

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

Folio No.009/10
Tijuana, Baja California
Octubre08 /10

C. SALAZAR VAZQUEZ LILIAN SHADAI
Pasante de Químico Farmacobiólogo
Presente

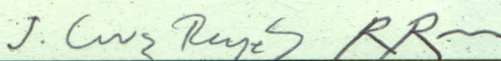
El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

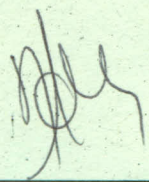
es propuesto por los: DR. JUAN CRUZ REYES & DR. RAUL ROMERO RIVERA

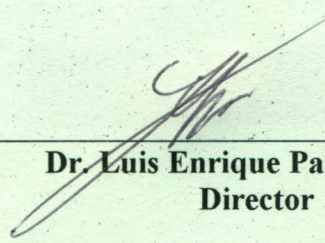
quién será responsable de la calidad de trabajo que usted presenta, referido al tema:
“Síntesis y difracción de rayos X en catalizadores de sulfuro de tungsteno obtenidos de precursores de tiotungstatos de amonio y de tetraalquilamonio”

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

- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- ANTECEDENTES
- III.- HIPÓTESIS
- IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL
- V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- VI.- CONCLUSIONES
- VII.- BIBLIOGRAFÍA
- VIII.- ANEXOS


Dr. Juan Cruz Reyes & Raúl Romero Rivera
Asesores


Q. Noemi Hernández Hernández
Sub- Director


Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA



SÍNTESIS Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN CATALIZADORES DE
SULFURO DE TUNGSTENO OBTENIDOS DE PRECURSORES DE
TIOUNGSTATOS DE AMONIO Y DE TETRAALQUILAMONIO

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE QUÍMICA FARMACOBIOLOGA

PRESENTA:

LILIAN SHADAI SALAZAR VÁZQUEZ

DIRECTORES DE TESIS:

DR. JUAN CRUZ REYES

DR. RAÚL ROMERO RIVERA

TIJUANA, B.C

OCTUBRE 2010

Todo tiene su tiempo, y todo lo que se
quiere debajo del cielo tiene su hora.

Eclesiastés 3:1

ÍNDICE

Agradecimientos-----	iii
Reconocimientos-----	iv
Lista de Abreviaturas-----	v
Lista de Figuras-----	vi
Lista de Tablas-----	viii
Resumen-----	ix
I. Introducción-----	1
1.1 El petróleo-----	1
1.2 Composición del petróleo-----	2
1.3 Catalizadores-----	4
1.4 Hidrotratamientos-----	5
II. Antecedentes-----	7
2.1 Los sulfuros de los metales de transición-----	7
2.2 Síntesis y caracterización de tiomolibdatos y tiotungstatos de tetraalquilamonio-----	8
2.3 Influencia del carbón en las propiedades catalíticas-----	9
2.4 La estructura de los sólidos-----	11
2.5 Morfología cristalina-----	12
2.6 Difracción de rayos X-----	13
2.7 Redes de Bravais-----	16
2.8 Índices de Miller-----	18
2.9 Ley de Bragg-----	20
III. Hipótesis-----	21
3.1 Objetivo general-----	21
3.2 Objetivos específicos-----	21
IV. Desarrollo experimental-----	22
4.1 Reactivos-----	22
4.2 Síntesis de los compuestos-----	23

4.3 Síntesis de precursores-----	24
4.3.1 Síntesis del precursor tetratíotungstato de amonio-----	24
4.3.2 Síntesis y tratamiento del precursor tetratíotungstato de cetiltrimetilamonio (TTCTMA*)-----	28
4.4 Síntesis de catalizadores-----	36
4.4.1 Descomposición del precursor TTTA en N ₂ y H ₂ S/H ₂ -----	36
4.4.2 Descomposición del precursor TTCTMA* en N ₂ y H ₂ S/H ₂ -----	38
V. Resultados y discusión-----	39
5.1 Resultados de la descomposición de las muestras-----	39
5.2 Tablas de mediciones, cálculos y difractogramas-----	44
VI. Conclusiones-----	52
VII. Bibliografía-----	53
7.1 Libros-----	53
7.2 Internet-----	54
7.3 Artículos científicos-----	55
VIII. Anexos-----	58
8.1 Anexo A Reactivos-----	58
8.2 Anexo B Equipo-----	60
8.3 Anexo C Tarjeta 00-008-0237 del WS2-2H ICDD-----	61

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la vida y ser la razón de lograr mis sueños.

A mi familia, por todo su apoyo, gracias Mami por todo el amor y el tiempo que haz dedicado en mi, gracias Yamel por todo lo que me enseñas, por compartir lo mejor de la universidad conmigo.

Al Dr. Juan Cruz Reyes por darme la oportunidad y la confianza de realizar este proyecto, gracias Maestro por todo lo que me ha enseñado.

Al Dr. Raúl Romero Rivera por su entusiasmo, y apoyo durante todo este trabajo.

Al Dr. José Mario Del Valle Granados por sus valiosos consejos, y por darme ánimos para alcanzar esta meta.

RECONOCIMIENTOS

Al Dr. Gabriel Alonso Núñez, por sus valiosas sugerencias y apoyo en esta investigación.

A la M. en C. Eloisa Aparicio Ceja, del Centro de Nanociencias y Nanotecnología UNAM, por su valiosa ayuda en la obtención de los difractogramas de rayos X.

A la Coordinación General de Investigación y Posgrado, UABC, por el apoyo a través del proyecto de la 13ª convocatoria, "Actividad catalítica y caracterización de sulfuros de molibdeno catalizadores obtenidos de tiomolibdatos de tetraalquilamonio promovidos, aplicados a la remoción de contaminantes en los proceso de hidrodesulfuración".

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
atm	atmósfera
CCTA	cloruro de cetiltrimetilamonio
°C	grado centígrado
DBT	dibenzotiofeno
d(ϵ)	distancia interplanar experimental
d(t)	distancia interplanar teórica
°F	grado Fahrenheit
Fig.	Figura
g	gramo
h	hora
HDS	Hidrodesulfuración
(hkl)	índices de Miller
°K	grado Kelvin
min	minuto
mL	mililitro
MPa	megapascal
nm	nanómetro
ppm	partes por millón
PSI	Libra por pulgada cuadrada
s	segundo
TMS	Sulfuro de metal de transición
TTCTMA*	tetratitotungstato de cetiltrimetilamonio + trisulfuro de tungsteno
TTA	tetratitotungstato de amonio
%v	porcentaje en volumen
XRD	Difracción de Rayos X

LISTA DE FIGURAS

1	Compuestos Organoazufrados-----	6
2	Estructura de sulfuro de molibdeno-----	7
3	Mineral Tungstenite: WS ₂ Variedad tungstenite-2H-----	11
4	Ejemplos de ordenamiento atómico-----	12
5	Parámetros que definen forma y tamaño de una celda unitaria-----	13
6	Mecanismo de producción de rayos X-----	15
7	Redes de Bravais-----	17
8a)	Indexar un plano en una celda unidad y sus índices de Miller-----	18
8b)	Indexar un plano en una celda unidad y sus índices de Miller-----	19
8c)	Indexar un plano en una celda unidad y sus índices de Miller-----	19
9	Interpretación de la difracción de rayos X por un cristal-----	20
10	Síntesis del precursor tetratíotungstato de amonio-----	25
11	Cristales de (NH ₄) ₂ WS ₄ en la solución madre-----	26
12	Cristales secos de (NH ₄) ₂ WS ₄ -----	27
13	Solución acuosa de (NH ₄) ₂ WS ₄ con solución CCTA al inicio de la reacción-----	29
14	Solución acuosa de (NH ₄) ₂ WS ₄ con solución CCTA después de agitar-----	30
15	Precursor TTCTMA* al final de la reacción-----	31
16	Precursor generado del TTCTMA* antes de filtrar-----	32
17	Filtración para obtener el precursor TTCTMA*-----	33
18	Recuperación del precursor TTCTMA*-----	34
19	Precursor TTCTMA* seco-----	35
20	Descomposición de los precursores en un horno-----	36
21	Dispositivo para medir el gasto volumétrico de N ₂ y H ₂ S/H ₂ -----	37
22	Muestra SH1 al final del proceso de descomposición-----	39
23	Muestra SH2 al final del proceso de descomposición-----	40

24	Muestra SH2 después del proceso de descomposición y molido-----	41
25	Muestra SH3 al final del proceso de descomposición-----	42
26	Muestra SH4 al final del proceso de descomposición-----	43
27	Difractograma de la muestra SH1-----	45
28	Difractograma de la muestra SH2-----	47
29	Difractograma de la muestra SH3-----	49
30	Difractograma de la muestra SH4-----	50

LISTA DE TABLAS

I. Clasificación de los hidrocarburos con respecto a su estructura-----	2
II. Mezclas de hidrocarburos obtenidos en la destilación fraccionada del petróleo-----	3
III. Variación del contenido de azufre en petróleo crudo de Kuwait con el punto de ebullición-----	3
IV. Valores de 2θ y distancias interplanares del material obtenido de la descomposición del tetratíotungstato de amonio en N_2 a 450 °C y 2 h. Muestra SH1-----	44
V. Valores de 2θ y distancias interplanares del material obtenido de la descomposición del tetratíotungstato de cetiltrimetilamonio (TTCTMA*) en N_2 a 450 °C y 2 h. Muestra SH2-----	46
VI. Valores de 2θ y distancias interplanares del material obtenido de la descomposición del tetratíotungstato de amonio en H_2S/H_2 al 20 % a 450 °C y 2 h. Muestra SH3-----	48
VII. Valores de 2θ y distancias interplanares del material obtenido de la descomposición del tetratíotungstato de cetiltrimetilamonio (TTCTMA*) en H_2S/H_2 al 20% a 450 °C y 2 h. Muestra SH4-----	50

RESUMEN

De los procesos de refinación a los que se somete el petróleo, la eliminación de azufre es uno de ellos. Para este fin los catalizadores de metales de transición, como MoS_2 y WS_2 en reacciones de hidrodesulfuración son los más usados. En el presente trabajo, se realizó la síntesis de sulfuros de tungsteno por descomposición térmica, en atmósfera de N_2 ó bien de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, del tiotungstato de cetiltrimetilamonio, tiosal precursora que se prepara siguiendo una variante del método de Afanasiev. También se realiza la síntesis de sulfuros de tungsteno por descomposición térmica, en atmósfera de N_2 ó $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, del tiotungstato de amonio. Los sulfuros resultantes se analizan luego por difracción de rayos X, encontrando que todas las muestras son microcristalinas. Sin embargo, aquellas derivadas del tiotungstato de cetiltrimetilamonio se componen de microcristales más grandes, en comparación con las derivadas de tiotungstato de amonio, independientemente de la atmósfera en la que sean descompuestos.

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente el tema del medio ambiente, y el impacto que ejercen los contaminantes derivados del petróleo, han provocado que se busquen soluciones preventivas, como el reducir el contenido máximo permitido de azufre en el gasóleo por medio de reglamentaciones ambientales, y que en algunos países se limite a 50 ppm. La disminución en el contenido de azufre por medio de la hidrodeshulfuración usando catalizadores es una de las soluciones para minimizar los efectos negativos ambientales. [1]

1.1 EL PETRÓLEO

El petróleo se considera la mayor fuente de energía no renovable usada por el hombre, materia prima de infinidad de productos; razón por la cual su uso se ha extendido considerablemente desde el primer pozo petrolero que escavó en agosto de 1859 Edwin Laurentine Drake. Desde la antigüedad se utilizaba, y era conocido como "asfalto", "betún", "brea" por los habitantes del Medio Oriente, "neft" por los Persas y "nafta" por los Griegos. En usos como impermeabilizante para barcos, cemento para unir ladrillos, pegar azulejos e inclusive como medicina, lo que sería el inicio de todos los productos derivados del petróleo que la industria petroquímica lograría. Sin embargo, el principal uso por el cual se originó el descubrimiento del petróleo, se debe, a la búsqueda de fuentes para obtener energía.

Químicamente el petróleo es una mezcla de compuestos hidrocarburos, formados únicamente por átomos de hidrógeno y carbono, aunque se pueden encontrar átomos de nitrógeno o azufre y metales. Su nombre proviene del latín *Petrus*, piedra, y *Oleum*, aceite, ya que su formación se debe a la descomposición de organismos vegetales y animales que quedaron incorporados en rocas sedimentarias.

