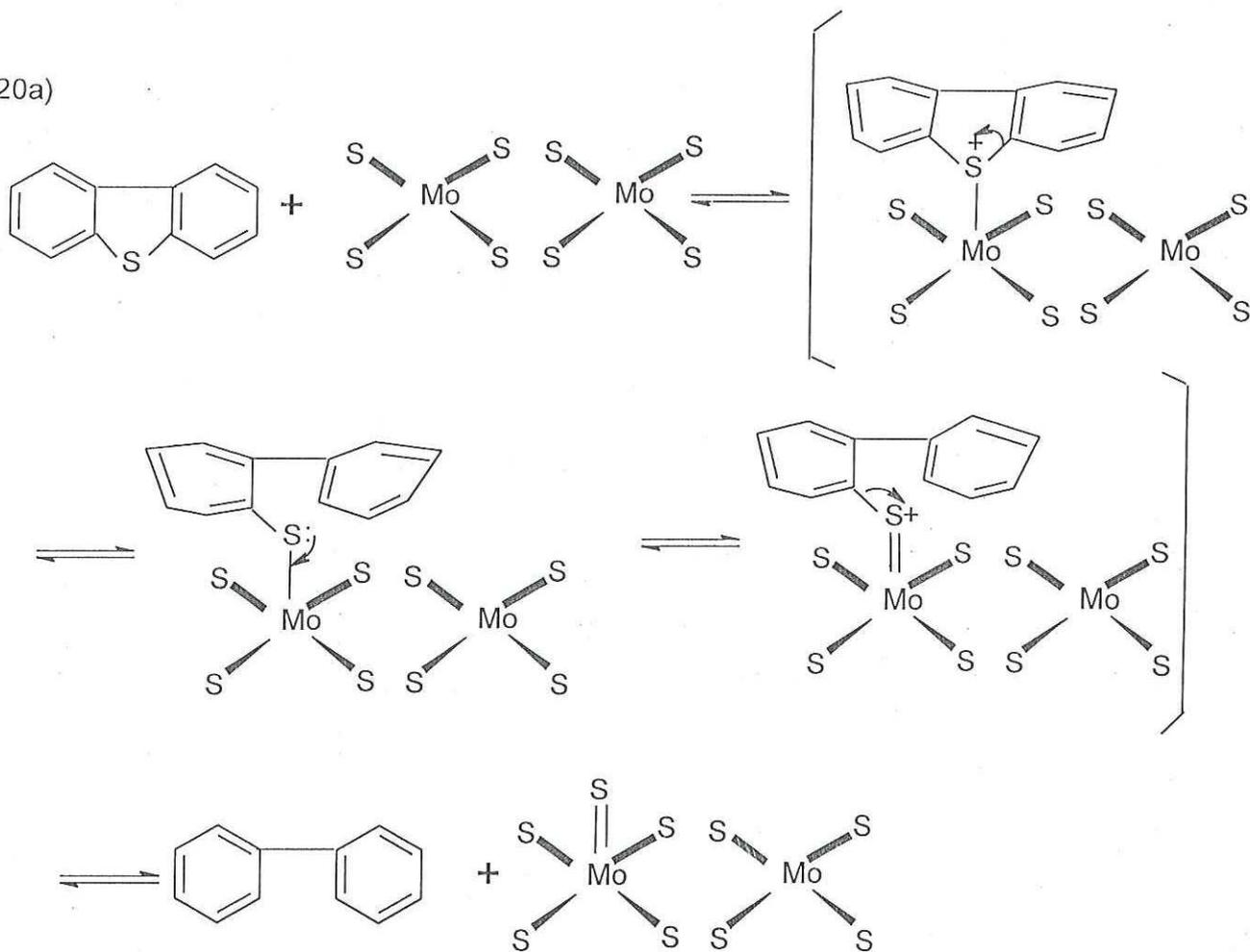
En la ecuación 20 se muestra la desulfuración del DBT en una “arista” del MoS_2 mediante dos etapas, a) la adsorción de azufre del DBT sobre Mo^{IV} en coordinación η^1 para generar así al BF; en esta etapa, el Mo^{IV} se oxida a Mo^{VI} , b) el hidrógeno del medio, reacciona con el azufre adsorbido para generar H_2S y regenerar el Mo^{IV} del catalizador.

En la ecuación 21 se muestra la desulfuración en un sitio borde del catalizador, en este mecanismo se proponen dos etapas, a) el H_2 del medio reacciona con el azufre del catalizador y genera vacancias sobre los sitios “borde” del cristal, b) adsorción del azufre del DBT en coordinación η^1 sobre el sitio activo del catalizador y desorción del BF.

