

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**



**CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE CATALIZADORES  
NO SOPORTADOS TIPO FeMoS POR ESPECTROSCOPIA  
FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X**

Tesis  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA  
**ALMA CRISTINA ORTIZ MATURÍN**

DIRECTORES DE TESIS  
**DRA. LILIAN BEATRIZ ROMERO SÁNCHEZ**  
**DR. JORGE NOÉ DÍAZ DE LEÓN HERNÁNDEZ**

**TIJUANA, B.C.**

**ABRIL 2023**



## AGRADECIMIENTOS

*A mi madre, por todo el cariño que me has dado, por ser mi mayor refugio y por siempre creer en mí. Gracias por todo.*

*A mi familia, en especial a mis tías, que siempre estuvieron allí para sacarme una sonrisa en los momentos más difíciles.*

*A la Dra. Lilian Beatriz Romero Sánchez y al Dr. Juan Cruz Reyes, gracias por su guía, sus consejos, su paciencia y por su pasión al enseñar.*

*Al Dr. Noé Díaz de León Hernández por su amabilidad, su tiempo y por compartir su conocimiento conmigo.*

*A mis amigos de la facultad, Paul, por estar allí y escucharme cada vez que lo necesitaba. Uriban, por acompañarme siempre en este viaje por la universidad y por todo tu apoyo. Y a todos mis compañeros de clase, que todos podamos seguir brillando en cada paso de nuestra vida profesional.*

*A todas las personas que compartieron parte de mi camino, aunque algunas quedaron en el pasado, tuvieron un gran impacto en mi vida y siempre estaré agradecida.*

*Finalmente agradecimientos especiales al Dr. David Domínguez y al proyecto PAPIIT-IN-104122.*

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>9</b>
<b>CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA XPS</b> .....	<b>10</b>
2.1. Antecedentes.....	10
2.1.1. <i>Radiación electromagnética</i> .....	10
2.1.2. <i>Fotón</i> .....	12
2.1.3. <i>Fenómeno fotoeléctrico</i> .....	12
2.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	14
2.2.1. <i>Generación de fotoelectrones</i> .....	14
2.2.2. <i>Sensibilidad superficial</i> .....	16
2.2.3. <i>Entorno químico</i> .....	17
2.2.4. <i>Identificación de picos</i> .....	18
2.2.5. <i>Aplicaciones de la espectroscopía XPS</i> .....	19
<b>CAPÍTULO 3: CATALIZADORES FeMoS</b> .....	<b>20</b>
3.1. Antecedentes.....	20
3.1.1. <i>Catálisis heterogénea</i> .....	20
3.1.2. <i>Hidrodesulfuración</i> .....	21
3.1.3 <i>Sulfuros de metales de transición</i> .....	23
3.1.4. <i>Métodos de síntesis de catalizadores TMS</i> .....	24
3.1.4.1 <i>Método de descomposición de tiosales</i> .....	25
3.1.5 <i>Catalizadores MoS<sub>2</sub></i> .....	26
3.1.6. <i>Catalizadores bimetálicos (promotores)</i> .....	26
3.1.7. <i>El rol del carbono en MoS<sub>2</sub></i> .....	27
3.2. Catalizadores bimetálicos FeMoS.....	29
<b>CAPÍTULO 4: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LOS CATALIZADORES FeMoS</b> .....	<b>30</b>
4.1. Desarrollo experimental.....	30
4.1.1. <i>Síntesis de precursores</i> .....	30
4.1.2. <i>Preparación de los catalizadores</i> .....	31
4.1.3. <i>Caracterización por XPS</i> .....	31
4.2. Resultados y discusión .....	32
4.2.1. <i>XPS</i> .....	32
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES</b> .....	<b>39</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>40</b>

## LISTA DE FIGURAS

		Página
<b>Fig. 1.</b>	Onda electromagnética.....	10
<b>Fig. 2.</b>	Propiedades de las ondas electromagnéticas.....	10
<b>Fig. 3.</b>	Espectro electromagnético.....	11
<b>Fig. 4.</b>	Experimento del efecto fotoeléctrico.....	13
<b>Fig. 5.</b>	Diagrama simplificado de un equipo XPS.....	15
<b>Fig. 6.</b>	Procesos que resultan de irradiar una muestra con rayos X: a) emisión de fotoelectrones y b) emisión de electrones Auger.....	16
<b>Fig. 7.</b>	Interacción de los electrones emitidos con la muestra y su identificación en el espectro.....	17
<b>Fig. 8.</b>	Intensidad de los picos para cada orbital.....	18
<b>Fig. 9.</b>	Separación entre picos para Mo 3d en un espectro XPS de trióxido de molibdeno.....	19
<b>Fig. 10.</b>	Esquema de una reacción catalizada por un catalizador sólido. La línea roja punteada representa la reacción sin catalizar y la línea azul corresponde a la reacción con catalizador .....	21
<b>Fig. 11.</b>	Ejemplos de compuestos azufrados en el petróleo.....	22
<b>Fig. 12.</b>	Mecanismo de reacción de HDS de DBT por MoS <sub>2</sub> .....	23
<b>Fig. 13.</b>	Posición periódica de los catalizadores TMS comparado con su actividad catalítica por milimol de metal en la reacción de HDS de DBT a 400°C.....	24
<b>Fig. 14.</b>	Estructura cristalina hexagonal del MoS <sub>2</sub> .....	26
<b>Fig. 15.</b>	Esquema del modelo de decoración o “CoMoS” .....	27
<b>Fig. 16.</b>	Esquema de la formación y estabilización del catalizador de carburo de Mo soportado por sulfuro, sin promotor.....	28
<b>Fig. 17.</b>	Esquema de la formación y estabilización del catalizador de carburo de Co/Mo soportado por sulfuro (CoMoC).....	29
<b>Fig. 18.</b>	Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X utilizado para la caracterización de los catalizadores.....	32
<b>Fig. 19.</b>	Espectros XPS correspondientes a Mo 3d, S 2p, C 1s y O 1s, regiones de línea de emisión central para la serie de catalizadores: (a) Mo-1, (b) Mo-2, (c) Mo-3 y (d) Mo-4.....	33
<b>Fig. 20.</b>	Descomposición de los espectros XPS relacionados con la región de la línea de emisión del núcleo de Fe 2p de los catalizadores Mo-2 y Mo-4.....	34
<b>Fig. 21.</b>	Descomposición del espectro en la región de emisión del núcleo Mo 3d.....	34
<b>Fig. 22.</b>	Descomposición del espectro en la región de emisión del núcleo C 1s.....	35
<b>Fig. 23.</b>	Descomposición del espectro en la región de emisión central de O 1s para todos los catalizadores.....	36
<b>Fig. 24.</b>	Descomposición del espectro en la región de emisión del núcleo S 2p.....	37

## LISTA DE TABLAS

	<b>Página</b>
<b>TABLA I.</b> Energía de amarre para algunos estados químicos de C 1s.....	<b>17</b>
<b>TABLA II</b> Energías de amarre para diferentes estados de oxidación del Ti 2p <sub>3/2</sub> .....	<b>18</b>
<b>TABLA III</b> Precursor empleado y composición de los catalizadores sintetizados.....	<b>30</b>
<b>TABLA IV</b> Composición atómica general de la superficie de los catalizadores.....	<b>32</b>
<b>TABLA V</b> Análisis elemental de superficie y relaciones atómicas.....	<b>33</b>
<b>TABLA VI</b> Análisis semicuantitativo XPS para todos los catalizadores.....	<b>38</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Alúmina
<b>Ar</b>	Argón
<b>ATM</b>	Tetratiomolibdato de amonio
<b>BE</b>	Energía de amarre
<b>C</b>	Carbono
<b>Co</b>	Cobalto
<b>DBT</b>	Dibenzotiofeno
<b>DDS</b>	Ruta de desulfuración directa
<b>EPA</b>	Agencia de Protección Ambiental
<b>eV</b>	Electronvolt
<b>Fe</b>	Hierro
<b>FeMoS</b>	Catalizador bimetálico de sulfuro de molibdeno promovido por hierro
<b>FeS<sub>2</sub></b>	Sulfuro de hierro
<b>H<sub>2</sub></b>	Hidrógeno gas
<b>H<sub>2</sub>S</b>	Sulfuro de hidrógeno
<b>HDS</b>	Hidrodeshidrosulfuración
<b>HDT</b>	Hidrotratamiento
<b>HSP</b>	Precipitación homogénea de sulfuros
<b>HTMATM</b>	Tetratiomolibdato de hexiltrimetilamonio
<b>HYD</b>	Ruta de hidrogenación
<b>Hz</b>	Hertz
<b>ITD</b>	Descomposición de tiosales impregnadas
<b>keV</b>	Kiloelectronvolt
<b>Mo</b>	Molibdeno
<b>MoS<sub>2</sub></b>	Sulfuro de molibdeno
<b>N</b>	Nitrógeno
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrógeno gas
<b>Ni</b>	Níquel
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>NOM</b>	Norma Oficial Mexicana
<b>O</b>	Oxígeno
<b>Os</b>	Osmio
<b>Pa</b>	Pascal
<b>REM</b>	Radiación electromagnética
<b>Ru</b>	Rutenio
<b>S</b>	Azufre
<b>s</b>	Segundos
<b>TMS</b>	Sulfuros de metales de transición
<b>UHV</b>	Ultra alto vacío

**W**  
**WS<sub>2</sub>**  
**XPS**

Tungsteno  
Sulfuro de tungsteno  
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X



## CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

La superficie de un material sólido puede ser definida como la capa atómica más externa que está en contacto con el medio circundante. Es en ella donde ocurren diversos fenómenos tales como la oxidación, corrosión, adsorción, actividad catalítica, entre otros. En términos cuantitativos, esta capa superficial es de aproximadamente 1 nm o de hasta 3 capas atómicas, según el material; sin embargo es una de las más importantes debido a su potencial de reactividad, ya que representa una transición entre diferentes fases, ya sea ambiente-sólido o sólido-sólido [1]. La superficie presenta propiedades distintas a las capas más internas del mismo material, ya que en este último caso los átomos solamente estarán rodeados de otros átomos similares.