1.2 COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO

Sus propiedades están directamente relacionadas con el tamaño de las cadenas de carbono, presentes en la estructura de sus constituyentes, originando combustibles, lubricantes, ceras, disolventes. En la tabla I se muestra la clasificación de estos hidrocarburos en base a su arreglo tridimensional.

Tabla I. Clasificación de los hidrocarburos con respecto a su estructura

CADENA	NOMBRE
Lineal	Parafinas
Ramificada	Isoparafinas
Dobles enlaces	Olefinas
Cíclica	Naftenos
Cíclica con doble unión alterna	Aromático

Para separar los diferentes constituyentes que se encuentran en el petróleo, se realiza un proceso de destilación, basados en el hecho de que al aumentar la cadena de carbonos aumenta el punto de ebullición y disminuye la evaporación. En este proceso el petróleo se calienta hasta el punto de ebullición y en base a sus diferentes pesos moleculares se obtienen las fracciones destiladas, mostradas en la tabla II.

Tabla II. Mezclas de hidrocarburos obtenidos en la destilación fraccionada del petróleo

FRACCIÓN	NÚMERO ÁTOMOS DE CARBONOS
Gas incondensable	C ₁ - C ₂
Gas licuado (LP)	C ₃ - C ₄
Gasolina	C ₅ - C ₉
Kerosina	C ₁₀ - C ₁₄
Gasóleo	C ₁₅ - C ₂₃
Lubricantes y parafinas	C ₂₀ - C ₃₅
Combustóleo pesado	C ₂₀ - C ₃₅
Asfaltos	> 39

Tabla III. Variación del contenido de azufre en petróleo crudo de Kuwait con el punto de ebullición

FRACCIÓN; PUNTO DE EBULLICIÓN, °C (°F)	CONTENIDO DE AZUFRE % PESO
Nafta; C4- 150 (300)	0.02
Keroseno; 150 - 230 (300 - 450)	0.175
Fueloil; 230 - 345 (450 - 650)	1.23
Fueloil pesado; 345 - 370 (650 - 700)	2.37
Gasóleo pesado; 350 - 550 (660 - 1020)	2.91
Residuo; > 370 (700)	4.22
Residuo; > 550 (1020)	5.12

En la tabla III Se observa que el contenido de azufre aumenta gradualmente con el punto de ebullición de la fracción.

Las razones principales para disminuir el contenido de azufre del petróleo, son el control de la contaminación del aire, para lo cual se necesita eliminar hasta un 80% del contenido de azufre presente en aceite combustible, además que se reduce la corrosión durante el refinado y manipulación, y mejora el olor del producto.

El azufre presente en el petróleo se encuentra en forma de tioles (mercaptanos), sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos.

1.3 CATALIZADORES

La palabra Catálisis es introducida por Berzelius en 1836 y proviene de dos palabras griegas, *kata*: disminución y *lisis*: romper. El uso de catalizadores, se aplica desde la antigüedad en la fermentación del vino, y actualmente existen muchos procesos que necesitan del uso de catalizadores, como en los tratamientos para disminuir impurezas del petróleo, que incluyen procesos de hidrotratamiento (hidrodesulfuración, hidrogenación, hidrodemetalización).

El catalizador únicamente acelera la velocidad de reacción y en algunos casos modifica la selectividad de la reacción hacia determinados productos, pero no es reactivo ni producto en la reacción y por lo tanto puede ser recuperado. La actividad de un catalizador se expresa como la velocidad de reacción por unidad de área superficial (usualmente por m^2) y permite la comparación entre catalizadores.

CLASIFICACIÓN DE LA CATÁLISIS

- 1) Homogénea: El catalizador y los reactivos forman una misma fase.

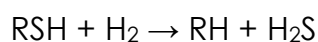
2) Heterogénea: El catalizador se encuentra en una fase diferente a la que se encuentran los reactivos. Existen dos fases (una líquida o gaseosa y otra sólida) y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador.

3) Enzimática: En este caso el catalizador es una enzima. Son altamente selectivas y trabajan a bajas temperaturas. La actividad catalítica de las enzimas es mucho más eficiente que la de los catalizadores inorgánicos.

1.4 HIDROTRATAMIENTOS

Los productos obtenidos al final de la destilación son sometidos a procesos denominados hidrotratamientos, que ocurren por el contacto de una fracción del crudo con hidrógeno en presencia de un catalizador. Así, para eliminar el contenido de azufre en petróleo, se requiere de un tratamiento catalítico con hidrógeno, para convertir el azufre de los compuestos azufrados en sulfuro de hidrógeno. Posteriormente el sulfuro de hidrógeno es separado y convertido en azufre elemental. Este proceso exotérmico irreversible es conocido como hidrodeshulfuración (HDS) y puede ser inhibido por compuestos nitrogenados (aminas).

En la HDS los mercaptanos y sulfuros reaccionan produciendo sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos.



Donde R y R' son grupos alquilo o arilo.

La reactividad de estos compuestos organoazufrados es función del peso molecular y de la naturaleza del grupo R, disminuyendo al aumentar el peso molecular y el número de anillos aromáticos. El orden de reactividad observado en la HDS es: tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos.

Algunos de los compuestos organoazufrados comúnmente encontrados en el petróleo son los siguientes:

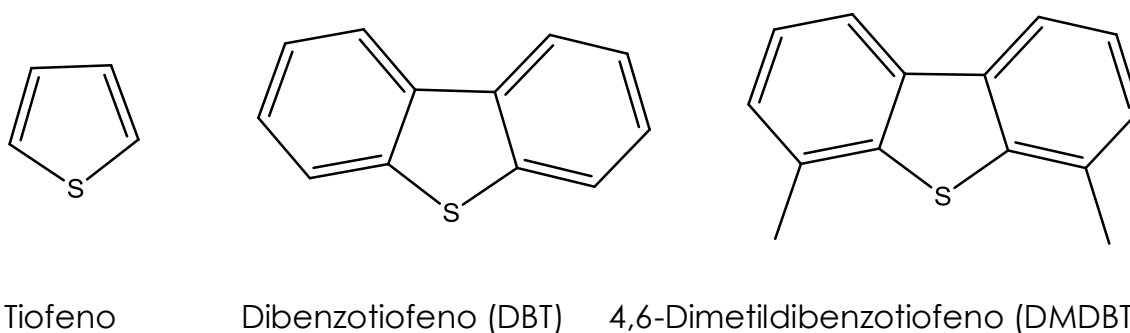


Fig. 1 Compuestos Organoazufrados

Las fracciones destiladas con contenido bajo o medio de azufre requieren de condiciones de reacción de HDS de 300 – 400 °C y 1 – 7 MPa [10-70 atm] de presión de hidrógeno. A mayor contenido de azufre, se requieren temperaturas y presiones de hidrógeno más elevadas.

Los catalizadores más utilizados en las reacciones de HDS son los sulfuros de metales de transición como el MoS_2 y WS_2 , que presentan estructuras en forma de capas, en las que capas de átomos de azufre se alternan con capas de átomos del metal. Se ha propuesto, que la formación de los sitios activos en los catalizadores bimetalicos, se debe a que en los bordes de la estructura del catalizador, los átomos de Ni (o Co) pueden intercalarse en la estructura de MoS_2 o WS_2 . En la Fig. 2 se presenta la estructura del sulfuro de molibdeno, la cual es análoga a la del sulfuro de tungsteno, hexagonal.

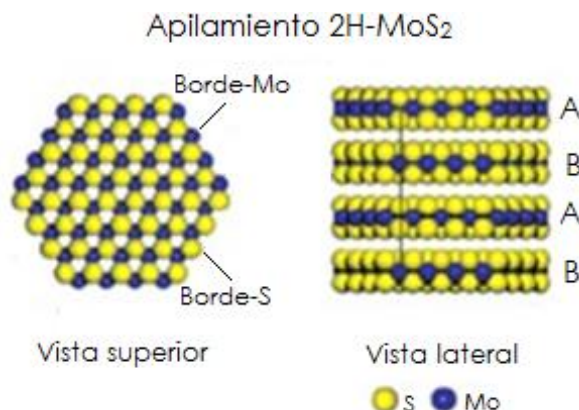


Fig. 2 Estructura de sulfuro de molibdeno

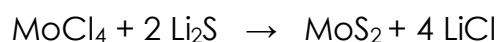
II. ANTECEDENTES

2.1 LOS SULFUROS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

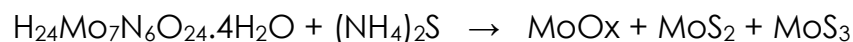
El uso de los sulfuros de los metales de transición como catalizadores se inició al investigarse la hidrogenación de la hulla con catalizadores metálicos. Se observó que al final del proceso el metal se convertía en el sulfuro del metal de transición. La aplicación de los TMS es amplia, ya que son usados en los procesos de hidrodesmetalización, hidrogenación de olefinas, cetonas y compuestos aromáticos, entre otros. Los catalizadores usados en la industria del petróleo tienen como base a los sulfuros de molibdeno y de tungsteno, que se encuentran depositados sobre un soporte como la alúmina. Se ha demostrado que el soporte no toma parte en la reacción, y que la parte activa es el TMS. Para la preparación de estos compuestos catalíticos (TMS) se han utilizado distintos métodos de síntesis. Algunos de ellos son los siguientes:

- Método de crecimiento de cristales: la combinación del molibdeno y del azufre en un tubo de cuarzo, en el cual se aplicó vacío, seguido de un tratamiento térmico, condujo a la síntesis de un sulfuro de molibdeno de baja área superficial. [2]

- Precipitación de halogenuros no acuosos: usando como fuente de azufre al sulfuro de litio. Este método se usó para preparar prácticamente todos los TMS con la excepción del TcS_2 , el cual es radioactivo. Las áreas obtenidas por este método estuvieron en el intervalo de 40 a 90 m^2/g . [3]



- Precipitación homogénea de sulfuros: un método acuoso basado en la combinación de la sal de molibdeno con el sulfuro de amonio condujo a la formación de un precursor, el cual está compuesto por MoS_3 y posiblemente especies tipo MoOx . Estos precursores, al ser llevados a un tratamiento térmico (400 °C), en un ambiente de sulfuración con una mezcla de H_2S e H_2 al 20%v, condujeron a sulfuros con buenas propiedades catalíticas. [4]



2.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TIOMOLIBDATOS Y TIOUNGSTATOS DE TETRAALQUILAMONIO

La descomposición de una tiosal, como el tiomolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ constituye otro método de síntesis del sulfuro de molibdeno. El sulfuro de molibdeno es obtenido al descomponer térmicamente el precursor en un medio sulfhidrante. La tiosal se descompone en presencia de una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 15 %v a 673 °K (400 °C). Existen diferentes formas de sintetizar tiometalatos y tiotungstatos de tetraalquilamonio.

Por ejemplo, McDonald, et al. [5] prepararon tiometalatos de tetraalquilamonio $((R_4N)_2MS_4, M=Mo, W)$ mediante la reacción de los tiomolibdatos o tiorungstos de amonio con hidróxidos o cloruros de tetraalquilamonio $(R_4N)OH$ o $(R_4N)Cl$ en metanol o acetonitrilo. Alonso, et al. mejoran la eficiencia y la rapidez en la preparación de los tiomolibdatos de tetraalquilamonio, al desarrollar un método de síntesis sencillo, en donde la cantidad de solvente (agua) que se usa, es suficiente para disolver la sal de tetraalquil de amonio [cloruro de trimetil amonio] con el tiomolibdato de amonio, los que se combinan en cantidades estequiométricas, generando el precursor del sulfuro de molibdeno con carbón en su estructura. [5] [6] [7]

Una variación en el método de preparación descrito anteriormente consistió en añadir el grupo cetilo, proveniente del compuesto cloruro de cetiltrimetilamonio, a una tiosal, particularmente la de molibdeno. Se encontró un aumento en el área superficial del sulfuro de molibdeno; esto a pesar de no ser estequiométricas las cantidades de los reactivos. En este método no estequiométrico, la solución se encontraba en un ambiente acuoso y fue tratada a la temperatura de reflujo, durante 6 h, antes de filtrar y obtener el precursor. [8]

2.3 INFLUENCIA DEL CARBÓN EN LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS

Para el estudio de la influencia del carbono en la estabilidad de las fases, particularmente de los sulfuros de molibdeno y rutenio, se midió la actividad catalítica, la cual mostró una mejora. Por lo cual se demostró que la fase estable para los sulfuros de molibdeno y rutenio, no eran los compuestos clásicos RuS_2 y MoS_2 , sino $RuS_{2-x}C_x$ y $MoS_{2-x}C_x$, que presentaba una mayor área superficial. [9][10][11]

Chianelli, et al. produjeron evidencia de la formación de una superficie con carbón al descomponer térmicamente un precursor del tipo $(NR_4)_2MoS_4$, en donde R representa un grupo alquilo. Fueron igualmente los trabajos de Chianelli, et al. los que produjeron patentes de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos, que han servido como base para la realización de investigaciones en esta área. [12][13][14][15]

Existen numerosas investigaciones a la fecha, relacionadas con la descomposición de tiomolibdatos y tiotungstatos de molibdeno y tungsteno utilizando principalmente el método de descomposición (dentro del reactor) denominado in-situ para estudiar las propiedades fisicoquímicas de los sulfuros de molibdeno y tungsteno en las reacciones de HDS de DBT y compuestos análogos, como es el caso de los artículos pioneros de Alonso, et al. y recientemente en la hidrogenación del ciclohexeno, estudiada por R. Romero-Rivera, et al. [16][17][18][19]

Además de las patentes mencionadas anteriormente, son escasos los trabajos de investigación en donde se hayan utilizado la tiosal de tungsteno o los tiotungstatos de tetraalquilamonio como precursores de catalizadores de WS_2 en reacciones de HDS de DBT.