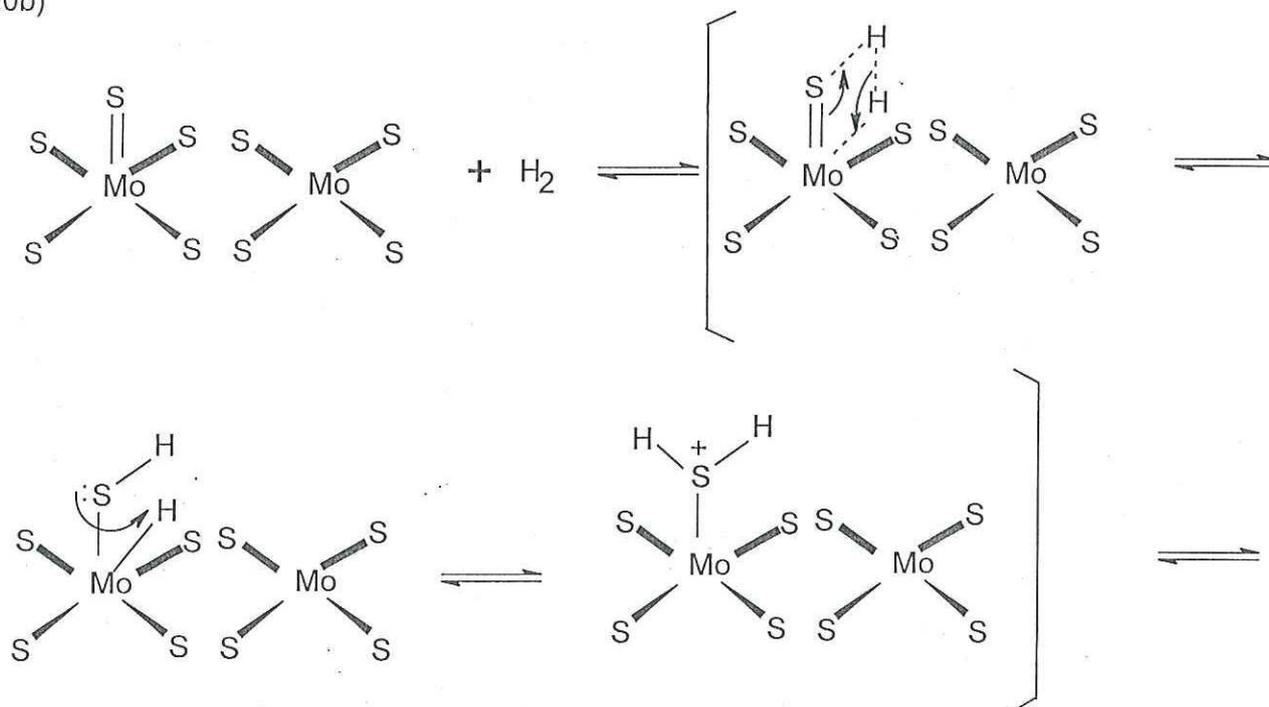
Debido al efecto estérico que ofrecen los anillos bencénicos sobre los bordes del catalizador, la hidrogenación del DBT se lleva a cabo preferencialmente en los sitios “arista” del cristal en coordinación η^6 entre el azufre y el molibdeno.

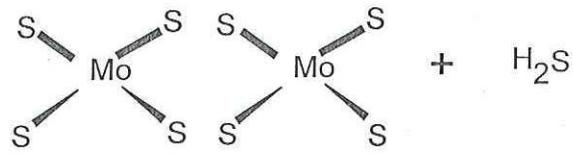
En la ecuación 22 se muestra el mecanismo de la hidrogenación sobre el sitio “arista” del catalizador pobre en azufre mediante tres etapas, a) adsorción del DBT en coordinación η^6 con el molibdeno, b) reacción del H_2 con el anillo bencénico y reordenamiento electrónico, c) reacción intramolecular de H_2 y desorción de H_4DBT .

20a)