El estudio de las propiedades de la superficie de un material tiene diversos ámbitos de aplicación, siendo uno de ellos la catálisis. Es especialmente importante en la catálisis heterogénea, en donde el catalizador es comúnmente un sólido y los reactivos y productos están en diferente estado de agregación, ya sea líquido o gas. La reacción inicia al adsorberse los reactivos en la superficie del catalizador, para después ser activados, ocurriendo la reacción química con la subsecuente desorción de los productos formados [2].

La catálisis es aplicada en la mayoría de los procesos industriales actuales, siendo uno de los más importantes en las refinerías del petróleo crudo, específicamente en la remoción del azufre del petróleo (hidrodesulfuración). Los catalizadores destinados a este fin dominan el mercado a nivel mundial en términos de volumen, ya que uno de sus principales objetivos es reducir las emisiones contaminantes al medio ambiente, así como mejorar la calidad de los productos finales [3]. Al ser los combustibles fósiles la principal fuente de energía, este proceso adquiere gran relevancia en la actualidad. Es por estas razones que en los últimos años se buscan catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) más eficientes. Los catalizadores más utilizados en el proceso de HDS consisten principalmente en sulfuros de molibdeno o tungsteno promovidos con cobalto o níquel en un soporte de alúmina. Se ha estudiado también al hierro como promotor del sulfuro de molibdeno como una alternativa de bajo costo.

Para evaluar las propiedades de estos materiales existen diversas técnicas de caracterización. Como se mencionó anteriormente, debido a que la catálisis es un proceso que ocurre en la superficie, resulta conveniente utilizar la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), ya que posee la ventaja de ser una técnica altamente sensible a la superficie, con una profundidad de análisis aproximadamente de entre 3 y 10 nm. Proporciona información cualitativa y cuantitativa, siendo capaz de detectar todos los elementos presentes en un material (excepto hidrógeno y helio) con una abundancia aproximada de 0.1% atómico, incluyendo sus estados de oxidación (dependiendo de la fuente utilizada) [4].

El objetivo principal de este trabajo es realizar una revisión bibliográfica de los fundamentos de la técnica de XPS y utilizarla para caracterizar la superficie de catalizadores no soportados tipo FeMoS.

## CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA XPS

### 2.1. Antecedentes

#### 2.1.1. Radiación electromagnética

La radiación electromagnética (REM) se refiere a los procesos en que se emiten y transmiten ondas electromagnéticas, las cuales se componen de un campo eléctrico y uno magnético, que oscilan de manera perpendicular uno del otro [5].

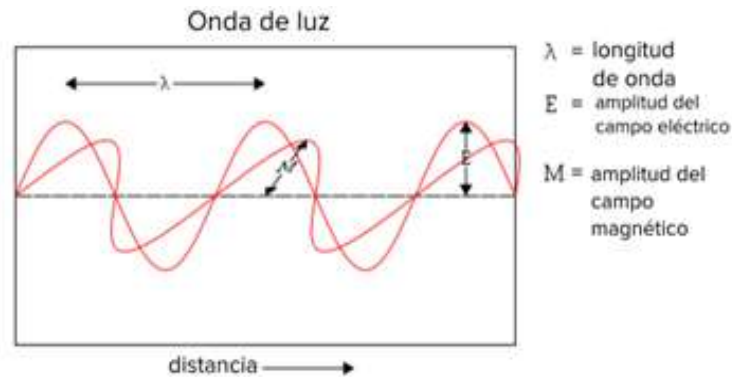


Fig. 1. Onda electromagnética. [6]

Estas ondas llevan consigo una energía asociada que tiene que ver con su longitud de onda, es decir, la distancia horizontal que existe entre dos crestas consecutivas (o valles) de la onda electromagnética. Es precisamente de esta manera en que es clasificada la REM, por su longitud de onda (o su frecuencia), lo cual se esquematiza en el denominado espectro electromagnético [6].

Para poder comprender mejor este espectro, es conveniente abordar antes algunas de las propiedades básicas que poseen las ondas electromagnéticas. Anteriormente se mencionó a la longitud de onda, que es parte de estas características.

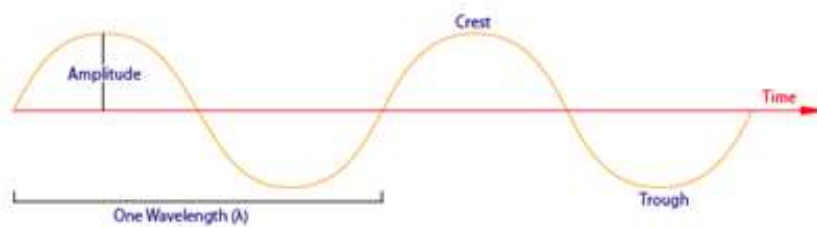


Fig. 2. Propiedades de las ondas electromagnéticas. [6]

Muy relacionada con esta propiedad es la frecuencia que se define como el número de ciclos en una unidad de tiempo, es decir, las longitudes de onda completas que pasan por un

punto dado en el espacio por segundo. La frecuencia se representa con la letra griega  $\nu$  y sus unidades son los Hertz (Hz). La longitud de onda y la frecuencia son inversamente proporcionales y su relación se establece en la expresión,

$$c = \lambda \nu \tag{1}$$

en donde  $c$  es la velocidad de la luz ( $3.00 \times 10^8$  m/s) y  $\lambda$  se refiere a la longitud de onda. De esta expresión se deduce que al aumentar la longitud de onda, menor es la frecuencia y viceversa, y que cualquier REM viaja a la velocidad de la luz [6].

Otra propiedad de estas ondas es su amplitud, definida como “la medida de la magnitud de la máxima perturbación del medio producida por la onda” [7]. La amplitud define la intensidad de la onda electromagnética. Esto también significa que a mayor amplitud es mayor el área en la que incide la REM. Finalmente, las ondas también poseen un periodo, que se representa por  $T$  y es el inverso de la frecuencia, es decir, el tiempo que transcurre para que la onda complete un ciclo [7].

Una vez establecido esto, se había mencionado anteriormente que el espectro electromagnético es la manera en que es clasificada toda la REM conocida y se esquematiza de la siguiente manera:

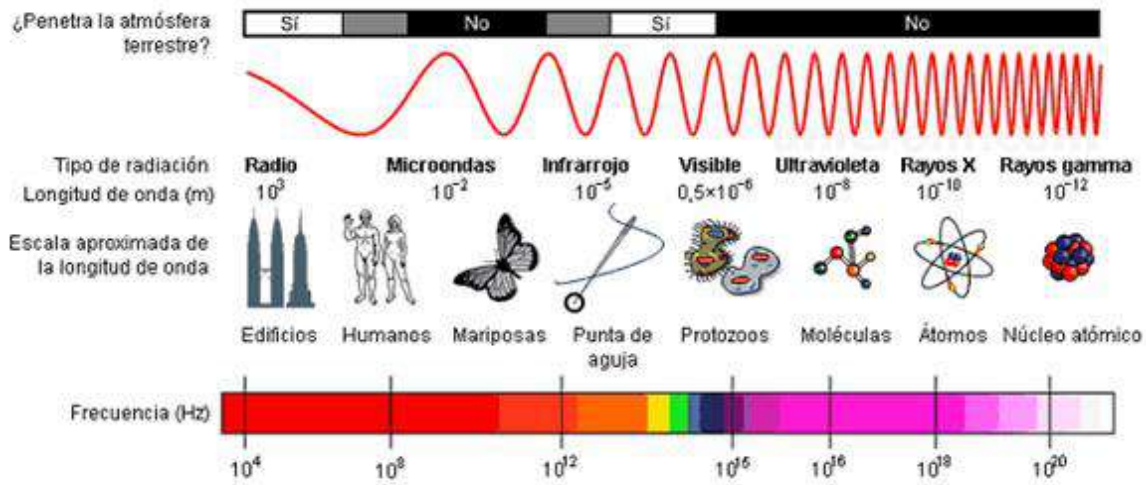



Fig. 3. Espectro electromagnético. [8]

En la Fig. 3, el lado izquierdo del espectro corresponde a frecuencias más bajas (y por lo tanto longitudes de onda mayores); lo que significa que estas ondas son menos energéticas. Una pequeña parte del espectro pertenece a la luz visible, que comprende las frecuencias aproximadamente entre  $4.28 \times 10^{14}$  a  $7.5 \times 10^{14}$  Hz, o lo que es lo mismo, entre 380 y 740 nm [7]. Más adelante, hacia la derecha del espectro se encuentran las frecuencias más energéticas, con longitudes de onda más pequeñas. Los rayos X y gamma son las REM con mayor energía conocida y son radiaciones ionizantes indirectas, es decir, que son partículas sin carga con la capacidad de arrancar electrones de átomos y moléculas, creando iones. Esto sucede a partir de



energías superiores a 10 keV ( $2.42 \times 10^{18}$  Hz) y una de las formas en que interactúan con la materia causando ionización es a través del efecto fotoeléctrico [9].