Los precursores catalíticos de tetraalquilamonio sintetizados usando cantidades estequiométricas en una solución acuosa y descompuestos ex-situ en distintos ambientes de gases (N_2 , H_2S/H_2) son novedosos, ya que han sido poco estudiados, por tal razón en este trabajo son motivo de estudio con la finalidad de determinar la influencia del tensoactivo y de la atmosfera de descomposición de los precursores sobre la estructura de los catalizadores.

2.4 LA ESTRUCTURA DE LOS SÓLIDOS

Los sólidos a diferencia de los líquidos y gases poseen forma y estructura. Los sólidos pueden presentar una estructura cristalina o amorfa. Al menos 95% de las sustancias químicas sólidas inorgánicas son cristalinas, y más del 98% de los minerales tiene estructura cristalina.



Fig. 3 Mineral Tungstenita: WS_2 variedad tungstenita-2H

La estructura del cristal es la forma como están acomodados los átomos o moléculas en el espacio real. Cuando se trata de un cristal los átomos o moléculas se acomodan de tal forma que un patrón se repite de manera regular, por lo que existe un orden, es decir un cristal se compone por un patrón geométrico que se repite y para cada cristal en específico hay un patrón básico que se repite indefinidamente en tres direcciones del espacio. Si estas unidades también se agrupan de manera que el sistema que forma está ordenado, se tiene un orden de largo rango. La principal diferencia, entre el sólido amorfo y el cristalino, es que el amorfo tiene un orden de corto alcance.

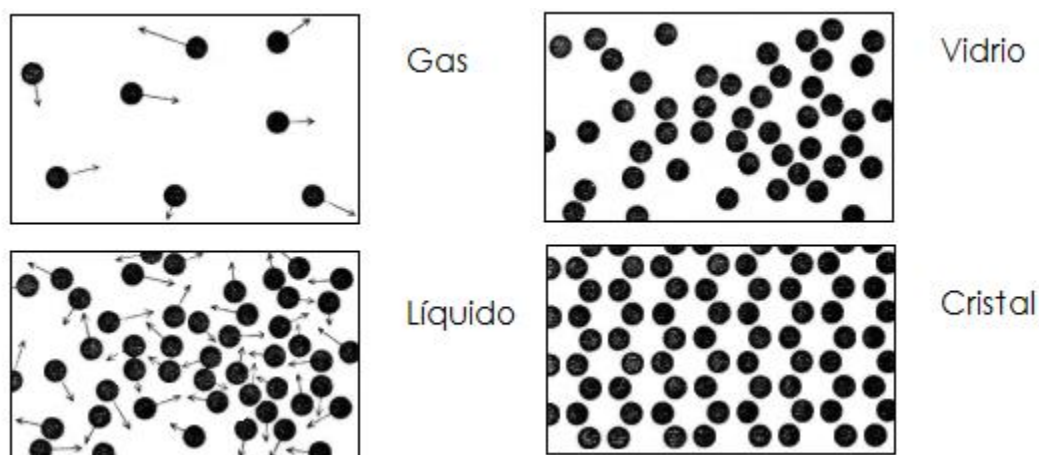


Fig. 4 Ejemplos de ordenamiento atómico

2.5 MORFOLOGÍA CRISTALINA

La observación de muchos cristales diferentes condujo a la comprobación de que todos ellos correspondían a alguna de las 7 formas regulares conocidas como los 7 sistemas cristalinos. El sistema al que pertenece un cristal se determina midiendo los ángulos entre sus caras y determinando cuantos ejes son necesarios para definir las características principales de su forma.

Un cristal es un conjunto ordenado de partículas dispuestas de modo sistemático, y en cierto sentido "simétricamente". La red cristalina es un conjunto tridimensional infinito de puntos, rodeado cada uno por sus vecinos de idéntico modo. Lo que significa que la red cristalina define la estructura básica del cristal, siendo el armazón abstracto de la estructura cristalina. Y lo que constituye toda la red cristalina es la celda unitaria. Por lo tanto un cristal se puede definir como la disposición en tres direcciones de bloque iguales. Cada bloque se denomina celda unitaria porque es la unidad fundamental sobre la que se puede construir todo el cristal (como los ladrillos de una pared).

El tamaño de la celda unitaria se determina con la longitud de sus tres aristas (a , b , c) y la forma por el valor de los ángulos de las aristas (α , β , γ).

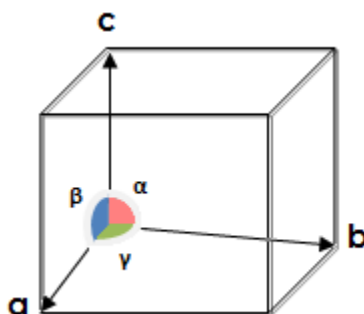


Fig. 5 Parámetros que definen forma y tamaño de una celda unitaria

2.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El patrón de difracción es como la huella dactilar de un compuesto, y sirve para determinar la estructura, y demostrar la naturaleza cristalina de un sólido. Se obtiene por medio de los rayos X, ya que estos tienen longitudes de onda parecidas a la separación de los átomos de un cristal, por lo que son difractados por las redes cristalinas en forma característica.

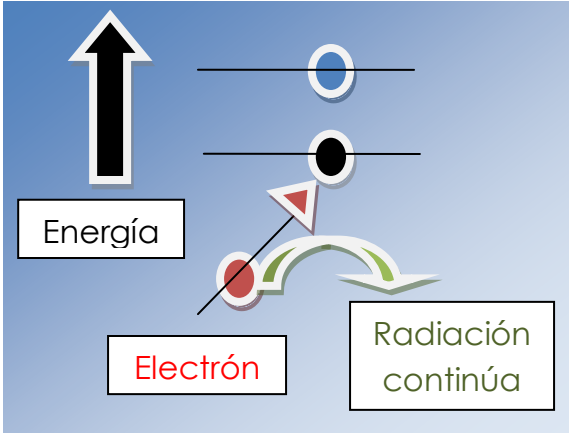
Los rayos X se generan al bombardear un metal con electrones de alta energía. Tienen una longitud de onda de 10^{-10} nm y son radiación electromagnética. Lo que sucede cuando se generan es que los electrones pierden energía en forma de fotón al momento que chocan en el metal, la diferencia de estos niveles de energía se generan como radiación con un espectro de longitud de onda que es llamada *Bremsstrahlung* (en alemán *Bremsse*: desaceleración y *Strahlung*: rayo) por lo que también se conoce como radiación de frenado de los electrones de alta energía.

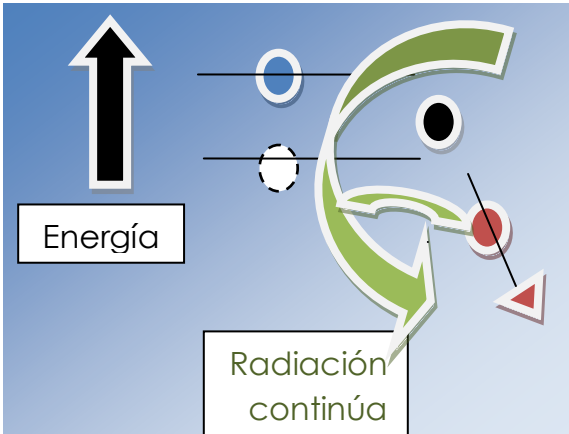
En el espectro se observan ciertos picos pronunciados de alta intensidad, que significan el exceso de energía que ocurre al pasar un electrón a otro nivel de energía, y dependiendo la capa en la que cae el electrón, ya sea K ($n=1$), L ($n=2$) y M ($n=3$), se clasifica la radiación como K, K_{α} y K_{β} . En cristalografía de rayos X las radiaciones características más importantes son las líneas k-alpha (K_{α}) donde los electrones caen a la capa más interna al núcleo del átomo.

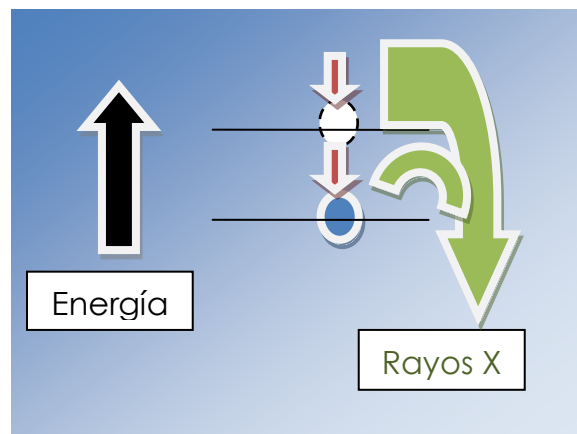
La dispersión de los rayos X se basa en la interacción de la materia con los rayos X. La materia, primero recibe los rayos X, y estos después son regresados por los electrones en los átomos que forman la materia dispersora. Las haces son dispersados de acuerdo al orden de los átomos en la materia que dispersa, como en los átomos de un cristal, que al estar colocados de una forma en la que el mismo patrón se repite, los haces pueden tener simetría espacial. Se llama difracción a la dispersión de rayos X por átomos que se encuentran en posiciones ordenadas. Los rayos difractados son rayos X dispersados por materia ordenada. El patrón de difracción es la placa que registra a los rayos X difractados. Por lo que la difracción de un haz por un cristal, es el fortalecimiento por el que pasan los rayos X de este haz después de dispersarse por los átomos que constituyen al cristal.

Para obtener los rayos X:

1. Se bombardea un metal con electrones de alta energía.

- 

2. Los electrones chocan contra la superficie del metal, y expulsan un electrón de la capa superficial.
- 

3. El electrón de mayor energía, ocupa el lugar vacío.
- 

4. El exceso de energía se emite como un fotón de rayos X.

Fig. 6 Mecanismo de producción de rayos X

2.7 REDES DE BRAVAIS

Lo que se puede apreciar con los rayos X es un conjunto de átomos o iones acomodados de cierta forma, y como en una estructura cristalina, se repite cierto patrón de modo sistemático, se determina cual forma la base a partir de la cual puede construirse todo el cristal.

La base de un cristal, se considera como una red cristalina, que representan a los átomos o moléculas que componen el cristal, formada por puntos que presentan las mismas simetrías que el cristal real. De esta manera se clasifican los sistemas cristalinos, que son 7, y describen la forma y tamaño de la red. Fue el investigador Bravais quien en 1848 demostró que son posibles sólo 14 tipos diferentes de redes cristalinas. Todas estas redes presentan la propiedad de homogeneidad, porque si se escoge la celda unitaria con mayor simetría para cada red, la simetría de cada red es de alguno de los 7 sistemas cristalinos. En la Fig. 7 se presentan las celdas unitarias de las 14 redes de Bravais así como a los 7 sistemas cristalinos a los que pertenecen.