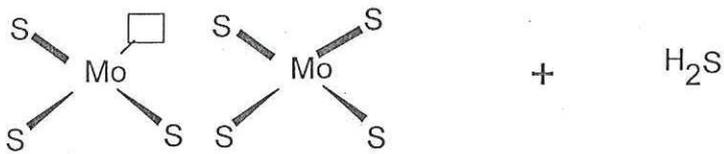
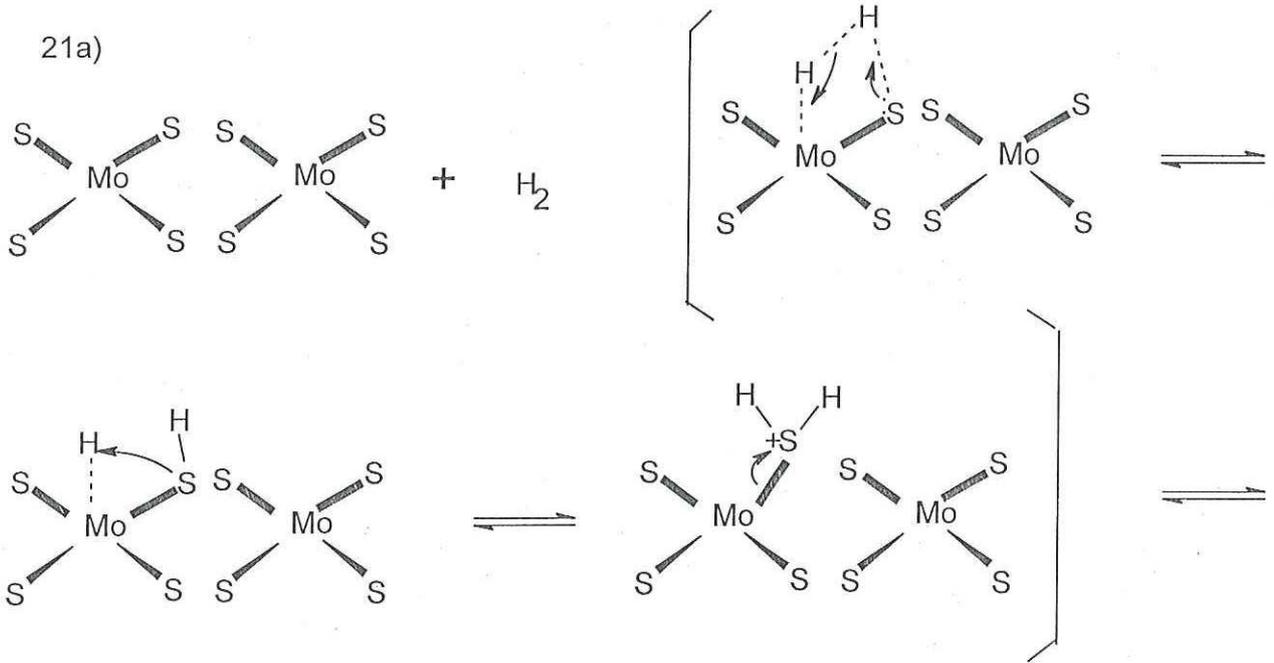


20b)

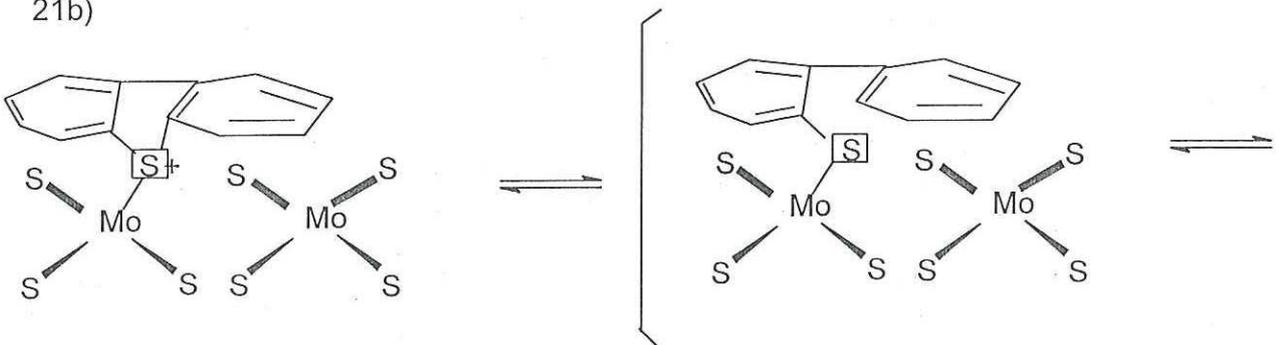


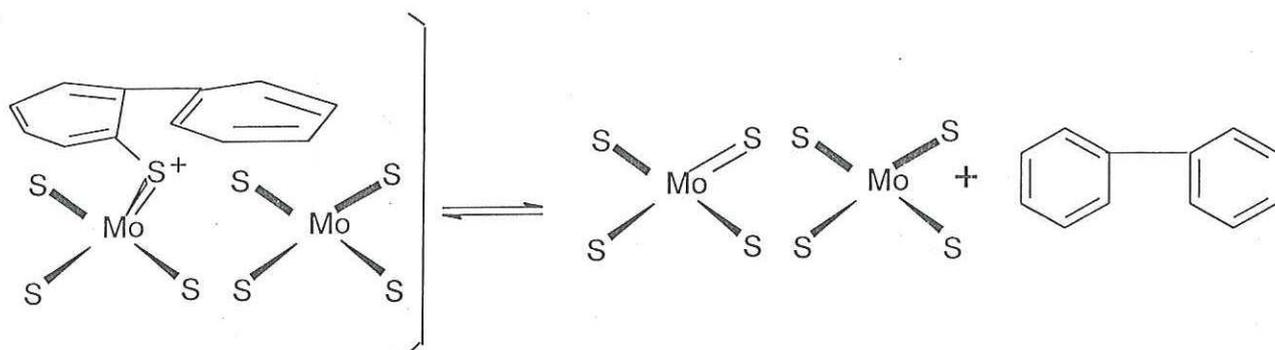


21a)