### **2.1.2. Fotón**

Como se ha descrito hasta ahora, la REM tiene un carácter de onda, que viaja a una velocidad en específico en el vacío y que explica diversos fenómenos como la difracción, refracción, reflexión y polarización. Sin embargo, este comportamiento ondulatorio no logra explicar ciertos fenómenos como la interacción de la REM con la materia.

Desde el siglo XVII, Newton propuso la teoría corpuscular de la luz, en la que defendía que la luz era una partícula. Llegó a esta conclusión al darse cuenta de que si pasaba luz blanca por un prisma, ésta se descomponía en distintos colores y pensaba que cada color se componía de un diferente tipo de partícula. Además observó que la luz se reflejaba en superficies planas tal como lo hace una pelota al rebotar sobre una pared [10]. Sin embargo, la teoría ondulatoria predominaría hasta 1900, cuando Planck estudió los cuerpos negros y observó que la REM era absorbida o emitida por la materia en una cantidad muy pequeña y finita, en múltiplos enteros de  $h\nu$ , en donde  $h$  es una constante cuyo valor es  $6.626 \times 10^{-34}$  J-s, la cual actualmente se conoce como constante de Planck; y  $\nu$  es la frecuencia de la REM absorbida o emitida en Hz. Esto estaba en contra de la teoría ondulatoria que postulaba que la REM se emitía y absorbía por la materia en cualquier cantidad. Sin embargo, Planck observó que la energía se intercambia en forma de “paquetes” de energía llamados cuantos, con un tamaño  $h\nu$ . Gracias a esto fue posible el descubrimiento del fotón, la partícula elemental que constituye a toda la REM, la cual viaja a la velocidad de la luz en el vacío y no tiene masa, pero sí una energía asociada denotada en la ecuación de Planck,

$$E_{\text{fotón}} = h\nu \quad (2)$$

en donde  $E_{\text{fotón}}$  es la energía del fotón que se transfiere y se mide en Joules (J). Con esta ecuación se demuestra que la energía está cuantizada y que cuando la materia absorbe un fotón, éste último le transfiere toda su energía a sus átomos o moléculas constituyentes en múltiplos de  $h\nu$ . Sucede lo mismo cuando los átomos o moléculas pierden energía ya que se emite un fotón con la misma cantidad de energía que se perdió. De esta ecuación también se deduce que la energía es directamente proporcional a la frecuencia de la REM, lo que coincide con el espectro electromagnético [6], [11].

### **2.1.3. Fenómeno fotoeléctrico**

Dicho de una manera muy simplificada, el fenómeno o efecto fotoeléctrico consiste en la emisión de electrones de la superficie de un material metálico por acción de una REM incidente sobre la misma, con una energía suficiente que depende del metal en cuestión.

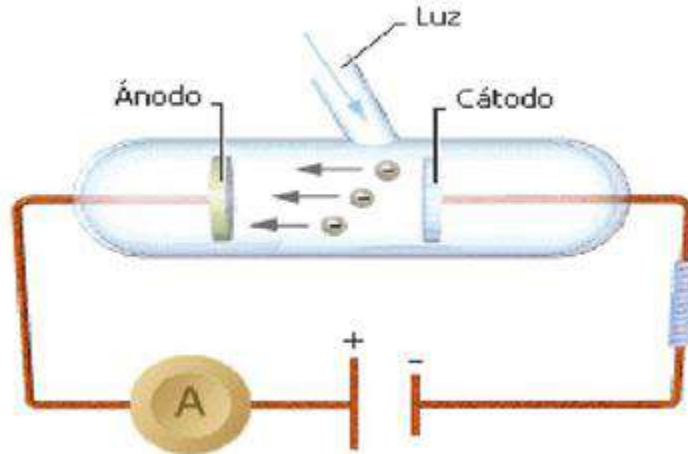


Fig. 4. Experimento del efecto fotoeléctrico. [12]

En 1905 Einstein explicó el fenómeno fotoeléctrico, proponiendo que la luz se componía de fotones que chocan con los electrones del metal sobre el que incidían y éstos eran “expulsados”, tal como una bola de billar golpea a otra. Con esto quedaría finalmente establecida la naturaleza dual de la luz, que se comporta como onda y también como partícula, aunque tuvieron que pasar varios años para que fuera totalmente aceptado.

La Fig. 4 muestra un arreglo experimental del efecto fotoeléctrico, en el que se colocan dos placas metálicas paralelas dentro de un tubo de vidrio al que se le ha aplicado vacío. Estas placas se conectan a un amperímetro y a una batería con un potenciómetro. Cuando se hace incidir una luz con la frecuencia adecuada sobre el cátodo (emisor), se desprenden electrones (llamados fotoelectrones) que son recogidos en el ánodo (placa colectora) y con ello se registra una corriente eléctrica [13].

Con este experimento se observó que los fotoelectrones desprendidos poseen una energía cinética que depende solamente de la frecuencia del haz luminoso y no de su intensidad (amplitud) como explicaba la física clásica. Cuanto mayor es la intensidad, se registra más corriente eléctrica, pero la energía cinética de los fotoelectrones emitidos permanece constante. La intensidad tiene que ver con el número de fotones que se emiten, por lo que al aumentar la amplitud es mayor el área sobre la cual inciden estos y es por eso que se registra más corriente eléctrica, pues se desprenden más electrones. Por otro lado, cuanto mayor es la frecuencia de la luz, mayor energía cinética poseen los fotoelectrones desprendidos y la corriente eléctrica es constante. Sin embargo, cada metal tiene una frecuencia mínima a la cual se emiten los fotoelectrones, llamada frecuencia umbral,  $\nu_0$ . Si la frecuencia de la luz incidente es menor a  $\nu_0$  entonces no existe fotoemisión [6].

Este fenómeno se relaciona con la segunda ley de la termodinámica de la conservación de la energía, por lo tanto, la energía del fotón que se emite ( $E_{fotón}$ ), es igual a la energía cinética del fotoelectrón expulsado ( $KE_{electrón}$ ) más la energía que se requiere para llevar a cabo esta acción. Esta energía mínima necesaria para desprender el electrón del metal se conoce como función de trabajo ( $\Phi$ ). Lo anterior se representa en la ecuación:

$$E_{\text{fotón}} = KE_{\text{electrón}} + \Phi \quad (3)$$

El valor de  $\Phi$  depende de cada metal y la energía del fotón debe ser mayor que esa función de trabajo para que ocurra el fenómeno fotoeléctrico [6].

## 2.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), anteriormente conocida como espectroscopía electrónica para análisis químico o ESCA, es una de las técnicas más utilizadas para el análisis de superficies. Desarrollada en la Universidad de Uppsala en Suecia a cargo de Kai Siegbahn entre la década de 1950 y 1960, la XPS es una técnica sensible a las superficies que proporciona información tanto cualitativa como cuantitativa, siendo sus dos principales características su alta sensibilidad superficial y su capacidad para determinar el entorno químico de los átomos presentes en la muestra.

La XPS se basa en el efecto fotoeléctrico, pero es aplicada a moléculas y átomos libres en vez de metales. Una muestra es irradiada con rayos X blandos; comúnmente se utiliza Al  $K_{\alpha}$  (1486.6 eV) o Mg  $K_{\alpha}$  (1253.6 eV). La energía  $h\nu$  de los fotones de rayos X es transferida a los electrones en la muestra, con lo cual son emitidos fotoelectrones con una energía cinética que es detectada por el espectrómetro. Lo anterior se establece en la ecuación (4):

$$h\nu = BE + KE + \Phi_{\text{espec}} \quad (4)$$

en donde  $BE$  es la energía de amarre entre el electrón y el núcleo del átomo,  $KE$  es la energía cinética de los fotoelectrones emitidos y  $\Phi_{\text{espec}}$  es la función de trabajo del espectrómetro, que es un valor constante. De esta ecuación todas las variables son conocidas excepto la energía de amarre  $BE$ , por lo que la ecuación se reacomoda de la siguiente manera:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_{\text{espec}} \quad (5)$$

De esta forma es posible calcular la energía de amarre de los electrones, es decir, qué tan estrechamente está unido el electrón en cierto orbital con el núcleo del átomo, lo que sirve como “huella digital” para identificar a los elementos presentes, pues cada átomo tendrá un conjunto de  $BE$  características [14].

### 2.2.1. Generación de fotoelectrones

A grandes rasgos, un equipo de XPS consta de una fuente de rayos X, normalmente de aluminio o magnesio, con lo que se irradia a la muestra produciendo la emisión de fotoelectrones, los cuales son recogidos por una lente de extracción para luego pasar por un analizador que mide su energía cinética. Finalmente, los fotoelectrones pasan por un detector y los espectros producidos son visualizados directamente en una computadora. La Fig. 5 muestra un diagrama simplificado del equipo.