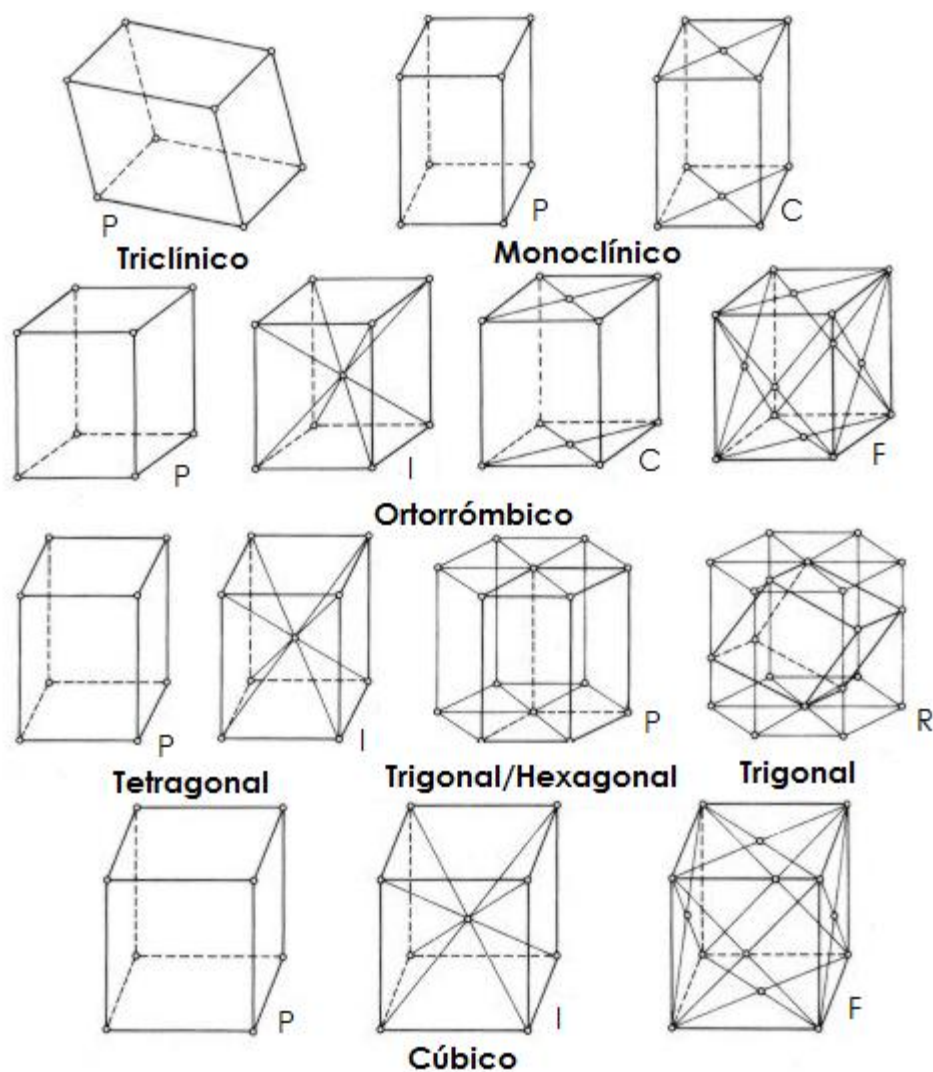


Fig. 7 Redes de Bravais. Los símbolos P, C, I, F, R, P: primitiva, C: centrada en las caras perpendiculares al eje c de la celdilla, I: centrada en el cuerpo de la celdilla, F: centrada en todas las caras de la celdilla, R: primitiva, con ejes iguales y ángulos iguales, o hexagonal doblemente centrada en el cuerpo.

2.8 ÍNDICES DE MILLER

Para identificar de cual plano se está hablando en una estructura cristalina, se necesita diferenciarlos. Esto es posible gracias a los índices de Miller, que son tripletes de números para caracterizar los planos cristalinos.

Para indexar un plano:

1. Se determina donde intersecta el plano en cada eje (x, y, z).
2. Se obtienen los índices de Miller (hkl) por los recíprocos de estas intersecciones, los cuales se colocan en un paréntesis.

En las Figs. 8a), 8b), 8c) se presentan algunos ejemplos de lo que representan los índices de Miller cuando se hace mención de un plano en el sistema cúbico.

1- La superficie (110)

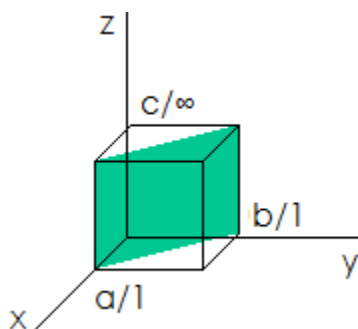


Fig. 8a) Indexar un plano en una celda unidad y sus índices de Miller

En la imagen, se observa que en el cubo (que representa la celda unidad), la franja verde (que representaría el plano que se está estudiando), intersecta los ejes x, y , pero no el eje z ; por lo tanto: $a/1, b/1$ y c/∞ , al tomar los recíprocos de estos valores, los índices de Miller son: $(1,1,0)$.

2- La superficie (111)

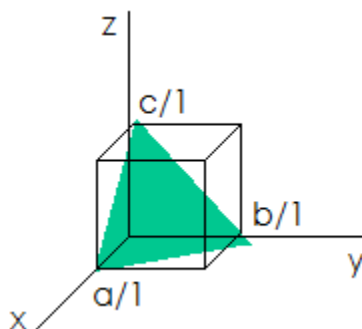


Fig. 8b) Indexar un plano en una celda unidad y sus índices de Miller

En este ejemplo, el triángulo verde (que representa el plano), sí intersecta los ejes x , y , z ; por lo tanto sería: $a/1$, $b/1$, $c/1$ y los recíprocos, los índices de Miller: $(1,1,1)$.

3- La superficie (210):

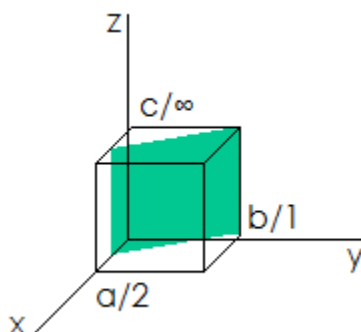


Fig. 8c) Indexar un plano en una celda unidad y sus índices de Miller

El plano intersecta al eje x a la mitad $a/2$, al eje y $b/1$, y al eje z no lo intersecta, por lo que se dice que el plano intersecta al eje z en el infinito c/∞ ; los recíprocos de estos valores serían los índices de Miller $(2,1,0)$.

2.9 LEY DE BRAGG

En 1913 los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg, simplificaron la interpretación teórica de la difracción de rayos X por un cristal. En este modelo, los rayos X son dispersados en todas direcciones por los electrones de los átomos en el cristal. Estos se fortalecen uno a otro solo en una dirección de dispersión: reflexión especular en la superficie del cristal. Por lo tanto los ángulos de incidencia y de reflexión son iguales.

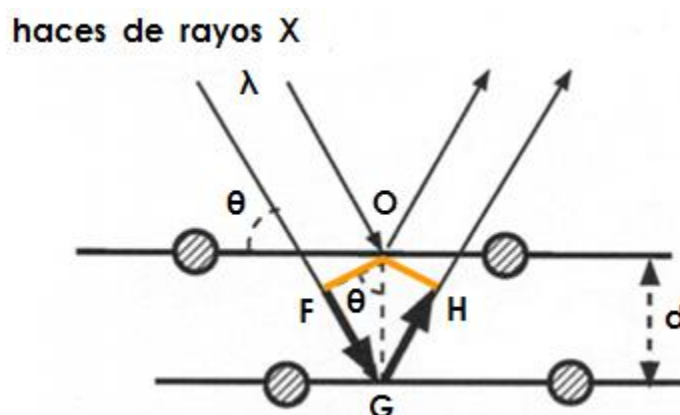


Fig. 9 Interpretación de la difracción de rayos X por un cristal

La ley de Bragg es una ecuación básica de la cristalografía de rayos X. De acuerdo a esta ley, se puede conocer en qué dirección un cristal difractará rayos X según la profundidad a la que se encuentran en el cristal los nodos de la red imaginaria dentro de él.

Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$

En donde:

- n es un número entero,
- λ es la longitud de onda de los rayos X,
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

III. HIPÓTESIS

Los sulfuros de tungsteno preparados por el método ex-situ a partir de precursores de tiotungstatos de tetraalquilamonio tendrán propiedades fisicoquímicas (área superficial, microestructura) análogas a los sulfuros de molibdeno preparados por el método de Afanasiev.

Variaciones en el método de preparación resultarán en variaciones de sus propiedades microestructurales.

3.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la influencia del grupo cetiltrimetilamonio presente en el precursor y los gases de descomposición en la estructura del sulfuro de tungsteno.

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- a) Sintetizar y caracterizar por XRD al catalizador generado a partir del tiotungstato de amonio, siguiendo el método de Afanasiev y descomposición en atmosfera de nitrógeno.

- b) Sintetizar y caracterizar por XRD al catalizador proveniente del tiotungstato de cetiltrimetilamonio, siguiendo el método de Afanasiev y descomposición en nitrógeno.
- c) Sintetizar y caracterizar por XRD al catalizador proveniente del tiotungstato de amonio, siguiendo el método de Afanasiev y descomposición en una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 20%v.
- d) Sintetizar y caracterizar por XRD al catalizador proveniente del tiotungstato de cetiltrimetilamonio, siguiendo el método de Afanasiev y descomposición en una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 20%v.

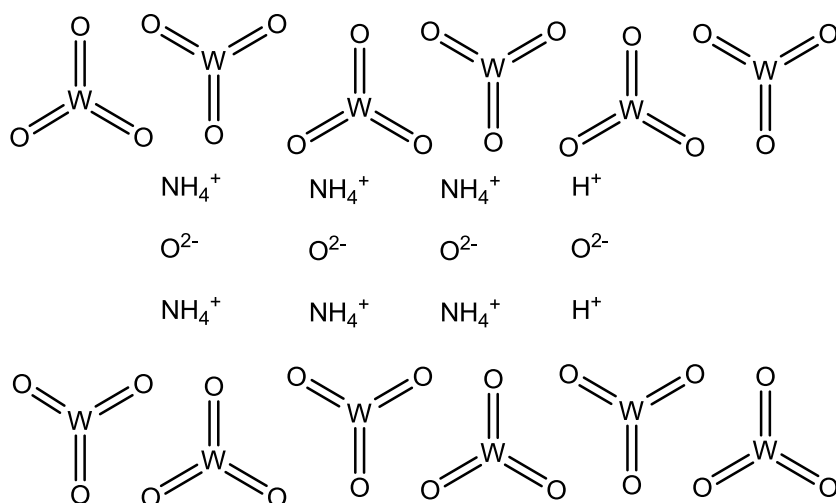
IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se presentan los reactivos empleados, así como la síntesis de los distintos compuestos como son: la preparación de los precursores y de los catalizadores objeto de estudio.

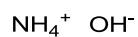
4.1 REACTIVOS

En el anexo A Reactivos, se describen las características de los reactivos.

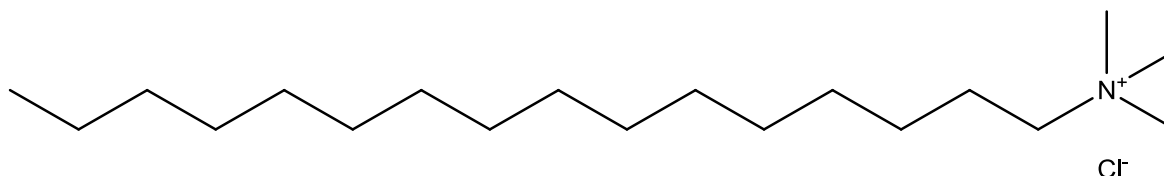
Metatungstato de Amonio hidratado



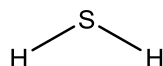
Hidróxido de Amonio



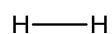
Cloruro de Cetiltrimetilamonio



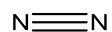
Sulfuro de hidrógeno



Hidrógeno



Nitrógeno



4.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

Los compuestos motivo de síntesis se dividen en precursores y en catalizadores. En el primer caso (precursores) son los siguientes compuestos:

1. $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ tetratíotungstato de amonio
2. $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WS}_4$ tetratíotungstato de cetiltrimetilamonio

Posteriormente los precursores son descompuestos en distintas condiciones para generar los catalizadores, etiquetados como:

SH1: tetratíotungstato de amonio descompuesto en flujo de N_2 a la temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 2 h, el producto se identifica como SH1.

SH2: La síntesis y tratamiento del tetratíotungstato de cetiltrimetilamonio se denota como (TTCTMA*). La descomposición de este compuesto en flujo de N_2 a la temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 2 h se conoce como SH2.

SH3: Corresponde al tetratíotungstato de amonio descompuesto en flujo de H_2S/H_2 al 20% a la temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 2 h, el producto se identifica como SH3.