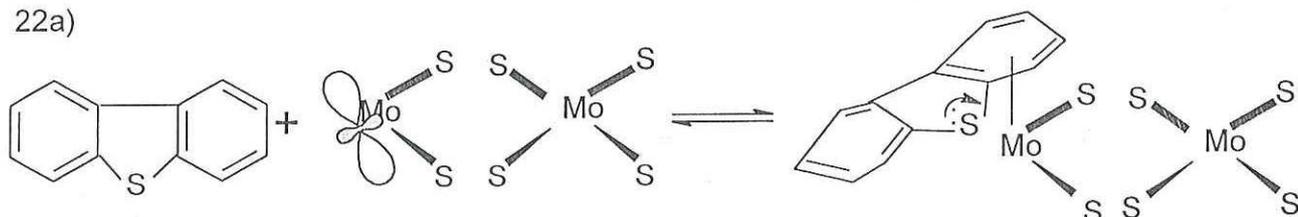


21b)

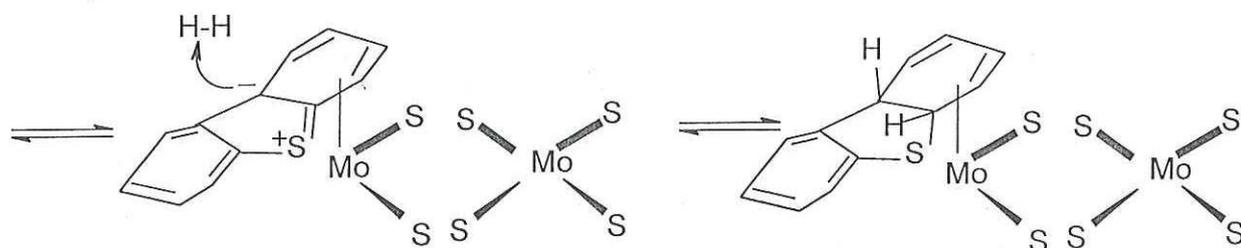




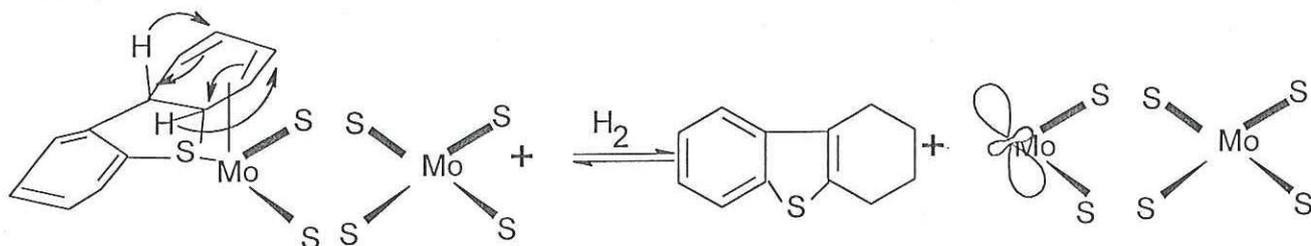
22a)



22b)



22c)



V. CONCLUSIONES

- 1) En este trabajo- se demuestra que los tiometalatos de tetraalquilamonio $(R_4N)_2MS_4$ ($R=Mo,W$) se pueden sintetizar en solución acuosa con mejores rendimientos que los reportados por otros métodos, mediante una reacción entre tiometalatos de amonio (TMA y TTA) con halogenuros de tetraalquilamonio.
- 2) La presión mecánica aplicada sobre los precursores catalíticos, provoca fracturas en las partículas del material, éstas a su vez producen defectos en los cristales y promueven la descomposición de las tiosales para generar los catalizadores de MoS_2 y WS_2 .
- 3) Los catalizadores generados *in situ*, presentan una relación atómica S/M en la superficie de 2.7 a 5 y una relación C/M entre 0.4 y 2.0 ($M=Mo,W$). El carbón superficial se genera durante la reacción de HDS y se sugiere que probablemente esté relacionado con los sitios activos promoviendo la actividad catalítica.
- 4) La actividad catalítica y el área superficial aumentan por efecto del tamaño del grupo tetraalquilamonio para el caso de las tiosales de molibdeno en forma de polvo (TMTBA>TMTMA>TMA).
- 5) La modificación de las tiosales precursoras como función de la presión mecánica afecta las propiedades de los catalizadores preparados *in situ*, en las siguientes formas:
 - a) Todas las muestras presentan un incremento en el área superficial.
 - b) La actividad catalítica disminuye, con excepción de los catalizadores TMA y TTA sometidos a una presión uniaxial de 350MPa.