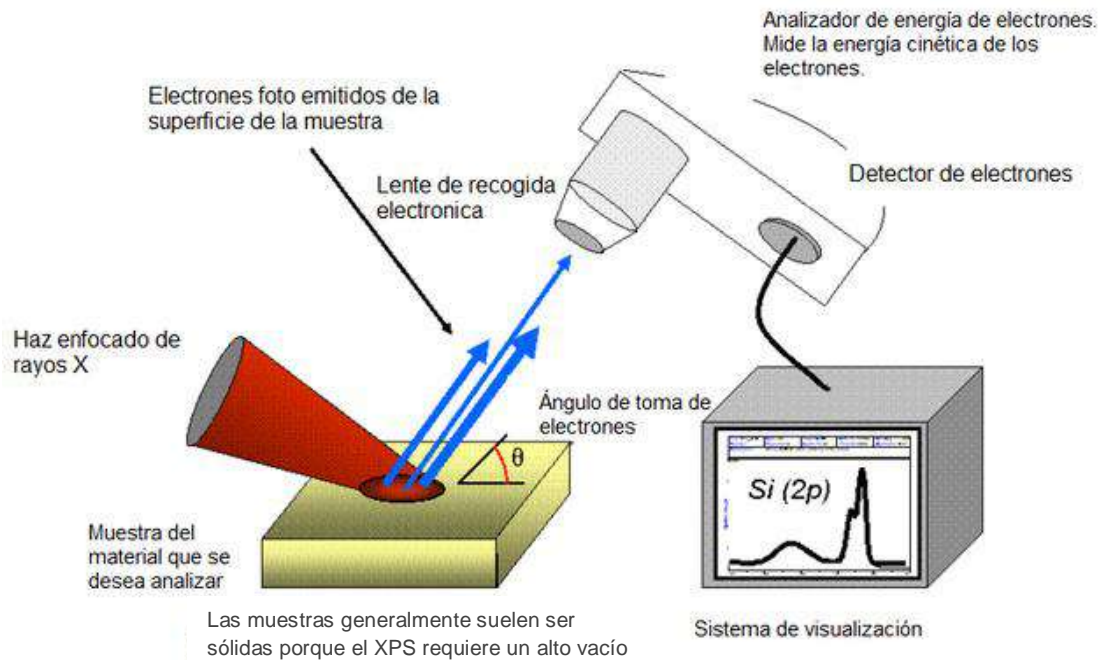


Fig. 5. Diagrama simplificado de un equipo XPS. [15]

Todo este proceso ocurre en condiciones de ultra alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés), del orden de  $1.33 \times 10^{-7}$  a  $1.33 \times 10^{-8}$  Pa, con lo cual se puede asegurar que los fotoelectrones no chocarán con moléculas de aire, provocando que disminuya su energía cinética; y también se garantiza que la muestra no se contamine, pues al ser XPS una técnica altamente sensible a la superficie, incluso una pequeña capa de contaminación es detectada por el equipo, lo que no es deseable [16].

Cuando una muestra es irradiada con rayos X ocurren diversos fenómenos, siendo fundamental para XPS la emisión de fotoelectrones, como se ha mencionado anteriormente. Este proceso se ilustra en el inciso a) de la Fig. 6. En el inciso b) de esta misma figura se observa la emisión de electrones Auger, que es otro fenómeno que también es detectado por el espectrómetro de XPS. En algunos casos los electrones Auger se utilizan para análisis cualitativo, sin embargo, no son básicos en XPS y por lo tanto se debe tener especial cuidado con las señales que generan en los espectros, pues en ocasiones pueden existir superposiciones entre las señales Auger y de los fotoelectrones [14].

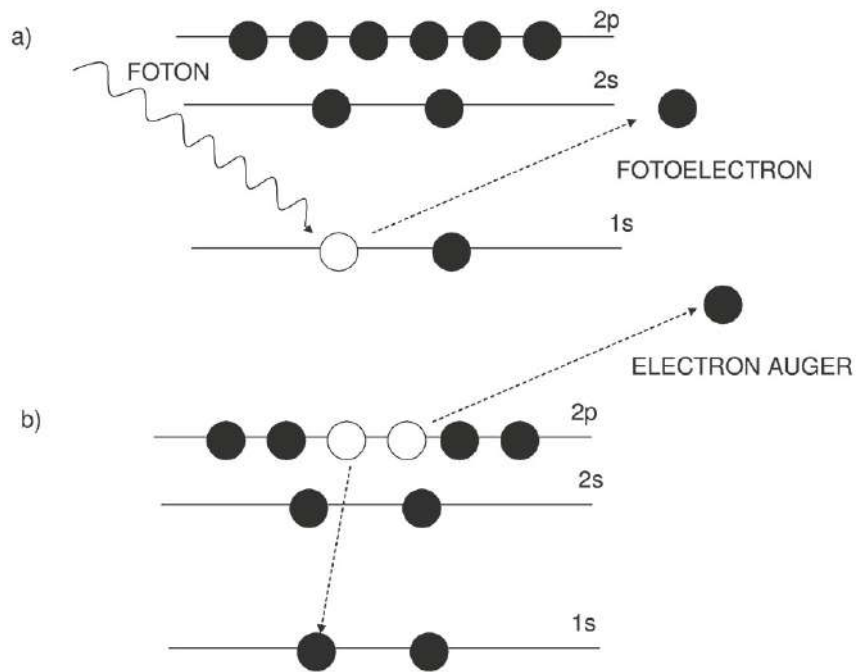


Fig. 6. Procesos que resultan de irradiar una muestra con rayos X: a) emisión de fotoelectrones y b) emisión de electrones Auger. [4]

### 2.2.2. Sensibilidad superficial

Los rayos X irradiados tienen la capacidad de penetrar profundamente en un sólido. Cuando los fotoelectrones son emitidos desde capas profundas es más probable que sufran de colisiones inelásticas, con lo cual existe pérdida de una parte o de toda su energía cinética. Por el contrario, cuando son emitidos de la superficie hay menor posibilidad de que sufran este tipo de colisiones y son estos los que producen las señales características en un espectro de XPS. La Fig. 7 muestra un ejemplo de esto. En 7a) se observa que al irradiar rayos X (flecha azul) ocurren diversos fenómenos: "C" (línea roja) son los fotoelectrones que han sido emitidos de capas profundas y sufrieron varias colisiones inelásticas por lo tanto han perdido toda su energía cinética y no llegan a ser detectados; "B" son los fotoelectrones que tuvieron algunas colisiones inelásticas, sí logran llegar al detector, pero puesto que su energía ha sido atenuada contribuyen a la señal de fondo que acompaña a los picos principales en el espectro como se observa en 7b). En la figura se destacó la señal de fondo de C 1s con color naranja, pero de igual manera se puede ver también para el O 1s y O Auger. Finalmente, "A" corresponde a los electrones que han sido emitidos desde la superficie y han conservado toda su energía cinética llegando al detector intactos. En 7b) estos electrones producen los picos característicos de cada elemento.

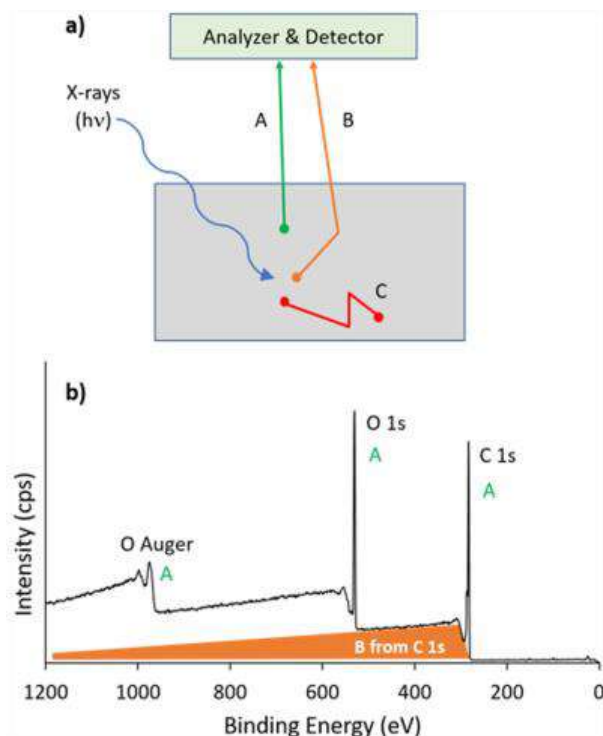


Fig. 7. Interacción de los electrones emitidos con la muestra y su identificación en el espectro. [14]

### 2.2.3. Entorno químico

Factores como el estado de oxidación y la presencia y tipo de átomos vecinos afectan la BE de los electrones provocando un efecto denominado desplazamiento químico (*chemical shift*). Se ha observado que el valor de la BE aumenta cuanto mayor es el estado de oxidación del átomo y cuanto más electronegativos son los átomos que lo rodean. Dicho desplazamiento provoca un cambio en la BE que puede ser tan pequeño como 0.1 eV o tan grande como 10 eV. Estas variaciones son muy importantes en XPS para la identificación de materiales pues todos estos valores se encuentran reportados en la bibliografía. De esta forma, por ejemplo, es posible saber con qué átomo está unido un carbono dependiendo de la BE que posea, que según la literatura varía entre 281.1 y 296.7 eV [16].

TABLA I  
Energía de amarre para algunos estados químicos de C 1s

Estado químico	BE (eV)
ZrC	281.1
Grafito	284.5
Benceno	284.7
CaCO <sub>3</sub>	289.6
CF <sub>4</sub>	296.7

Nota: Se muestran algunas BE para distintos estados químicos de C 1s [17].



En el caso de los metales de transición, que en su mayoría tienen varios estados de oxidación, su BE aumenta a medida que el estado de oxidación es mayor debido a que una vez ionizado el átomo, este tendrá carga positiva y será más difícil arrancar un electrón. Un ejemplo de esto se ilustra en la Tabla II con diferentes estados de oxidación de Ti  $2p_{3/2}$ .