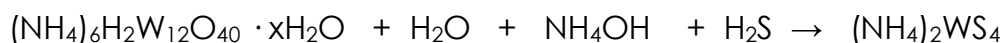
SH4: La síntesis y tratamiento del tetratíotungstato de cetiltrimetilamonio se denota como (TTCTMA*). La descomposición de este compuesto en flujo de H_2S/H_2 a la temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 2 h se conoce como SH4.

4.3 SÍNTESIS DE PRECURSORES

Incluyen la síntesis del tetratíotungstato de amonio y síntesis y tratamiento del precursor tetratíotungstato de cetiltrimetilamonio (TTCTMA*).

4.3.1 SÍNTESIS DEL PRECURSOR TETRATÍOTUNGSTATO DE AMONIO

En esta etapa se describe la síntesis del precursor TTA, en donde la reacción global puede considerarse como sigue:



metatungstato de amonio + agua + hidróxido de amonio + sulfuro de hidrógeno = tetratíotungstato de amonio

A fin de sintetizar el tetratíotungstato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ (TTA) se colocan en un matraz bola de 500 mL, 4 g de metatungstato de amonio hidratado [Aldrich, 358975] al cual se le añaden 25 mL de agua destilada y 40 mL de hidróxido de amonio al 40%. Este matraz se coloca en un cristizador con una pequeña cantidad de agua (100 mL) en donde se le suministra sulfuro de hidrógeno (H_2S) en forma moderada; este proceso se lleva a cabo a la temperatura de 60°C durante 4 h.

Una vez transcurrido este proceso, mostrado en la Fig. 10, se enfría el matraz en un baño de hielo, a fin de inducir la cristalización. La solución se filtra obteniéndose cristales de color amarillo de $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$.



Fig. 10 Síntesis del precursor tetratíotungstato de amonio

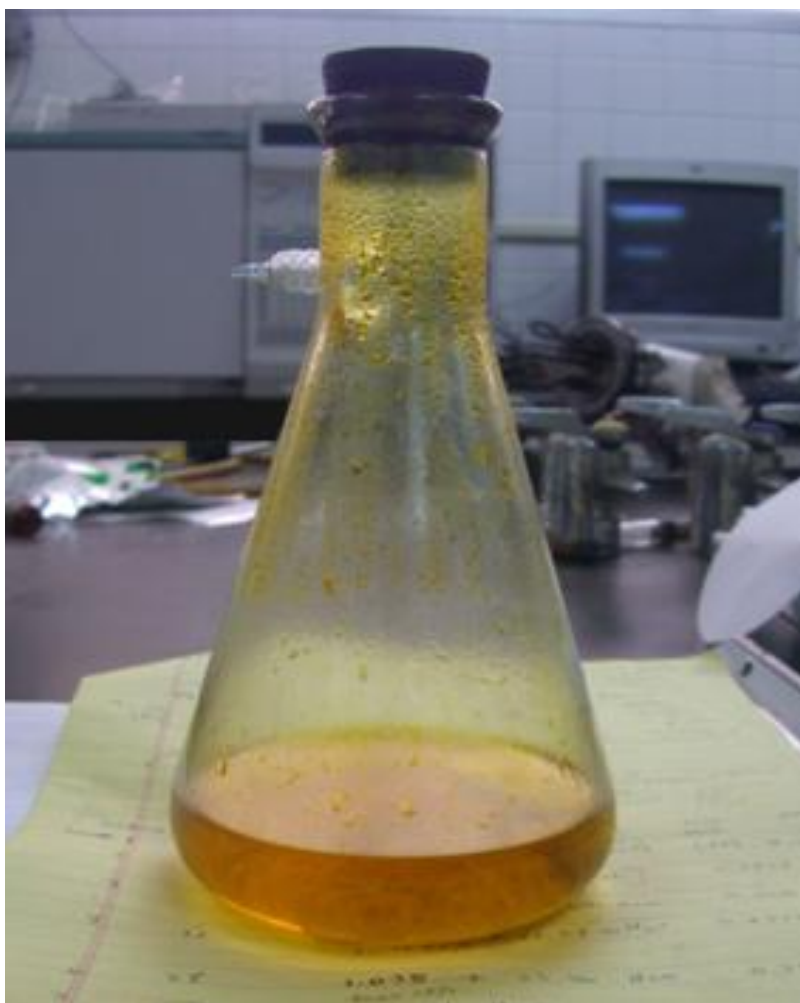


Fig. 11 Cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ en la solución madre

En la Fig. 11 se observan los cristales de tetratitungstato de amonio, en la solución, antes de ser filtrados.

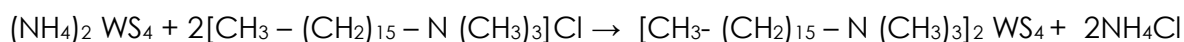
En la Fig. 12 se observan los cristales de tetratíotungstato de amonio recuperados de la filtración. Los cristales presentan un color naranja brillante, con forma irregular.



Fig. 12 Cristales secos de $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$

4.3.2 SÍNTESIS Y TRATAMIENTO DEL PRECURSOR TETRATOTUNGSTATO DE CETILTRIMETILAMONIO (TTCTMA*)

En la síntesis del tetratotungstato de cetiltrimetrimetilamonio (TTCTA) se tiene el siguiente esquema de reacción:



tetratotungstato de amonio + cloruro de cetiltrimetilamonio = tetratotungstato de cetiltrimetilamonio + cloruro de amonio

Cabe señalar que el tratamiento térmico por 24 hrs, puede conducir a la presencia de otras especies, tales como: trisulfuros de tungsteno. La síntesis y tratamiento del tetratotungstato de cetiltrimetilamonio se denota como (TTCTMA*).

En esta etapa se colocan en un matraz bola 4 g de $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ a la cual se le añade 100 mL de agua destilada, así como una solución al 25% de cloruro de cetiltrimetilamonio (CCTA), la cual está compuesta por 100 mL de agua destilada y 25 mL de la solución CCTA, con una concentración 0.023 M, la cual está constituida por 32.5 mL de CCTA al 25% y 68 mL de agua destilada. Esta solución en principio es de color amarillo naranja, debido a la presencia del TTTA, precursor previamente sintetizado. Al añadir el CCTA, la solución cambia a un color amarillo canario, con apariencia lechosa. La solución es puesta en un sistema como el que se muestra en la Fig. 15 durante 24 h a la temperatura de 60 °C. Al cabo de las 24 h, la solución es filtrada y secada con la ayuda de una bomba de vacío. En esta etapa el producto precursor es de color amarillo verdoso.

En la Fig. 13 se observa el TTTA con la adición de CCTA en solución acuosa, previo a la agitación. Se observan 2 zonas: la que se encuentra en el fondo corresponde a la solución que contiene los cristales de TTTA, y en la zona superior se encuentra el material tensoactivo CCTA.

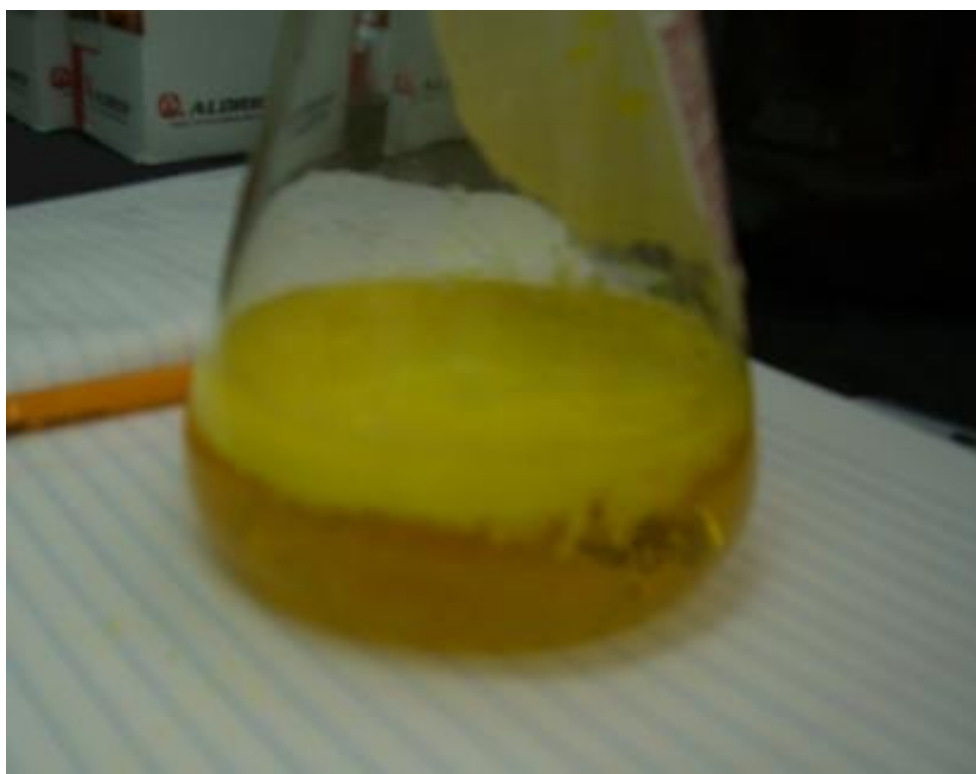


Fig. 13 Solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ con solución CCTA al inicio de la reacción

En la Fig. 14 se aprecia que la solución acuosa de TTTA $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ con solución CCTA una vez que es agitada, se forma una solución homogénea, amarillo canario de aspecto lechoso.



Fig. 14 Solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ con solución CCTA después de agitar

El sistema utilizado para la reacción se observa en la Fig. 15, así como la apariencia del producto al final de la reacción.



Fig. 15 Precursor TTCTMA* al final de la reacción

En la Fig. 16 se observa el producto al final de la reacción, el precursor TTCTMA* antes de filtrar, muestra un aspecto homogéneo.



Fig. 16 Precursor generado del TTCTMA* antes de filtrar

Para obtener el precursor generado a partir del tetratíotungstato de cetiltrimetilamonio TTCTMA*, se procede a la filtración del producto obtenido, que se aprecia en la Fig. 17.



Fig. 17 Filtración para obtener el precursor TTCTMA*

En la Fig. 18 se observa la apariencia del precursor TTCTMA* en el proceso de filtración.



Fig. 18 Recuperación del precursor TTCTMA*

En la Fig. 19 se observa el producto final de la síntesis del precursor TTCTMA*. El cual presenta una coloración amarilla con grumos de color verde, pastoso.



Fig. 19 Precursor TTCTMA* seco

4.4 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

4.4.1 DESCOMPOSICIÓN DEL PRECURSOR TTA EN N_2 Y H_2S/H_2 . MUESTRAS SH1 Y SH3

A fin de obtener el material catalítico, los precursores para descomponer son puestos en canoas de porcelana y posteriormente, éstas colocadas en un horno tubular, marca Lindberg/Blue M (cuyos datos aparecen en el anexo B), el cual se observa en la Fig. 20. Este equipo permite un tratamiento controlado de temperatura. En este caso las muestras son sujetas a una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a la temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, y mantenerse en ella durante 2 h. El gasto volumétrico de nitrógeno es medido con la ayuda de un medidor de flujo, el cual se observa en la Fig. 21, teniéndose un gasto volumétrico de $10\text{ mL}/13\text{ s}$. Acto seguido las muestras son recuperadas y guardadas en ambiente de nitrógeno.