- c) Los catalizadores preparados a partir de TMA y TTA presentan un máximo en la actividad catalítica a 350MPa. Los catalizadores de MoS₂ y WS₂ preparados *in situ*, presentan estructuras pobremente cristalinas con gran cantidad de sitios activos en los bordes.
- 7) Los catalizadores de WS₂ presentan un mayor apilamiento de las capas que los de MoS₂.
- 8) El catalizador de WS₂ preparado a partir de TTTBA-p presenta una mejor actividad comparado con los que provienen de TTA y TTTMA, tanto en forma de polvo como presionado, esto se sugiere que es debido a que presenta una mayor fuerza catalítica en los sitios activos.

LITERATURA CITADA

- Alonso, G., M., Del Valle, J. Cruz y S. Fuentes. 1996. Study of MoS₂ Catalyst Prepared *in situ* for Hydrodesulfurization Reactions. American Institute of Physics conference Proceedings 378:552-555.
- Alonso, G., G. Aguirre, I.A. Rivero, J. Cruz y S. Fuentes. 1998. Synthesis and Characterization of tetraalkylammonium thiomolybdates and thiotungstates in aqueous solution. *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 274/1 pp. 108-110.
- Alonso, G., M., Del Valle, J. Cruz V. Petranovskii, A. Licea-Claverie y S. Fuentes. 1998. Preparation of MoS₂ catalysts by *in situ* decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates. *Catalysis Today*, 1286:1-6.
- Alonso, G., M., Del Valle, J. Cruz V. Petranovskii, A. Licea-Claverie y S. Fuentes. 1998. Preparation of MoS₂ Catalysts by *in situ* decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates. *Catalysis Letters* (por publicarse).
- Bensimon Y. P. Belougne, B. Deroide, J. Giuntini y J. Zanchetta. 1991. *Chem. Solid*, 52: 471.
- Bolougne, P. Y. Bensimon, B. Deroide, J. Giuntini y J. Zanchetta. 1993. *Phil. Mag. B. Phys. Of cond Matter Struct., Electronic, Optical and Magnetic Prop.*, 67: 215.
- Bohringer, W. y H. Schulz. 1991. Comparative evaluation of elemental reactions in HDS, HDO and HDN reaction networks of model compound. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100 (11-12): 831-840.
- Bonomi, F., S. Iametti, D.M. Kurtz, Jr. 1992. Acceleration by Fe(ii) of thiomolybdate formation from aqueous molybdate and sulfide. A simplified synthesis of [Fe(MoS₄)₂]⁺³ *Inorganica Chimica Acta* 193, p. 125-128.
- Brito, J.L., Marcelo Ilija, Petra Hernández. 1995. Thermal and reductive decomposition of ammonium thiomolybdates. *Thermochimica acta*, 256 p. 325-338
- Cramer, S.P., K.O. Hodgson, W.O. Gillum and L.E. Mortenson 1978; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 339
- Chianelli, R.R.. 1984. Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysis, *Catal. Rev. Eng.* 26(3&4)361-396.

- Chianelli, R.R. 1979. Molybdenum Disulfide in the poorly Crystalline "Rag" Structure, *Science* 203, p. 1105-1107.
- Chianelli, R.R. 1985. Amorphous and Poorly Crystalline Transition Metal Chalcogenides, *International Reviews in Phys. Chem.* 2, p.127-165.
- Chianelli, R.R., M. Daage y M.J. Ledoux, 1994. Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials. *Adv. Catal.* 40:177-232.
- Candia, R. et al. 1982. The origin of Catalytic Synergy in Unsupported Co-Mo HDS. *J. of Catal.* 77, 567-566.
- Candia, R., B.J. Clausen y H. Topsøe 1981. On the Role of Promoter Atoms in Unsupported Hydrodesulfurization Catalysts: Influence of Preparation Methods. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90(12) p.1225
- Daage, M. y H.H. Murray. 1993. Coordination of DBT on MoS₂: A Molecular Mechanics study. Preprints of the Symposium on the Mechanism of HDS/HDN Reactions, Division of Petroleum Chemistry, 206th National Meeting, American Chemical Society, Chicago, August 22-27, 1993. 38(3): 660-664.
- Daage, M., R.R. Chianelli y F. Ruppert. 1993. Structure-Function Relation in Layered Transition Metal sulfide Catalysts. En: Guzzi et al (eds) *Proceedings of 10th Int. Congress on Catalysis*, 19-24, July, 1992, Budapest, Hungary. Elsevier Science Publisher p. 571-580.
- Fleischauer, P. D. , J. R. Lince, P.A. Bertrand y R. Bauer. 1989. Electronic Structure and Lubrication Properties of MoS₂: A. Qualitative Molecular Orbital Approach. *Langmuir.* 5: 1009-1015.
- Fuentes S. G. Diaz, F. Pedraza, H. Rojas y N. Rosas. 1988. The influence of a New preparation Method on the catalytic prepared of CoMo and NiMo sulfides, *J.Catal.* 113: 535-539.
- Furimsky, E. y C. H. Amberg. *Canad.* 1975. Properties and Surface Area of MoS₂ *J. Chem.* 53, 3567
- Fréty, R. M. Breyse, M. Lacroix y M. Vrinat. 1984. Unsupported MoS₂ and WS₂ model catalysts: Influence of Textural properties on Hydrodesulfurization and Hydrogenation Activities. *Bull. Soc. Chem. Belg.* 94, 663.
- Grange, P. 1980. Catalytic Hydrodesulfurization. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 21(1)135-181