TABLA II  
Energías de amarre para diferentes estados de oxidación del Ti  $2p_{3/2}$

Estado químico	Estado de oxidación	BE (eV)
Ti	Ti(0)	453.9
TiO	Ti(II)	455.2
TiO <sub>2</sub>	Ti(IV)	458.7

Nota: Se observa que a medida que aumenta el estado de oxidación del Ti, la BE también aumenta [14].

### 2.2.4. Identificación de picos

En XPS se utiliza la notación de acoplamiento espín-orbita o  $nl_j$ , en donde  $n$  representa el número cuántico principal,  $l$  es el número cuántico azimutal y  $j = l + s$ , siendo  $s$  el número cuántico de espín que puede tomar valores de  $\pm 1/2$ . Excepto por el orbital  $s$  (en donde  $l = 0$ ), todos los niveles orbitales dan como resultado un doblete debido a los dos estados posibles de energía que pueden tener. Por ejemplo, S  $2p$  presentará dos picos en el espectro que corresponden a  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$ . Las intensidades de estos picos están determinadas por  $2j + 1$ , así la relación entre los picos de S  $2p$  será de 2:1; lo cual se deriva de  $2j + 1 = [2(1/2) + 1] = 2$ ; y  $2j + 1 = [2(3/2) + 1] = 4$  (por lo tanto, la relación es 4:2 o 2:1). Lo mismo sucede para los orbitales  $d$  y  $f$  [14], [18].

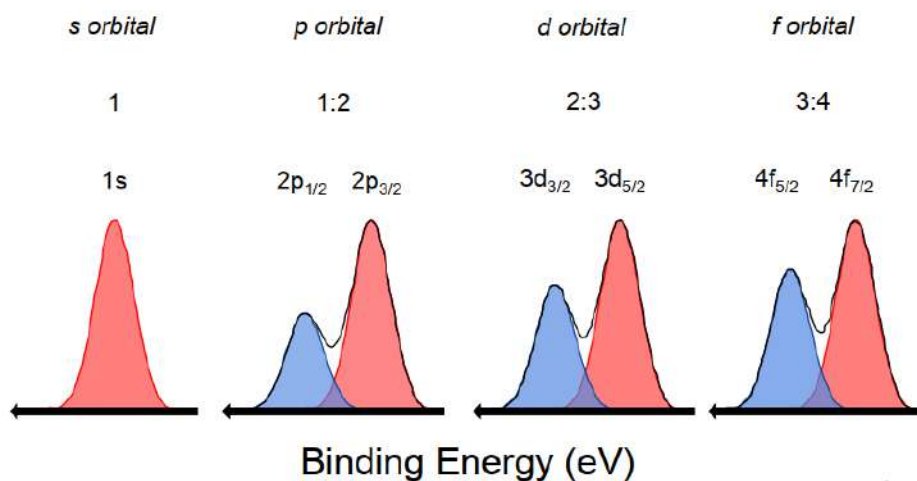


Fig. 8. Intensidad de los picos para cada orbital. [19]

Una vez obtenido el espectro XPS se recurre a manuales o bases de datos en donde están reportadas las energías de amarre para cada elemento, así como los desplazamientos

químicos y la separación entre los picos del doblete que también son específicas (Fig. 9). De esta forma es como se realiza el análisis cualitativo.

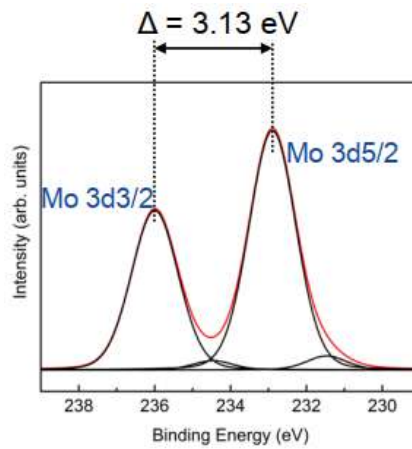


Fig. 9. Separación entre picos para Mo 3d en un espectro XPS de trióxido de molibdeno. [19]

XPS permite además hacer un análisis cuantitativo. La intensidad de los picos corresponde a la cantidad de átomos presentes en cierto elemento, con lo que se puede establecer una composición porcentual de todos los elementos detectados en la muestra. La fracción atómica de un elemento  $x$  se calcula con la ecuación:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum(I_i/S_i)} \quad (6)$$

Donde  $C_x$  es la concentración atómica del elemento  $x$ ,  $I_x$  representa la intensidad del pico,  $i$  corresponde a todas las especies posibles y  $S_i$  es un factor de sensibilidad que es una constante que se debe incluir ya que la intensidad del pico debe ser específica para cada señal [16].

### 2.2.5. Aplicaciones de la espectroscopía XPS

Debido al tipo de información que proporciona el estudio con XPS, esta herramienta se ha vuelto muy común e importante en laboratorios de materiales y en diversas industrias tales como polímeros, dispositivos electrónicos, muestras médicas y biológicas, en el análisis de películas delgadas y recubrimientos, estudios de reacciones que se llevan a cabo en la superficie de los materiales como sorción, reacciones de óxido reducción, catálisis, entre otros [20].

## CAPÍTULO 3: CATALIZADORES FeMoS

### 3.1. Antecedentes

En la actualidad existe un creciente interés por el cuidado del medio ambiente, debido a fenómenos que se han venido presentando y acrecentando en los últimos años, tales como el calentamiento global y el cambio climático. Debido a esto la investigación e innovación en energías alternas también ha ido en aumento, sin embargo el uso de combustibles fósiles sigue siendo la fuente de energía predominante: en 2015 representaron el 86% del consumo de energía primaria, lo cual equivale a una reducción de solo 1% con respecto al año 2005 [21]. Por tal motivo, hay una creciente demanda en producir combustibles más limpios y la industria del petróleo se ve obligada a cumplir con regulaciones gubernamentales cada vez más estrictas.

Estados Unidos fue uno de los primeros países en establecer medidas para mitigar la contaminación generada por motores de combustión interna, a través de la Agencia de Protección Ambiental (EPA), establece en la EPA10 (normativa que entró en vigor en el año 2010), que el límite máximo de azufre en diésel automotriz y no automotriz es de 15 ppm y en gasolina un intervalo de 30/80 ppm. La Unión Europea también ha emitido normatividad al respecto, en la Euro 5 (2009) establece que el límite máximo de azufre en diésel y gasolina es de 8 y 10 ppm respectivamente, valores claramente cada vez más restrictivos si se comparan con la Euro 4 (2005) en donde los límites eran de 40 y 50 ppm de azufre en diésel y gasolina [22]. En México, la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 que establece las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental, decretó que a partir del año 2009 el límite máximo permisible de azufre en diésel para el sector vehicular es de 15 ppm. Para gasolina mantiene el mismo intervalo que la EPA10, de 30 promedio/80 máximo de ppm en peso de azufre [23]. Todas estas nuevas regulaciones conllevan a la necesidad de desarrollar tratamientos del petróleo más eficientes, lo que se ha visto reflejado en nueva tecnología aplicada a la catálisis de hidrot ratamiento.

#### 3.1.1. Catálisis heterogénea

La catálisis es el proceso por el cual se modifica la velocidad de una reacción química por acción de un catalizador. Éste último no se consume ni se modifica durante el proceso y no afecta el equilibrio de la reacción. Existen dos tipos de catálisis: la homogénea y heterogénea. En la catálisis homogénea, catalizador y reactivos se encuentran en el mismo estado de agregación. Por el contrario, en la heterogénea el catalizador suele ser un sólido y los reactivos gases o líquidos, es decir que están en distintas fases. La catálisis heterogénea es la más utilizada en la industria debido a que el catalizador puede ser recuperado con relativa facilidad al finalizar la reacción, lo que representa menores costos; a diferencia de la catálisis homogénea en donde se requieren procesos como destilación o extracción con solventes para separar al catalizador [2].

En la Fig. 10 se muestra un esquema del proceso de catálisis heterogénea. El ejemplo muestra un catalizador en estado sólido y reactivos en fase gaseosa. El primer paso es la

adsorción, en la que se forman enlaces entre el catalizador y los reactivos. Posteriormente se activan los reactivos adsorbidos y ocurre la reacción, con lo que se obtienen los productos. Finalmente, ocurre la desorción cuando se desprende el catalizador sin haber sufrido ninguna modificación. En este sentido, el catalizador permite que la reacción se lleve a cabo con mayor rapidez ya que disminuye la energía de activación. La línea roja punteada del esquema representa la reacción sin catalizador, en donde la energía de activación es mayor y, por lo tanto, la reacción se da con una menor velocidad.