Fig. 20 Descomposición de los precursores en un horno

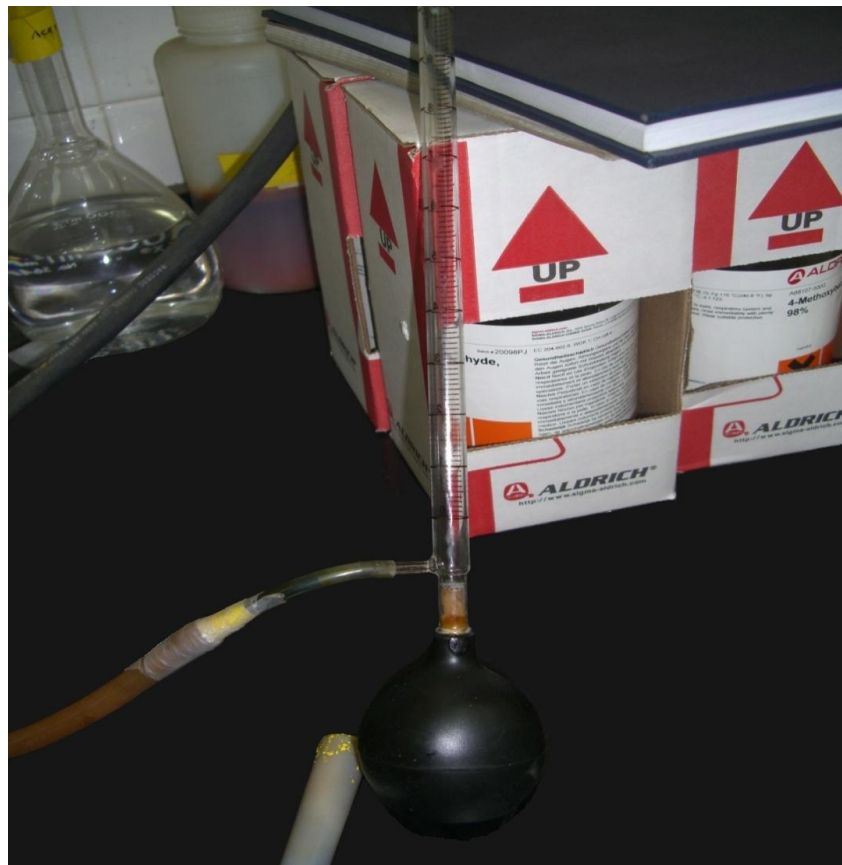


Fig. 21 Dispositivo para medir el gasto volumétrico de N_2 y H_2S/H_2

En el caso de la descomposición en la mezcla de H_2S/H_2 al 20%v, esta mezcla se produce por la combinación de gastos volumétricos de 2 mL de H_2S cada 15 s, mismos que son completados con 8 mL de H_2 durante el mismo tiempo, esto a fin de generar 10 mL de la mezcla en el mismo periodo. El flujo total es 40 mL/min.

4.4.2 DESCOMPOSICIÓN DEL PRECURSOR TTCTMA* EN N_2 Y H_2S/H_2 . MUESTRAS SH2 Y SH4

El proceso descrito en la etapa anterior es aplicado también en la descomposición de los precursores TTCTMA*.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 RESULTADOS DE LA DESCOMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS

La muestra etiquetada como SH1, correspondiente al precursor tetratíotungstato de amonio descompuesto en flujo de N_2 a la temperatura de 450 °C y 2 horas. En la Fig. 22 se puede observar el producto que potencialmente es el sulfuro de tungsteno, al final de la descomposición con las condiciones mencionadas.

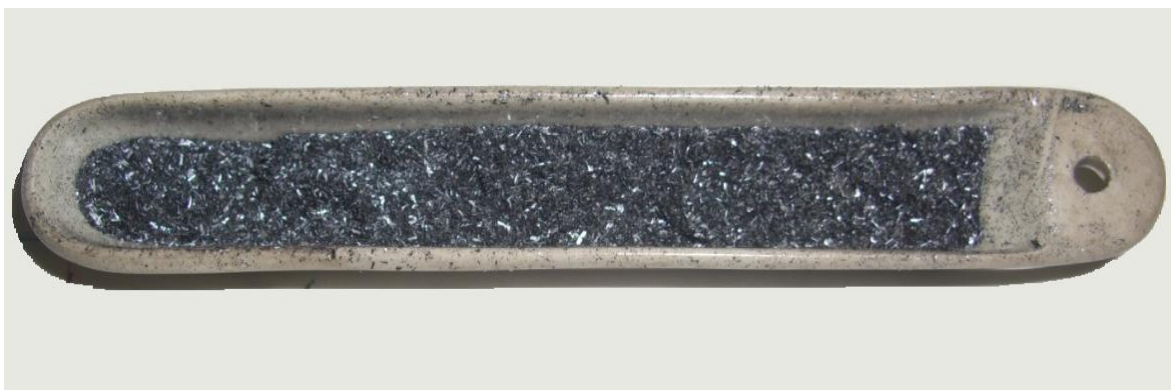


Fig. 22 Muestra SH1 al final del proceso de descomposición

La muestra SH2 se obtiene mediante la descomposición del precursor TTCTMA* en flujo de N_2 a la temperatura de 450 °C y 2 horas. En la Fig. 23 se aprecia el producto sulfuro de tungsteno posiblemente acompañado de carbón, por la condiciones de preparación. Las características físicas del producto son, color negro con brillo metálico, en forma de hojuelas, con una consistencia porosa.



Fig. 23 Muestra SH2 al final del proceso de descomposición

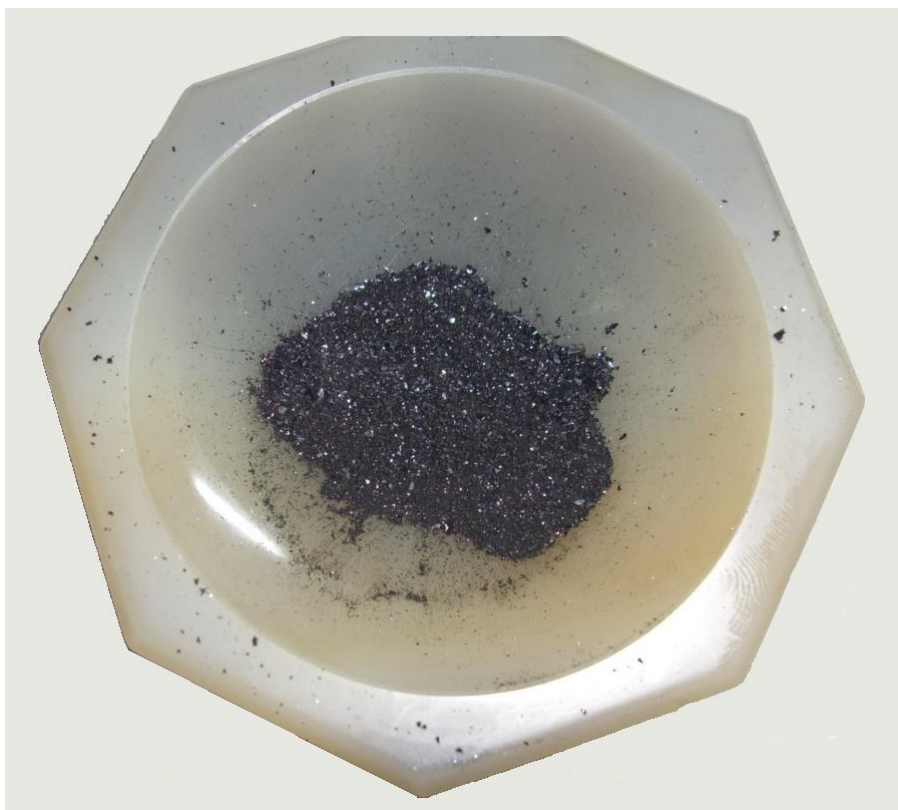


Fig. 24 Muestra SH2 después del proceso de descomposición y molido

La muestra SH3 es obtenida de la descomposición del tetratíotungstato de amonio en flujo de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 20% a la temperatura de 450 °C y 2 horas. El material se presenta en la Fig. 25. El producto es sulfuro de tungsteno.



Fig. 25 Muestra SH3 al final del proceso de descomposición

La muestra SH4 se obtiene mediante la descomposición del precursor TTCTMA* en flujo de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 20% a la temperatura de 450 °C y 2 h. En la Fig. 26 se aprecia el producto obtenido que sería el sulfuro de tungsteno posiblemente acompañado de carbón, por la condiciones de preparación.



Fig. 26 Muestra SH4 al final del proceso de descomposición

5.2 TABLAS DE MEDICIONES, CÁLCULOS Y DIFRACTOGRAMAS

Tabla IV. Valores de 2θ y distancias interplanares del material obtenido de la descomposición del tetratungstato de amonio en N_2 a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 2 h. Muestra SH1

2θ	13.5057	28.1222	32.9885	39.2124	49.2095	58.419
R	0.1178	0.2454	0.2878	0.3421	0.4294	0.5098
sen R	0.1175	0.2429	0.2838	0.3354	0.4163	0.488
d(ϵ) Å	6.5553	3.171	2.714	2.2965	1.8502	1.5783
d(t) Å	6.18	3.089	2.731	2.2772	1.8335	1.5783
(h k l)	(0 0 2)	(0 0 4)	(1 0 0)	(1 0 3)	(1 0 5)	(1 1 0)

En la tabla IV, se presentan los valores de 2θ con sus respectivas distancias interplanares experimentales –determinadas con la ecuación de Bragg- y las distancias interplanares reportadas en la tarjeta 00-008-0237 del International Centre for Diffraction Data.

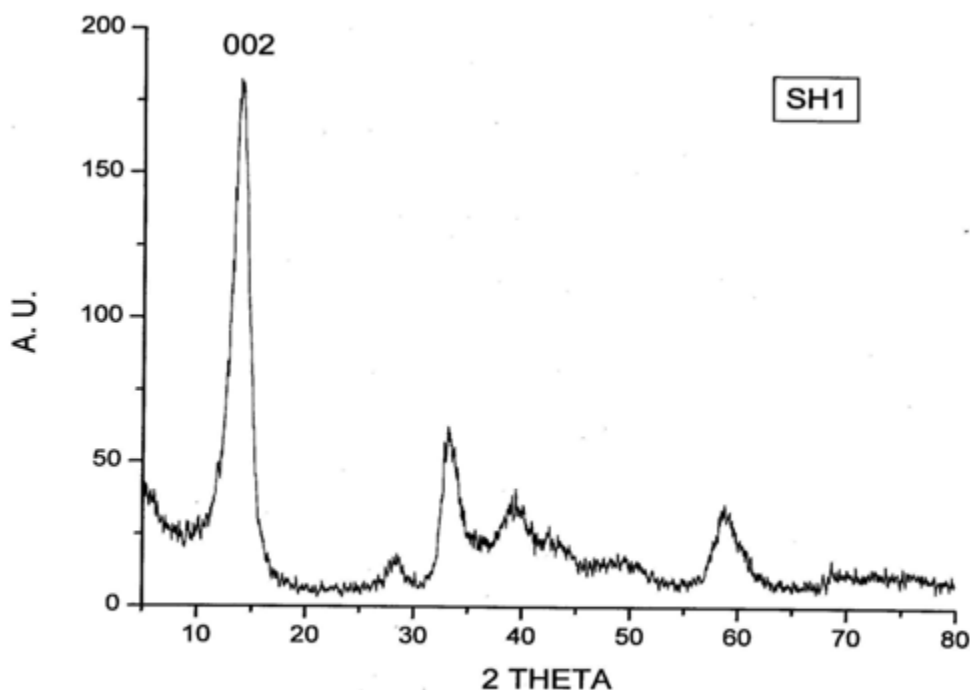


Fig. 27 Difractograma de la muestra SH1

En la Fig. 27 se presenta el difractograma de la muestra resultante de la descomposición de tetratungstato de amonio, descompuesta en un ambiente de N_2 (g). En ésta se pueden apreciar las reflexiones a $2\theta = 13.50^\circ$, 28.12° , 32.98° , 49.20° , 58.41° correspondientes a las familias $[0\ 0\ 2]$, $[0\ 0\ 4]$, $[1\ 0\ 0]$, $[1\ 0\ 3]$, $[1\ 0\ 5]$, $[1\ 1\ 0]$ respectivamente. En este difractograma es notoria la presencia de las reflexiones $[0\ 0\ 2]$ cuando $2\theta = 13.50^\circ$, cuya banda es alta y angosta. Este hecho se asocia con un notable apilamiento de capas de planos $[0\ 0\ 2]$ en la dirección c con una separación entre ellos de 0.65 nm ($6.55\text{ \AA}$). Asimismo se observa una señal tenue de la reflexión $[0\ 0\ 4]$. A $2\theta = 32.98^\circ$ se presentan los planos $[1\ 0\ 0]$ con una señal notoria, sin una pérdida total de su forma simétrica, hecho relacionado también con el apilamiento. [20]

Tabla V. Valores de 2θ y distancias interplanares del material obtenido de la descomposición del tetratungstato de cetiltrimetilamonio (TTCTMA*) en N_2 a 450 °C y 2 h. Muestra SH2

2θ	33.4058	38.0617	59.6103	69.6075
R	0.2911	0.3319	0.5201	0.6074
sen R	0.2864	0.3258	0.4969	0.5707
$d(\epsilon) \text{ \AA}$	2.6842	2.3597	1.5501	1.3494
$d(f) \text{ \AA}$	2.667	2.2772	1.5458	1.3449
(h k l)	(1 0 1)	(1 0 3)	(0 0 8)	(1 0 8)

Los valores de 2θ son 33.40°, 38.06°, 59.61°, 69.60° a los cuales les corresponde las familias de planos [1 0 1], [1 0 3], [0 0 8], [1 0 8]. En la Fig. 28 se aprecia la notable ausencia de la familia de planos [0 0 2], esto se debe a la dispersión del material (escasas capas atómicas), por lo que se esperaría que la estructura del WS_2 -2H esté compuesta por cristalitas con pocas capas atómicas.