- Halbert, T.R., S.A. Cohen, E.I. Stiefel, 1985, *Organometallics*, 4, 1689.
- Hagenbach, G., Courty P, Delmon B, (1971) *J.Catal.* 23, 295.
- Harris, S., and R.R. Chianelli; 1984. *Catalysis by Transition Metal Sulfides: The Relation between Calculated Electronic Trends and HDS Activity* *J. Catal.* 86, 400-412.
- Kalthod, D.G. and S.W. Weller, 1985 *Studies of Molybdenum Sulfide Catalysts: Effects of Pretreatment on Sintering, Stoichiometry, and Oxygen Chemisorption.* *J. Catal* 95:455-464.
- Kruss, G. 1884. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 225:29. Citado en Brauer. 1965. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Vol. 2. Academic Press. New York. p. 1416.
- Lacroix, M. N. Boutarfa, C. Guillard, M.Vrinat, M. Breysse. 1989, *Hydrogenating Properties of Unsupported Transition Metal sulphides.* *Journal of Catalysis* 120, 473-477.
- Ledoux, M.J., Pham Huu C., Guille J. y H. Dunlop (1992), *Compared Activities of Platinum and High Specific Surface Area Mo₂C and Catalysts for Reforming Reactions.* *J. Catal.* 134: 383.
- Liang, K.S., R.R. Chianelli, F.Z.Chien and S.C. Moss, 1986., *Structure of Poorly Crystalline MoS₂. A modeling Study.* *Journal of Non-Crystalline Solids* 79: 251-273.
- Liang, K.S., J. Bernholc. W-H Pan, G.J. Hughes and E.I. Stiefel. (1987) *Electronic Structures of Cluster Compounds of [MoS₄]²⁻, [MoS₉]²⁻ and Ni[(MoS₄)₂]²⁻ by XPS Studies* *Inorganic Chemistry*, Vol. 26 No. 9 p. 1422-1425.
- Miremadi, B. K. , T. Cowan y S. R. Morrison, 1991. *New Structures from exfoliated MoS₂,* *J. Appl. Phys.* 69(9): 6373-6379.
- Muller, A., W. Hellman, J. Schneider, U. Schinanski, U. Demmer, A. Trautwein and U. Bender (1982) *Some New Aspects of the coordination Chemistry of Thiometallate Ligands.* *Inorganica Chimica Acta*, 65 p. L41-L42
- Muller, A., R. Jostes, V. Flemming and R. Potthast (1980) *Delocalized Molecular Orbitals in the trimetallic Thioheteroanion [S₂WS₂CoS₂SW₂]²⁻: Spectroscopic and Cyclic Itammetric Results.* *Inorganica Chimica Acta*, 44 p. L33-L35.