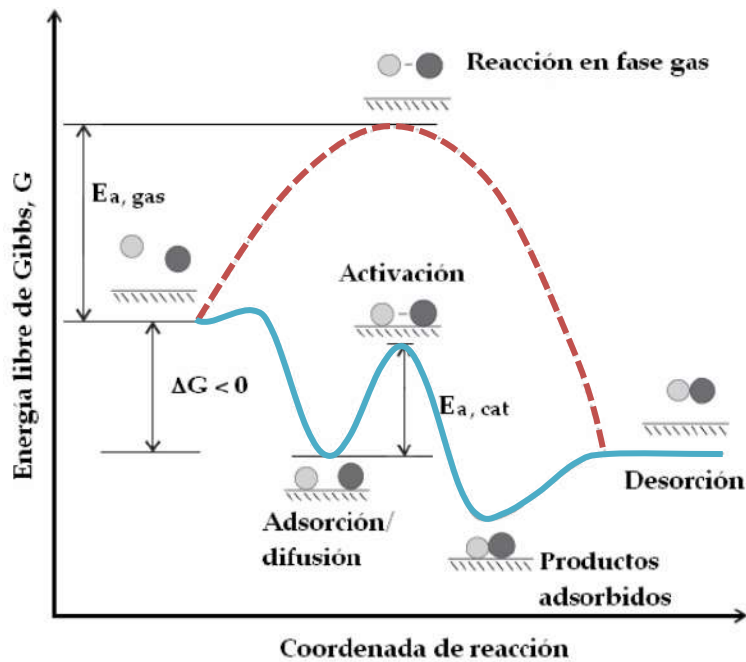


Fig. 10. Esquema de una reacción catalizada por un catalizador sólido. La línea roja punteada representa la reacción sin catalizar y la línea azul corresponde a la reacción con catalizador. [3]

### 3.1.2. Hidrodesulfuración

El petróleo es una mezcla de compuestos orgánicos, constituido principalmente por hidrocarburos alifáticos, aromáticos y cíclicos y en menor proporción heteroátomos de azufre, nitrógeno y oxígeno. Estos últimos representan impurezas y se busca eliminarlos o disminuir su concentración, para lo cual existen distintos hidrotratamientos (HDT) que se le dan al crudo. El HDT se lleva a cabo en las refinerías de petróleo y se refiere a varios procesos catalíticos de hidrogenación en donde los hidrocarburos insaturados se saturan y se remueve S, N y O, así como diversos metales [24]. Este procedimiento tiene por objetivo disminuir emisiones contaminantes a la atmósfera, mejorar la calidad de los productos finales y además juega un papel importante en el pretratamiento de otras corrientes dentro de la refinería [3].

La eliminación de azufre en el crudo es el proceso de mayor importancia debido al gran impacto que genera en el medio ambiente y porque los compuestos azufrados son en general venenos e inhibidores para otros procesos catalíticos [3]. El azufre es el tercer elemento más

abundante en el petróleo después del carbono y el hidrógeno pudiendo encontrarse en concentraciones desde 0.05 hasta 14% en peso; teniendo mayor valor aquel que contenga una menor concentración de este elemento [2]. Las moléculas que contienen azufre presentes en el crudo pueden ser no heterocíclicas, en las que se incluyen tioles, sulfuros y disulfuros; y heterocíclicas que son principalmente tiofenos y sus derivados [3]. La Fig. 11 muestra algunos ejemplos de estos compuestos.

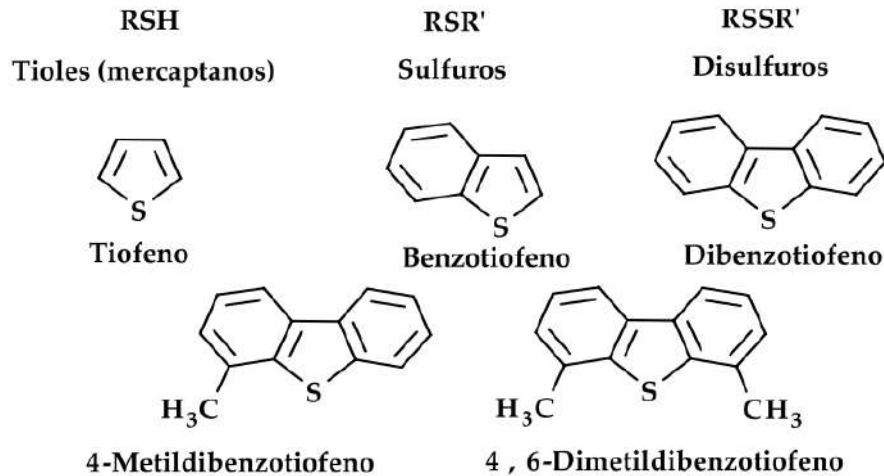
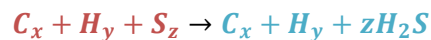


Fig. 11. Ejemplos de compuestos azufrados en el petróleo. [3]

El HDT aplicado a la remoción de S se denomina hidrodesulfuración (HDS). Al ser esta la reacción de hidrotratamiento más importante, los catalizadores de HDT comúnmente se denominan catalizadores de HDS [2]. Este proceso se puede describir en una reacción general, en la que se conserva el peso molecular promedio de la mezcla:



En HDS la fracción de petróleo se hace reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador en condiciones adecuadas de presión y temperatura. Con ello se logra romper los enlaces carbono-azufre y se saturan las valencias libres, con lo que se obtiene finalmente un combustible limpio o de bajo contenido en azufre y sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), el cual posteriormente se elimina fácilmente por otros métodos bien conocidos y establecidos en la industria [25].

Existe una gran variedad de compuestos azufrados en el petróleo. Uno de los de mayor complejidad es el dibenzotiofeno (DBT) (Fig. 11). Para poder remover esta molécula se requiere de una mayor cantidad de catalizador para obtener buenos rendimientos, además de que por su complejidad, es cinéticamente menos reactiva [2]. Es por ello que el DBT ha sido utilizado en numerosos estudios como molécula modelo para la reacción de HDS de cortes tipo diésel.



La HDS de DBT sigue dos rutas de reacción conocidas como se observa en la Fig. 12. En la desulfuración directa (DDS) el DBT se convierte a bifenilo (BP). Cuando sigue la ruta de hidrogenación (HYD), el DBT sigue una serie de reacciones para dar como productos finales dicitclohexilo (DCH) o ciclohexilciclopentilmetano (CHCPM). Dependiendo del catalizador utilizado, ya sea mono, di o trimetálico, y de su método de síntesis, tendrá distinta actividad en HDS y su selectividad también se verá afectada [2], [26].

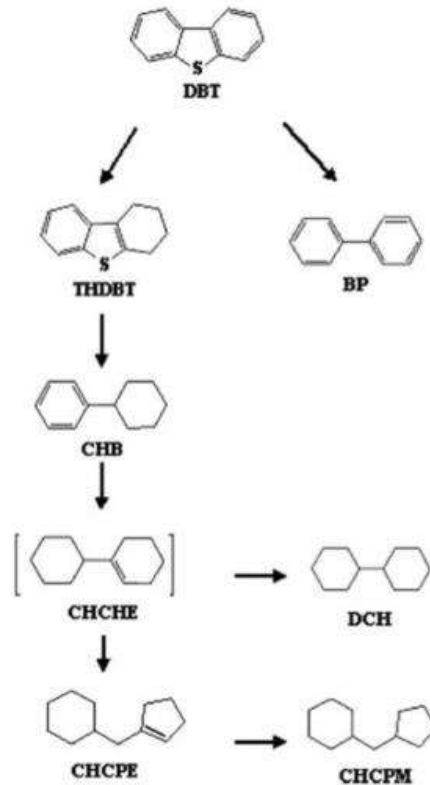


Fig. 12. Mecanismo de reacción de HDS de DBT por  $\text{MoS}_2$ . [26]

La HDS representa uno de los procesos catalíticos más importantes del mundo y las ventas anuales de catalizadores de HDT representan aproximadamente el 10% del mercado mundial total de catalizadores [24].

### 3.1.3 Sulfuros de metales de transición

Los sulfuros de metales de transición (TMS) han sido ampliamente estudiados y utilizados desde inicios del siglo XX. Su fórmula general corresponde a  $\text{M}_x\text{S}_y$ , en donde M es un metal y el azufre se encuentra en estado de oxidación 2- [2]. Los TMS han demostrado poseer buenas propiedades catalíticas en los procesos de HDT.

R. R. Chianelli *et al.* [27] han estudiado ampliamente los TMS, entre las que se destaca una investigación donde prepararon todos los catalizadores TMS (excepto  $\text{TcS}_2$ ) con un área

superficial alta (40-90 m<sup>2</sup>/g) y estudiaron la relación entre cada metal de transición en su forma sulfurada y su actividad catalítica en HDS de DBT. Esto derivó en una gráfica tipo volcán que se muestra en la Fig. 13.

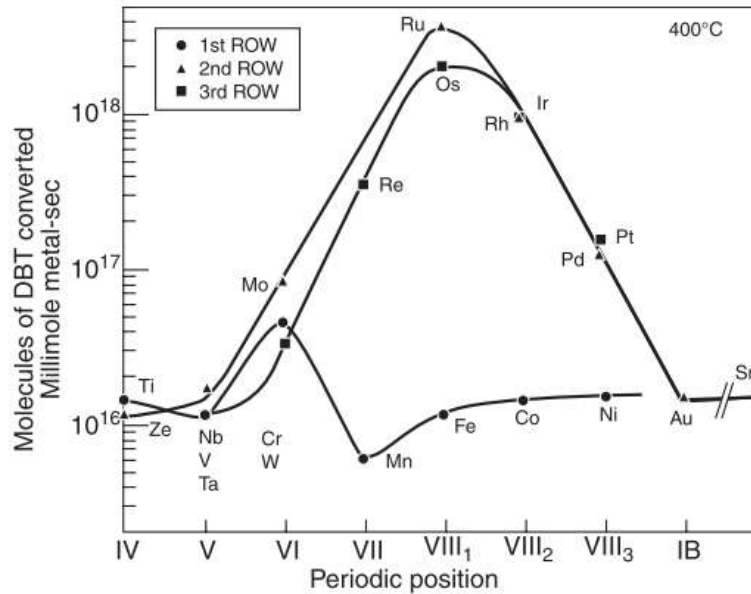


Fig. 13. Posición periódica de los catalizadores TMS comparado con su actividad catalítica por milimol de metal en la reacción de HDS de DBT a 400°C. [27]

Como se observa en la gráfica, los metales con mayor actividad catalítica son el Ru y el Os. Sin embargo, son muy costosos, escasos y su capacidad se ve reducida por envenenamiento en tratamientos posteriores, por lo cual no poseen una aplicación a nivel industrial. Por lo tanto, son los sulfuros de Mo y W los más utilizados en los procesos de HDS al ser más económicos y presentar una buena actividad catalítica.