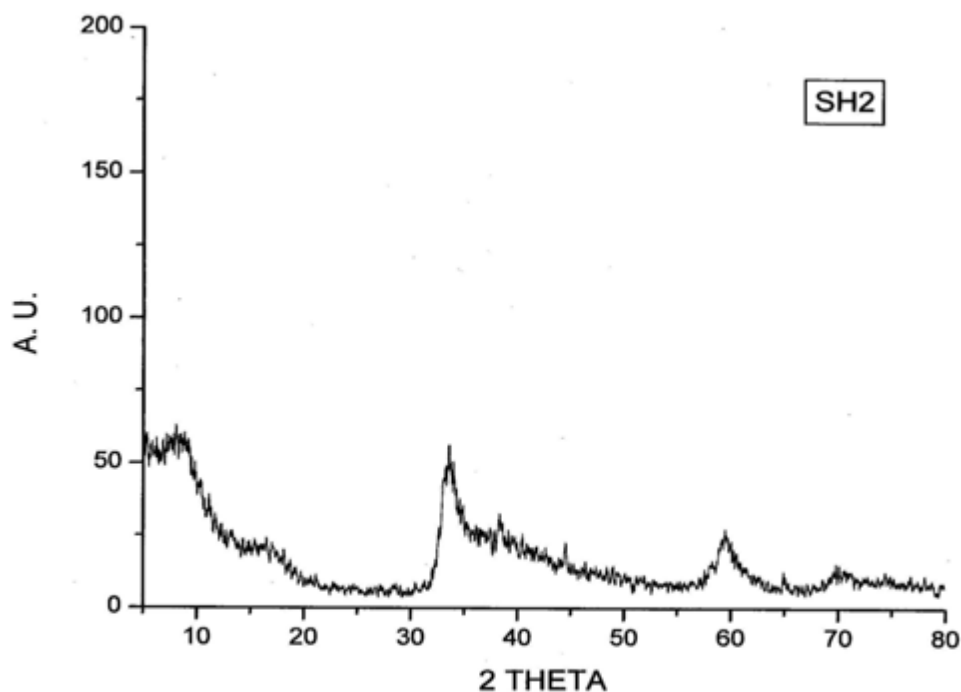


Fig. 28 Difractograma de la muestra SH2

En el difractograma de la muestra SH2 de la Fig. 28 se nota la perdida de apilamiento, así como la ausencia de las reflexiones $[0\ 0\ 4]$ y $[1\ 0\ 5]$, además la señal correspondiente a $[1\ 0\ 3]$ es débil. De existir la reflexión $(1\ 0\ 0)$ característica del desorden de las capas en la estructura se fusionaría con la $[101]$.

Tabla VI. Valores de 2θ y distancias interplanares del material obtenido de la descomposición del tetratungstato de amonio en $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 20% a 450°C y 2 h. Muestra SH3

2θ	13.54	28.34	32.27	39.55	48.9029	58.217	69.6133
R	0.118	0.247	0.293	0.345	0.4267	0.508	0.6074
sen R	0.118	0.244	0.286	0.338	0.4138	0.4864	0.5707
d(ϵ) Å	6.52	3.147	2.69	2.277	1.8614	1.5835	1.3496
d(f) Å	6.18	3.089	2.66	2.27	1.8335	1.5783	1.3449
(h k l)	(0 0 2)	(0 0 4)	(1 0 1)	(1 0 3)	(1 0 5)	(1 1 0)	(1 0 8)

En tabla VI se resumen los valores de 2θ y sus respectivas distancias interplanares experimentales, las cuales al ser comparadas con las distancias interplanares reportadas de la tarjeta 00-008-0237 del International Centre for Diffraction Data conducen a la identificación del compuesto $\text{WS}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

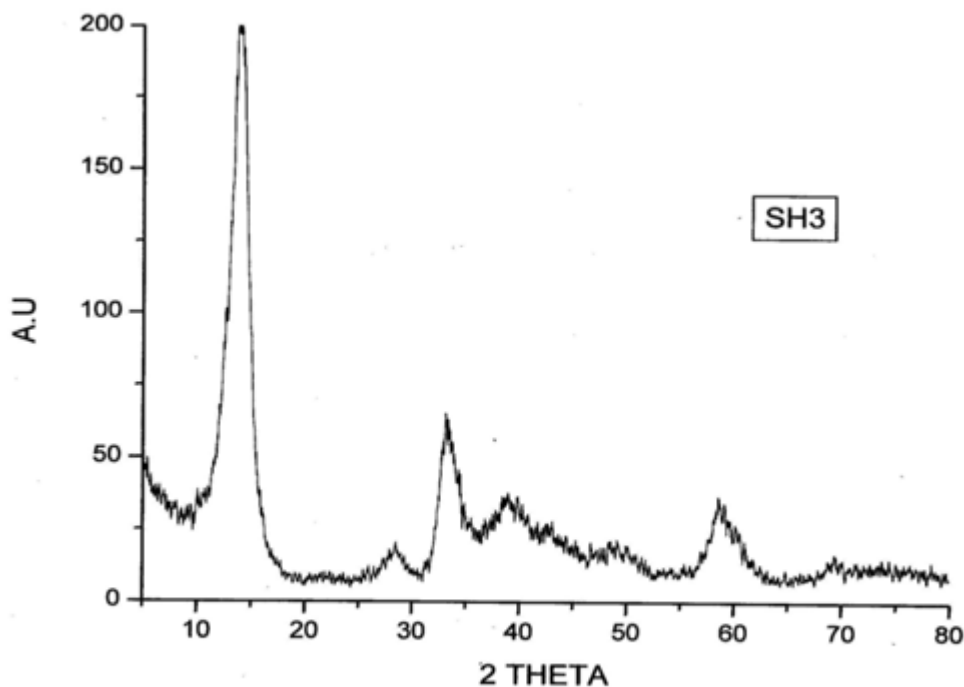


Fig. 29 Difractograma de la muestra SH3

La Fig. 29 muestra que las reflexiones más representativas se encuentran a $2\theta = 13.54^\circ$, 28.34° , 32.27° , 39.55° , 48.90° , 58.21° y 69.633° que corresponden las familias de planos $[0\ 0\ 2]$, $[0\ 0\ 4]$, $[1\ 0\ 1]$, $[1\ 0\ 3]$, $[1\ 1\ 0]$ y $[1\ 0\ 8]$ respectivamente. Los difractogramas de las Figs. 27 y 29 muestran una notable similitud, lo que significa que en ambos casos la descomposición del tetratungstato de amonio produce un sulfuro de tungsteno, $\text{WS}_2\text{-SH}$ hexagonal, cuyo apilamiento de los planos $[0\ 0\ 2]$ en la dirección c es semejante en ambas muestras. La forma de los difractogramas de las Figs. 27 y 29 coinciden con la de una estructura pobremente cristalina, cuyo apilamiento va dependiendo de la temperatura de acuerdo a lo reportado. [20]

En nuestro caso, se observó que el apilamiento de los cristales dependió del tratamiento de descomposición. La reflexión $[0\ 0\ 4]$ aparece en la muestra denominada molibdenita natural.

Tabla VII. Valores de 2θ y distancias interplanares del material obtenido de la descomposición del tetratungstato de cetiltrimetilamonio (TTCTMA*) en $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 20% a 450 °C y 2 h. Muestra SH4

2θ	13.5978	33.1862	39.4644	49.46	58.6508	69.00
R	0.1183	0.2894	0.3443	0.431	0.5117	0.602
sen R	0.1181	0.2854	0.3374	0.4177	0.4897	0.566
d(ϵ) Å	6.5054	2.6967	2.2797	1.84	1.5724	1.36
d(t) Å	6.18	2.667	2.2772	1.8335	1.5783	1.357
(h k l)	(0 0 2)	(1 0 1)	(1 0 3)	(1 0 5)	(1 1 0)	(2 0 1)

La indexación del patrón de difracción de rayos X conduce también a la identificación del sulfuro de tungsteno, WS_2 -2H. Los valores de $2\theta = 13.59^\circ, 33.18^\circ, 39.46^\circ, 58.65^\circ, 69.00^\circ$ corresponden a las familias de planos [0 0 2],[1 0 1],[1 0 3],[1 0 5],[1 1 0],[2 0 1].

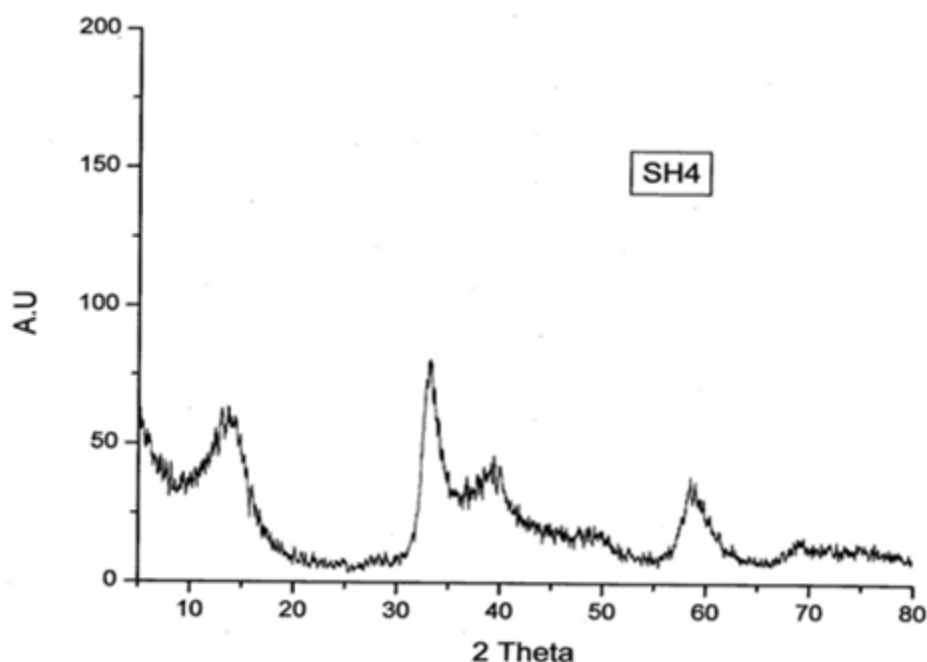


Fig. 30 Difractograma de la muestra SH4

En el difractograma se aprecia a $2\theta = 13.5978^\circ$, la reflexión característica de la familia de planos $[0\ 0\ 2]$. En las figuras correspondientes a SH2 y SH4, se observan ligeras diferencias en las bandas de $[0\ 0\ 2]$, un poco más intensa en el sulfuro de tungsteno obtenido por la descomposición del precursor TTCTMA*.

Esto significa que la descomposición del precursor TTCTMA* conduce a la formación de un sulfuro de tungsteno, microcristalino con mayor apilamiento en la dirección $[0\ 0\ 2]$ cuando es descompuesto en ambiente de H_2S e H_2 . La familia de planos $[1\ 0\ 3]$ también emerge en este último caso. Por lo que podría asociarse a esta muestra una mejor cristalinidad, ya que sus reflexiones son ligeramente más pronunciadas que en materiales amorfos.

LA INFLUENCIA DEL GRUPO ALQUILO

La introducción del grupo alquilo, en este caso el grupo cetil, condujo a una disminución en el apilamiento de los planos $[0\ 0\ 2]$. Esta disminución es más notoria cuando la descomposición del precursor TTCTMA* se lleva a cabo en N_2 y la señal prácticamente desaparece, por lo que se concluye que este método de síntesis y posterior descomposición conduce a un proceso de exfoliación, situación mencionada por otros investigadores [12] en un estudio de descomposición in-situ del precursor TTCTMA*. La ausencia de esta familia $[0\ 0\ 2]$ también fue detectada al descomponer el precursor TTCTMA* de forma ex-situ en N_2 .

No así en el precursor TTCTMA* descompuesto en H_2S e H_2 en donde se conserva el apilamiento de dichos planos, sugiriendo la presencia de cristalitos de sulfuro de tungsteno de mayor tamaño. Por lo tanto podemos señalar que la descomposición del precursor TTCTMA* es influenciada por la mezcla de descomposición.