- Muller, A., E. Diemann and Hans-Hennings, Heinsen. 1971. Übergangsmetallchalkogenverbindungen Thio-Anionen als zweizahnige Liganden in Übergangsmetall-komplexen: Darstellung und Eigenschaften von Tetrathiovolframato-Verbindungen von Ni(II), Co(II) and Zn(II). *Chemische Berichte* 104, p. 975-980.
- Muller A. and E. Diemann 1971, The Bis(tetrathiotungstato)nickelate(II), Ion, a novel Complex with the WS_4^{2-} Ion as a Ligand. *Chemical Communications* p.65.
- McDonald, J.W., G.D. Friesen, L.D. Rosenhein and W.E. Newton; 1983. Syntheses and Characterization of Ammonium and Tetraalkylammonium Thiomolybdates and Thiotungstates. *Inorganica Chimica Acta*. 72, p. 205-210.
- Prins R., V.H. J De Beer and G.A. Somorjai., 1989. Structure and Function of the Catalyst and Promoter in Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 31 (1 & 2) 1-41.
- Pecoraro, T.A., Russell, R. Chianelli, (1985). U.S. Patent 4,528, 089.
- Ramanathan K. y S.W. Weller. 1985. Characterization pf Tungsten Sulfide Catalyst. *J. Catal.* 95: 249-259.
- Roxlo, C. B., M. Daage, A. F. Ruppert y R.R. Chianelli. 1986. Optical Absortion and Catalytic Activity of Molybdenum sulfide Edge Surfaces. *J. Catal* 100: 176-184.
- Stiefel E.I. Molybdenum and Molybdenum-containig Enzymes, Pergamon, New York and Oxford 1980, p. 41.
- Stiefel, E.I., and R.R. Chianelli. 1983. In Nitrogen Fixation; A. Muller, W.E. Newton, Eds., Plenum New York .
- Teh, C. Hoo, Wie-Hin Pan. 1985. U.S. Patent, 4,514,517.
- Topsoe, H., B.S. Clausen, Nan-Yu Topsoe, and J. H. Jacobsen, 1993; Experimental and Theoretical Studies of Periodic Trends and Promotional Behaviors of Hydrotreating Catalysts. Symposium on the Mechanism of HDS/HDN Reaction. Presented before the Division of Petroleum Chemistry, Inc. 206th National Meeting, American Chemical Society. Chicago, IL, August, 22-27.
- Voorhoeve, R. J. H. 1971. Electron Spin Resonance Study of Active Centers in Nickel-Tungsten Sulfide Hydrogenation Catalysts, *J. of Catal.* 23: 236-242.
- Wang, H.W., Pskeldon, G. E. Thompson, G.C. Wood 1996. Synthesis of molybdenum disulphide by acidification of ammonium tetrathiomolybdate solutions, *J. Mat. Sci. Lett.* V.15, Iss 6, pp. 494-496.

- Wang, H.W., Pskeldon, G. E. Thompson, G.C. Wood. 1997. Synthesis and characterization of molybdenum disulphide formed from ammonium tetrathiomolybdate. *J. Mat. Sci.* 32: 497-502.
- Weisser , O. y S. Landa. 1973. *Sulfide Catalysts: Their Properties and Aplications.* Pergamon Press, Oxford, 470 pp
- Wolff, T.E., J.M. Berg, K.O. Hodgson, R.B. Frankel and R.H. Holm. (1979) Synthetic Approaches to the Molybdenum Site in Nitrogenase. Preparation and Structural Properties of the Molybdenum-Iron-Sulfur "Double cubane" Cluster complexes $[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SC}_2\text{H}_5)_9]^{3-}$ and $[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SC}_2\text{H}_5)_8]^{3-}$ *Journal of the American Chemical Society* 101:15 p.4140-4150.
- Zdrazil, M. 1988. Recent Advances in Catalysis Over Sulfides. *Catalysis Today.* 3(4): 269-365.

APENDICE

Tablas de datos de difracción de rayos X en polvos, registradas por el International Centre for Diffraction Data (Swarthmore, Pennsylvania)

(NH ₄) ₂ MoS ₄				2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Ammonium Molybdenum Sulfide				14.485*	50	0	0	2	40.170*	50	1	1	5
				14.581*	50	0	1	1	40.358*	50	1	2	4
				17.204*	100	1	0	2	40.471*	50	4	0	2
				17.374*	100	1	1	1	40.471*	50	1	3	1
				18.685*	80	2	0	0	40.874*	30	3	0	4
Rad.: λ: Filter: d-sp: Guinier				23.681*	50	2	0	2	43.604*	10	2	1	5
Cut off: Int.: Estimation I/Icor.:				25.281*	80	0	1	3	44.415*	10	0	0	6
Ref: Belougne, P., Zanchella, Rev. Chim. Miner., 16, 565 (1979)				25.576*	80	0	2	0	44.855*	10	0	3	3
				28.181*	10	1	2	1	45.862*	50	4	1	3
				28.880*	100	3	0	1	45.862*	50	4	2	0
				29.179*	100	0	2	2	48.567*	30	2	0	6
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pnma (62)				30.677*	10	1	0	4	48.650*	30	3	1	5
a: 9.576 b: 6.991 c: 12.217 A: 1.3698 C: 1.7475				31.577*	80	2	1	3	48.761*	30	3	2	4
α: β: γ: Z: mp:				31.669*	80	3	1	1	48.901*	30	3	3	1
Ref: Ibid.				31.669*	80	2	2	0	49.268*	30	2	2	5
				32.569*	50	2	2	1	49.960*	30	5	1	1
				35.065*	50	2	2	2	51.909*	10	0	2	6
				35.065*	50	1	2	3					
Dx: Dm: SS/FOM: F ₃₀ -9(.050, 69)				35.714*	30	3	0	3					
				37.571*	30	4	0	0					
				38.268*	10	[4	0	1]					
Calculated value for reflection 4.745 is 4.788. C.D. Cell:				38.870*	10	2	2	3					
a=9.576, b=12.217, c=6.991, a/b=0.7838, c/b=0.5722,				39.063*	30	0	1	5					
S.G.=Pnam(62). PSC: ol?. Mwt: 260.26. Volume[CD]: 817.88.				39.169*	10	0	2	4					