Hoy en día continúa la investigación en torno a los catalizadores TMS ya que son muy complejos. Además, se requiere una nueva generación de estos catalizadores con una mayor actividad, selectividad y resistencia a los venenos, debido a que actualmente están disminuyendo los suministros de materia prima de petróleo, lo que provoca un procesamiento de crudo cada vez más "sucio", es decir, con mayor cantidad de impurezas (como el S) que requiere de tratamientos más eficientes [28].

### 3.1.4. Métodos de síntesis de catalizadores TMS

Existen distintos métodos de síntesis para los catalizadores TMS, algunos ampliamente estudiados y establecidos en la industria y otros en fase experimental. Estos métodos influyen en las propiedades físicas y químicas que tendrá el catalizador, por lo tanto afectará su actividad catalítica e incluso su selectividad [26]. Algunos de los métodos de síntesis más comunes son la sulfuración de óxidos [29], el método hidrotermal [30], precipitación homogénea de sulfuros

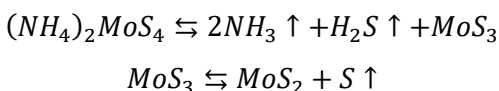
(HSP) [31], descomposición de tiosales y una posterior modificación de este: descomposición de tiosales impregnadas. Estos dos últimos fueron los métodos utilizados en este trabajo, por lo que se explican más a detalle a continuación.

### 3.1.4.1 Método de descomposición de tiosales

Este método utiliza un precursor del catalizador que es una tiosal. Estas tiosales son compuestos cristalinos con baja área superficial e inestables al medio ambiente, sin embargo, cuando se descomponen producen catalizadores MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> más o menos cristalinos, con una superficie que aumenta considerablemente y buena actividad catalítica en la HDS de DBT [32].

Dentro de este método existen dos vías que se pueden seguir para la obtención del catalizador: el método ex-situ y el in-situ.

- a) *Método ex situ*: En el caso del MoS<sub>2</sub> se utiliza tetratiomolibdato de amonio (ATM) ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>) como precursor, el cual es colocado en un horno con una atmósfera de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>. La temperatura es aumentada de manera controlada. Durante este proceso ocurren dos etapas: I) Al llegar a una temperatura entre 280-335°C se forma trisulfuro de molibdeno (MoS<sub>3</sub>) y en II) al alcanzar los 350°C MoS<sub>3</sub> pierde un átomo de S resultando en el catalizador deseado [2]. La reacción que representa este proceso es,



- b) *Método in situ*: Al igual que en el anterior, en este método se obtiene previamente el precursor (ATM en el caso de MoS<sub>2</sub>), pero la diferencia radica en que el precursor se descompone en el interior del reactor donde posteriormente también se lleva a cabo la HDS, es decir que todo el proceso ocurre dentro del mismo reactor. La fase activa del catalizador se obtiene en las condiciones de HDS [26].

Fuentes et al. [33] presentaron un método llamado “descomposición de tiosales impregnadas” (ITD) en el que sintetizaron sulfuros de CoMo y NiMo sin soporte. Sabiendo la influencia que tiene el método de preparación sobre la actividad catalítica, utilizaron como referencia el método de HSP y los compararon.

El método de ITD emplea el concepto de impregnación que se utiliza en la preparación de metales soportados. En este caso el “soporte” es una tiosal de amonio, específicamente ellos usaron ATM y el agente de impregnación es Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El ATM se prepara burbujeando H<sub>2</sub>S a través de una solución de heptamolibdato de amonio e hidróxido de amonio en agua. Se obtienen cristales rojos de ATM que se filtran, lavan y se secan. Posteriormente se impregna el promotor, añadiendo gota a gota una solución de acetona que contiene Co o Ni a los cristales de ATM suspendidos en el mismo disolvente y se agita hasta la evaporación de este último. Con este método se obtiene un precursor de tiosal mixto con el promotor colocado

principalmente en la superficie. Después este precursor se descompone por los métodos antes descritos.

Con este método se observó que los catalizadores obtenidos presentan propiedades catalíticas mejoradas y son más eficientes que los sintetizados por HSP, puesto que parece aumentar el número de sitios de superficie activa [33].

### 3.1.5 Catalizadores $\text{MoS}_2$

El  $\text{MoS}_2$  es un compuesto inorgánico perteneciente a los TMS y es el más estudiado y ampliamente utilizado desde la década de 1930 en los procesos de HDT. Debe su actividad catalítica principalmente a su estructura cristalina hexagonal compuesta por prismas trigonales interconectados de capas de S-Mo-S (Fig. 14). Los enlaces entre átomos vecinos en cada capa son de tipo iónico-covalente, mientras que los enlaces entre cada bloque son interacciones tipo Van der Waals [34].

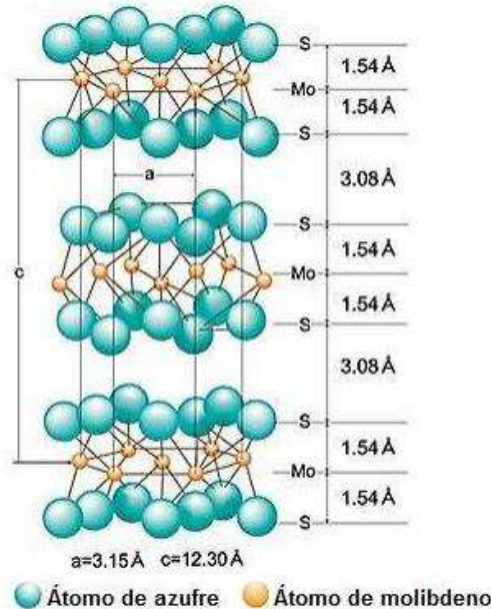


Fig. 14. Estructura cristalina hexagonal del  $\text{MoS}_2$ . [34]

### 3.1.6 Catalizadores bimetálicos (promotores)

Un promotor es definido como una “sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar las propiedades catalíticas. Son pocos o nada activas por sí solas, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación” [35].

Se ha encontrado que Co y Ni son los metales que tienen un buen efecto promotor sobre los sulfuros de molibdeno y tungsteno, específicamente las combinaciones de Co-Mo y Ni-W para HDS.



La acción del promotor sobre el catalizador se da por un efecto de sinergia catalítica entre ambos componentes. Esta sinergia puede ser textural o química. La primera se refiere a un incremento en la cantidad de sitios activos que se da por la conjunción entre catalizador y promotor, con respecto al catalizador individual. La sinergia química sucede cuando surgen nuevos tipos de sitios o los sitios de ambos componentes cooperan entre sí [32]. Hasta ahora no se comprenden en su totalidad los aspectos fundamentales de esta sinergia sobre la actividad catalítica, pero se han propuesto diversos modelos que intentan explicar este fenómeno, tales como el modelo de intercalación y pseudo-intercalación [36], el modelo de contacto sinérgico [37] o el modelo de decoración o “CoMoS” que es el más aceptado actualmente y asume que existe una fase activa CoMoS acomodada en los bordes de las capas de MoS<sub>2</sub>, tanto en catalizadores soportados como no soportados. En catalizadores soportados en alúmina esta fase CoMoS estaría presente en una capa S-Mo-S en donde probablemente Co sustituye sitios de Mo. En los no soportados CoMoS probablemente consiste de muchos cristales tipo MoS<sub>2</sub> en su volumen [32].



Fig. 15. Esquema del modelo de decoración o “CoMoS”. [38]

### 3.1.7. El rol del carbono en MoS<sub>2</sub>

Existen numerosos estudios acerca de los sulfuros de molibdeno y tungsteno, de sus propiedades físicas y químicas, su actividad catalítica y morfología. Sin embargo, estas investigaciones han sido enfocadas a catalizadores recién sulfurados o no completamente estabilizados en las condiciones de reacción. Es difícil determinar la estructura de la fase catalítica de los catalizadores TMS en las condiciones de la reacción de HDT debido a que la caracterización in situ es extremadamente complicada, pues los TMS funcionan a altas temperaturas, presiones y condiciones reductoras. Los catalizadores deben ser caracterizados antes de la reacción y después de que el catalizador se haya estabilizado en condiciones catalíticas [39].