VI. CONCLUSIONES

Los difractogramas de XRD del catalizador derivado de la tiosal $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$, descompuesta tanto en N_2 como en la mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, corresponden a una fase $\text{WS}_2\text{-2H}$ con características microcristalinas, ya que la mayoría de las reflexiones son atenuadas y anchas. En ambos casos se observa la reflexión corresponde a la familia de planos $[002]$, lo cual indica que los microcristales tienen apilamiento de varias capas en su dirección c .

Los difractogramas de XRD del catalizador derivado del precursor TTCTMA*, descompuesta tanto en N_2 como en la mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, también corresponden a una fase $\text{WS}_2\text{-2H}$ con características microcristalinas, donde aún la reflexión $[002]$ apenas se distingue, lo cual indica que los microcristales poseen escasas capas de WS_2 , implicando menor tamaño promedio (mayor dispersión) comparado con el de los microcristales de WS_2 obtenidos a partir de tiotungstato de amonio. Este resultado se atribuye al contenido de carbono del precursor.

VII. BIBLIOGRAFÍA

7.1 LIBROS

- Asimov Isaac, *Cómo descubrimos el Petróleo*, Editorial Molino, Barcelona España, 1984
 - Charles N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in practice*, McGraw-Hill, United States of America, 1980
- Tabla III. Variación del contenido de azufre en Petróleo crudo de Kuwait con el punto de ebullición; pp. 260 F.W. B. Porter et al., British Patent 710,342, in Schuman and Shalit, 1970 ,p. 293
- Sergio Fuentes, Gabriela Díaz, *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?*, Fondo de Cultura Económica, México, 1991
 - Fisicoquímica*, 3ra edición, Atkins, EUA ,1991
 - Peter Atkins, Julio de Paulo, *Química Física*, 8ª Edición, Editorial Medica Panamericana, Buenos Aires Argentina, 2008
 - Carlos Ruiz Mejía, *Trampas de luz La Ciencia para todos*, núm. 27, Secretaria de Educación Pública/Fondo de Cultura Económica, México, 1987
 - Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, *X-Ray Diffraction procedures*, John Wiley & Sons Inc., United States of America, 1954

7.2 INTERNET

Chow Pangtay Susana, *Petroquímica y Sociedad*, Fondo de Cultura Economía, Secretaria de Educación Pública, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

Tabla II. Mezclas de hidrocarburos obtenidos en la destilación fraccionada del petróleo

<http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/petroqui.html>

06/03/10

<http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/index.html>

30/04/10

Fig. 2 Estructura de sulfuro de molibdeno

<http://www.imp.mx/investigacion/img/imglab/AMRyS01b.jpg>

11/05/10

Fig. 7 Redes de Bravais

http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/archivos_03/bravais.jpg

11/05/10

<http://www.smcr.fisica.unam.mx/8temasutiles/articulosutiles/origen1.htm>

17/05/10

<http://www.infra.com.mx/>

06/09/10

Fig. 9 Interpretación de la difracción de rayos X por un cristal

http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html

17/06/10

Fig. 4 Ejemplos de ordenamiento atómico

http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05.html

20/09/10

Fig. 3 Mineral Tungstenita: WS₂ variedad tungstenita-2H

<http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=2492>

30/09/10

7.3 ARTÍCULOS CIENTÍFICOS

[1] W. Trakarnpruk; B. Seentrakoon, *Hydrodesulfurization Activity of MoS₂ and Bimetallic Catalyst Prepared by in Situ Decomposition of Thiosalt*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 46, No. 7, 2007, pp. 1874-1882

[2] Hikk-al, et al., *The Preparation and Properties of Transition Metal Dichalcogenide Single Crystal*, Journal of Crystal Growth 15, 1972, pp. 93-101

[3] R. Candia; B. Clausen; H. Tøpsoe, *The origin of catalytic synergy in unsupported Co-Mo HDS catalysts*, Journal of Catalysis, Volume 77, Issue 2, October 1982, pp. 564-566

[4] R. Candia; B. Clausen; H. Tøpsoe, *On the Role of Promoter Atoms in Unsupported Hydrodesulfurization Catalyst: Influence of Preparation Method*, Bulletin de la Société Chimiques de Belgique, Volume 90, No. 12, 1981, pp. 1225-1232

- [5] John W. McDonald, et al., *Syntheses and Characterization of Ammonium and Tetraalkylammonium Thiomolybdates and Thiotungstates*, *Inorganica Chimica Acta* 72, 1983, pp. 205-210
- [6] G. Alonso, et al., *Synthesis and characterization of tetraalkylammonium thiomolybdates and thiotungstates in aqueous solution*, *Inorganica Chimica Acta*, Volume 274, Issue 1, 1 June 1998, pp. 108-110
- [7] R.R. Chianelli; G. Berhault, *Symmetrical synergism and the role of carbon in transition metal sulfide catalytic materials*, *Catalysis Today*, Volume 53, No. 3, 5 November 1999, pp. 357-366
- [8] P. Afanasiev, et al., *Studies in Surface Science and Catalysis* 130, eds. A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz and J.L.G. Fierro (Elsevier Science, 2000) p. 2771
- [9] R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, US Patent 4288422, Method of preparing chalcogenides of group VIII by low temperature precipitation from monaqueous solution, the products produced by said method and their use as catalysts, 1981
- [10] T. A. Pecoraro; R. R. Chianelli, *Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides*, *Journal of Catalysis*, Volume 67, Issue 2, February 1981, pp. 430-445
- [11] Chianelli, et al., *The Reactivity of MoS₂ single crystal edge planes*, *Journal of Catalysis*, Volume 92, Issue 1, March 1985, pp. 56-63
- [12] R.L. Seiver, R.R. Chianelli, US Patent 4430443, Supported carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts, their preparation and use, 1984
- [13] R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, US Patent 4826797, Carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts, 1989

- [14] R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, US Patent 4508847, Carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts, 1985
- [15] T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, US Patent 4528089, Hydrogenation processes using carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts, 1985
- [16] G. Alonso, et al., *Preparation of MoS₂ catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates*, Catalysis Today 43, 1998, pp. 117-122
- [17] G. Alonso, et al., *Preparation of MoS₂ and WS₂ catalysts by in situ decomposition of ammonium thiosalts*, Catalysis Letters 52, 1998, pp. 55
- [18] R. Romero-Rivera, et al., *Cyclohexene hydrogenation with molybdenum disulfide catalysts prepared by ex situ decomposition of ammonium thiomolybdate-cetyltrimethylammonium thiomolybdate mixtures*, Catalysis Today, Volume 130, Issues 2-4, 30 January 2008, pp. 354-360
- [19] G. Alonso, R.R. Chianelli, *WS₂ catalysts from tetraalkyl thiotungstate precursors and their current in situ activation during HDS of DBT*, Journal of Catalysis, Volume 221, Issue 2, 25 January 2004, pp. 657-661
- [20] K.S. Liang, et al., *Structure of poorly crystalline MoS₂- A modeling study*, Journal of Non-Crystalline Solids 79, 1986, pp. 251-273

VIII. ANEXOS

8.1 Anexo A Reactivos

COMPUESTO	Metatungstato de amonio hidratado $\geq 66.5\%$ (W)
COMPAÑÍA	Aldrich 358975-100 G
FORMULA LINEAL	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
PESO MOLECULAR	2956.30 (base anhidra)
# CAS	12333-11-8

COMPUESTO	Hidróxido de Amonio
COMPAÑÍA	General Chemical Corporation 124-6645-085-02
FORMULA LINEAL	NH_4OH
PESO MOLECULAR	39.99
# CAS	1336-21-6
CONCENTRACION	28 - 30 % Amoniaco

COMPUESTO	Cloruro de Cetiltrimetilamonio
COMPAÑÍA	Aldrich 292737-500ML
FORMULA LINEAL	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3$
PESO MOLECULAR	320
# CAS	112-02-7
CONCENTRACION	25 wt. % en H_2O

COMPUESTO	Sulfuro de Hidrógeno
COMPAÑÍA	Infra S.A. de C.V.
FORMULA LINEAL	H ₂ S
PESO MOLECULAR	34.1
# CAS	7783-06-4
#UN	1053
FAMILIA QUIMICA	Hidruro no metálico

COMPUESTO	Hidrógeno Ultra Alta Pureza (99.999 % min)
COMPAÑÍA	Infra S.A. de C.V.
FORMULA LINEAL	H ₂
PESO MOLECULAR	2.016
# CAS	1333-74-0
#UN	1049
FAMILIA QUIMICA	Gases inflamables

COMPUESTO	Nitrógeno Alta Pureza (99.997 % min)
COMPAÑÍA	Infra S.A. de C.V.
FORMULA LINEAL	N ₂
PESO MOLECULAR	28.01
# CAS	7727-37-9
#UN	1066
FAMILIA QUIMICA	Gases Inertes

8.2 Anexo B Equipo

EQUIPO	Horno de tubo
MARCA	Lindberg/Blue M
# MODELO	STF55433C
VOLTS	240
AMPS	25
WATTS	6.0 KW
HZ	50/60
RANGO DE TEMP. MAX.	1500 °C
# SERIE	U14K-490912-UK

8.3 Anexo C Tarjeta 00-008-0237 del WS2-2H International Centre for Diffraction Data

00-008-0237

May 6, 2010

Status Primary **QM:** Indexed (I) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** W S2 **Weight %:** S25.86 W74.14 **Atomic %:** S66.67 W33.33
Compound Name: Tungsten Sulfide **Mineral Name:** Tungstenite-2H, syn

Radiation: CuK α 1 **λ :** 1.5405 **Intensity:** Diffractometer **Reference:** Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 8, 65 (1959).

SYs: Hexagonal **SPGR:** P63/mmc (194) **AuthCellVol:** 106.5 **Z:** 2.000
Author's Cell [AuthCell-a: 3.154 **AuthCell-c:** 12.362 **AuthCellVol:** 106.5] **Dcalc:** 7.733 **SS/FOM:** F 30.0 = 19(0.034; 45.0) **Reference:** Ibid.

Space Group: P63/mmc (194) **Z:** 2 **Molecular Weight:** 247.97
Crystal Cell [XtlCell-a: 3.154 **XtlCell-b:** 3.154 **XtlCell-c:** 12.362 **XtlCell.a:** 90 **XtlCell.β:** 90 **XtlCell.γ:** 120 **XtlCellVol:** 106.50]
Crystal Data Axial Ratio [c/a: 3.9195]
Reduced Cell [RedCell-a: 3.154 **RedCell-b:** 3.154 **RedCell-c:** 12.362 **RedCell.a:** 90 **RedCell.β:** 90 **RedCell.γ:** 120 **RedCellVol:** 106.5]

Pearson: hP6.00 **Prototype Structure:** Mo S2 **Mineral Classification:** 2H (Group), 2H (Group)
Subfile(s): Common Phase, Corrosion, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral), NBS Pattern, Primary Pattern **Last Modification Date:** 01/24/2006
Cross-Ref PDF #'s: 01-084-1398 (Primary), 01-084-1399 (Primary), 01-087-2417 (Alternate), 04-003-4478

Database Comments: Analysis: Spectroscopic analysis showed <0.1% Mg, Si, <0.01% Cr, Cu, Mn, Pb. Color: Black. Sample Preparation: Sample made at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by combination of the elements in a sealed fused silica tube at 900 C. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-008-0237 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	2 θ	d(Å)	I	h	k	l
14.32	6.18	100	0	0	2	49.6836	1.8335	18	1	0	5	68.6626	1.3658	4	2	0	0	86.2226	1.1271	<1	1	0	10
28.8796	3.089	14	0	0	4	55.8238	1.6455	2	1	0	6	69.1418	1.3575	4	2	0	1	88.5187	1.1037	8	1	1	8
32.7652	2.731	25	1	0	0	58.4242	1.5783	16	1	1	0	69.8832	1.3449	4	1	0	8	95.6716	1.0392	2	1	0	11
33.5745	2.667	25	1	0	1	59.7759	1.5458	8	0	0	8	75.9101	1.2524	8	1	1	6	96.808	1.03	4	0	0	12
35.9207	2.498	8	1	0	2	60.5096	1.5288	14	1	1	2	77.0862	1.2362	2	0	0	10	100.5923	1.0012	4	2	1	3
39.5415	2.2772	35	1	0	3	62.5755	1.4832	4	1	0	7	77.7422	1.2274	2	1	0	9	104.7419	0.9726	4	1	1	10
43.902	2.0606	12	0	0	6	66.4823	1.4052	6	1	1	4	80.2369	1.1954	4	2	0	5	107.9534	0.9524	4	2	1	5