(NH₄)₂WS₄

Ammonium Tungsten Sulfide

	2 θ	Int	h	k	l
	14.320*	100	0	2	0
	14.509*	60	0	1	1
	17.037*	100	1	2	0
	17.170*	100	1	1	1
	18.430*	100	2	0	0
	23.453*	60	2	1	1
	25.063*	80	0	3	1
	25.354*	60	0	0	2
	26.749*	60	1	3	1
	27.946*	20	1	1	2
	28.966*	100	0	4	0
	29.257*	30	0	2	2
	30.378*	60	1	4	0
	30.484*	30	3	0	1
	31.361*	60	3	2	0
	31.474*	80	2	0	2
	32.411*	30	2	1	2
	34.466*	20	2	4	0
	34.742*	30	2	2	2
	35.451*	20	3	3	0

Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: Ni Beta.M d-sp:

Cut off: Int.: Estimation I/cor.:

Ref: Mooney, Hoffman, Can. J. Chem., 41, 2237 (1963)

Sys.: Orthorhombic

S.G.:

a: 9.645 b: 12.338 c: 7.020 A: 0.7817 C: 0.5690

 α : β : γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

a: 2.768 Dm: 2.710 SS/FOM: $I_{20}^0=17(.026, 46)$

Cell parameters generated by least squares refinement.
 Reference reports S.G.=Pnma (pattern contains reflections with
 forbidden indices). Reference reports: a=9.623, b=12.40, c=7.055.
 JWL: 348.17. Volume[CD]: 835.38.

C8H24MoN2S4

Molybdenum sulfide tetramethyl ammonium

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
11.498*	50	0	1	1	30.157*	5	2	3	2
13.445*	100	1	2	0	30.441*	5	0	5	1
14.159*	50	2	0	0	30.840*	5	4	1	1
15.264*	5	2	1	0	31.339*	10	1	5	1
16.745*	10	1	2	1					
17.305*	10	2	0	1					
18.277*	70	2	1	1					
19.846*	70	0	3	1					
20.027*	70	0	0	2					
22.094*	30	3	1	0					
22.279*	30	2	3	0					
22.818*	50	0	4	0					
23.058*	50	0	2	2					
24.278*	70	3	1	1					
25.259*	30	2	1	2					
26.040*	30	1	4	1					
27.022*	10	2	4	0					
27.165*	30	2	2	2					
27.463*	10	3	3	0					
28.540*	5	4	0	0					
28.822*	5	2	4	1					
29.159*	5	4	1	0					

Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: Ni Beta.M d-sp: Debye-Scherrer

Cul. off: Int.: Estimation I/Cor.:

Ref: Serezhkin, V., Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 22, 845 (1977)

Sys.: Orthorhombic

S.G.: Pnam (62)

a: 12.50 b: 15.53 c: 8.86 A: 0.8049 C: 0.5705

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 1.438 Dm: 1.440 SS/FOM: F_{2θ}=29(.0185, 49)

Color: Violet-red

SC: oP156. Mwt: 372.47. Volume[CD]: 1719.95.

C8H24N2S4W

2θ Int. h k l

Tungsten sulfide tetramethylammonium

11.468*	30	0	1	1
13.466*	100	1	1	1
14.159*	30	2	0	0
15.237*	5	2	1	0
16.809*	10	1	2	1
17.374*	10	2	0	1
18.315*	50	2	2	0
19.801*	50	0	0	2
20.027*	50	0	3	1
22.206*	20	3	1	0
22.842*	10	0	2	2
23.082*	10	0	4	0
24.319*	30	3	2	0
25.281*	5	2	1	2
25.963*	5	1	4	1
27.005*	10	2	2	2
27.198*	10	2	4	0
28.662*	5	4	0	0
30.095*	5	2	3	2
30.861*	5	4	1	1
31.237*	10	1	1	3

Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: Mono. d-sp: Guinier

Cut. off: InL: Estimation I/Incor.:

Ref: Serezhkin, V., Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 22, 845 (1977)

Sys.: Orthorhombic

S.G.: Pnam (62)

a: 12.48 b: 15.37 c: 8.94 A: 0.8120 C: 0.5817

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 1.783 Dm: SS/POM: F₂₁=7(.068, 47)

Color: Violet-red

PSC: oP156. Mwt: 460.38. Volume[CD]: 1714.85.