Recientemente se han realizado varias publicaciones [39]–[41] que intentan explicar esta fase estabilizada en las condiciones de HDT, a partir de que se descubrió la presencia de “carbono estructural” en los sulfuros de molibdeno y rutenio formando los sistemas MoS<sub>2-x</sub>C<sub>x</sub> y RuS<sub>2-x</sub>C<sub>x</sub> respectivamente. Este carbono estructural se encuentra reemplazando a los átomos de

S en la superficie del catalizador, lo cual mejora sus propiedades catalíticas. Se observó que cuando se utilizó un tiometalato de tetraalquilamonio  $(NR_4)_2MoS_4$  (R=grupo alquilo) como precursor en la preparación de un catalizador TMS, la actividad resultó mayor que con los catalizadores preparados convencionalmente con  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  (heptamolibdato de amonio). Este aumento de actividad se relacionó con la presencia de los grupos alquilo en el precursor, lo que incrementó la inclusión de carbono estructural en el catalizador [42]. Similar a esto, en otro estudio [43] se utilizaron precursores con C para la síntesis de  $MoS_2$ , mostrando un aumento en la actividad para HDS en un factor de 2.5 a 3, comparado con una muestra estándar de  $MoS_2$  preparada con ATM como precursor. Se sabe que los bordes de S en  $MoS_2$  sin soporte son altamente reactivos a los hidrocarburos y presentan una alta afinidad por el C. Incluso los TMS soportados en C también presentan una mayor actividad a comparación de los soportados en  $Al_2O_3$  [40], [44].

Algunos métodos de síntesis de catalizadores utilizan un ambiente de  $H_2S/H_2$ , lo que provoca que  $MoS_2$  se vuelva rico en S en los planos de borde. Cuando se da la reacción de HDS, el catalizador entra en contacto con hidrocarburos y, el exceso de azufre, al igual que el azufre adicional, son eliminados para ser reemplazados por átomos de C. Esto se esquematiza en la Fig. 16, en donde se llevó a cabo la HDS de DBT a  $400^\circ C$  durante 8 horas [41]. Por esta razón, los autores [39]–[41] mencionan que los catalizadores activos de HDT basados en Mo pueden verse como carburos de metales de transición soportados por sulfuro.

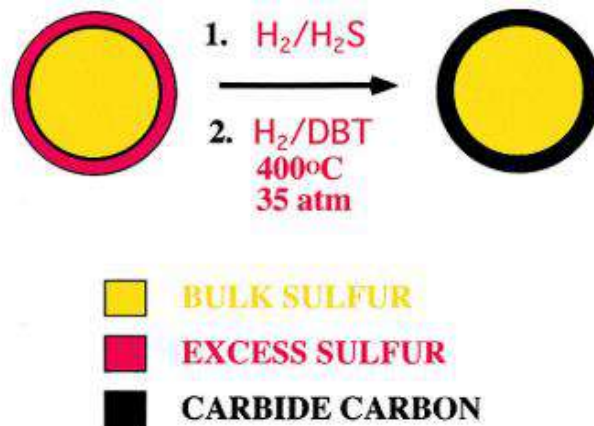


Fig. 16. Esquema de la formación y estabilización del catalizador de carburo de Mo soportado por sulfuro, sin promotor. [41]

Los catalizadores no promovidos con carbono estructural poseen actividad catalítica que se aproxima a las de los catalizadores comerciales que incluyen promotores. Sin embargo, la reacción con C también sucedería con catalizadores  $MoS_2$  promovidos por Co, que presentan la fase  $CoMoS$ . En presencia de C se formaría una fase de carburo de Co/Mo soportada sobre fases de sulfuro de cobalto y molibdeno. Se propone una nueva fase denominada “ $CoMoC$ ” que se muestra en la Fig. 17 [41].

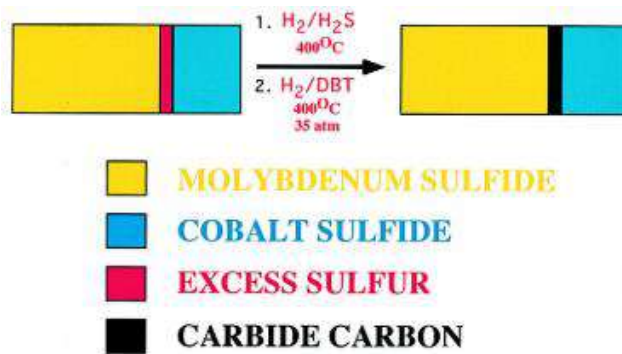


Fig. 17. Esquema de la formación y estabilización del catalizador de carburo de Co/Mo soportado por sulfuro (CoMoC). [41]

Conocer el papel del C en estos catalizadores es de suma importancia pues permite una mejor comprensión acerca de su actividad y permite la posibilidad de desarrollar materiales más eficientes. Sin embargo, aún no se conocen las estructuras de las superficies carburadas y se requiere una mayor investigación acerca del carbono estructural en los catalizadores TMS para HDS.

### 3.2. Catalizadores bimetálicos FeMoS

Como se ha venido mencionando, los catalizadores  $MoS_2$  y  $WS_2$  soportados en  $Al_2O_3$  y promovidos por Co o Ni son los más estudiados y utilizados actualmente para las reacciones de HDT. Por otro lado, los catalizadores  $FeS_2$  han demostrado tener una menor actividad catalítica en la HDS de DBT [28], [44], [45].

Se ha estudiado el uso de Fe como promotor de  $MoS_2$ . Los primeros artículos acerca de catalizadores de sulfuro de Fe-Mo no soportados fueron probados en reacciones modelo de HDS y HDN (hidrodesnitrogenación), teniendo una mayor actividad en la segunda [46], [47]. Más recientemente A. Olivas *et al.* [48] estudiaron la influencia de Co, Ni y Fe en catalizadores  $MoS_2$  no soportados preparados por el método ITD para las reacciones de HDT de furfurilamina y DBT, en donde midieron la actividad catalítica por la conversión del sustrato utilizando un microrreactor de flujo continuo en fase gas. Encontraron que la actividad catalítica sigue el orden  $Ni/MoS_2 > Co/MoS_2 > Fe/MoS_2$  con una relación atómica  $Me/(Me + Mo)$  de 0.85 ( $Me = Ni, Co$  o  $Fe$ ).

Un estudio exhaustivo de los sulfuros de Fe-Mo atribuye su actividad catalítica a una fase amorfa de "FeMoS" [49]. M. A. Luis *et al.* [50] prepararon una serie de catalizadores promovidos por Fe utilizando una solución acuosa de nitrato de hierro (III) y ATM en sulfuro de amonio como solvente y en una atmósfera inerte de N. Ellos identificaron la fase FeMoS como única fase de Fe en los catalizadores preparados y además encontraron que a una relación atómica  $Fe/(Fe+Mo)$  de 0.52 se encuentra la mayor actividad catalítica para HDS de DBT.

## CAPÍTULO 4: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LOS CATALIZADORES FeMoS

### 4.1. Desarrollo experimental

Con el objetivo de estudiar la superficie de los catalizadores por la técnica de XPS, se sintetizaron cuatro catalizadores no soportados que tienen como base al MoS<sub>2</sub>. Se evaluará el efecto del C y el promotor Fe en ellos. El método de síntesis utilizado es la descomposición térmica *in situ* de precursores de ATM.

Se sintetizó el catalizador de referencia que corresponde al MoS<sub>2</sub> y que proviene del precursor ATM (etiquetado Mo-1). El catalizador FeMoS (etiquetado Mo-2) proviene del precursor tetratiomolibdato de hierro – amonio (Fe-ATM) con una relación atómica teórica de Fe/Mo = 1, y permitirá estudiar el efecto del hierro. Mo-3 es sintetizado a partir de ATM con cadena alquílica, tetratiomolibdato de hexiltrimetilamonio (HTMATM). Finalmente el Mo-4 además de poseer la cadena alquílica, tiene una relación atómica teórica de Fe/Mo = 1 y proviene del precursor Fe-HTMATM, con lo cual será posible conocer cuál es el parámetro más influyente sobre el catalizador de referencia. Lo anterior se resume en la Tabla III.

TABLA III  
Precursor empleado y composición de los catalizadores sintetizados

Catalizador	Precursor	Composición final	Relación teórica Fe/Mo
Mo-1	ATM	MoS <sub>2</sub>	-
Mo-2	Fe-ATM	FeMoS	1
Mo-3	HTMATM	C/MoS <sub>2</sub>	-
Mo-4	Fe-HTMATM	C/FeMoS	1

Nota: Se muestra de manera resumida la composición de los catalizadores.

#### 4.1.1. Síntesis de precursores

- **Tetratiomolibdato de amonio (ATM)**

Se prepara de acuerdo al método descrito por G. Krüss [51], en el cual se burbujea gas H<sub>2</sub>S durante 4 h en una solución básica de heptamolibdato de amonio, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, produciéndose un precipitado de color rojo oscuro. El producto se filtra al vacío, se lava con isopropanol y se mantiene en atmósfera de N<sub>2</sub> [26].

- **Tetratiomolibdato de hierro-amonio (Fe-ATM)**

Se prepara con una relación atómica teórica de Fe/Mo = 1, según el método ITD descrito por S. Fuentes *et al.* [33]. Se mezcla ATM fresco (1.62 g, 6.2 mmol) con nitrato de hierro (III), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (2.50 g, 6.2 mmol) y se disuelven en 40 mL de acetona. La solución se agita a 333 K (60 °C) durante 3 h, dejando que el solvente se evapore durante este tiempo. El precipitado marrón se filtra al vacío, se lava con isopropanol y se mantiene en atmósfera de N<sub>2</sub> [26].

- **Tetratiomolibdato de hexiltrimetilamonio (HTMATM)**

HTMATM se sintetiza mediante la reacción de metátesis entre ATM y bromuro de hexiltrimetilamonio, según un método previo [52]. ATM fresco (1.62 g, 6.2 mmol) es disuelto en 50 mL de agua con agitación. Luego se agrega bromuro de hexiltrimetilamonio (2.80 g, 12.4 mmol) y la solución se agita durante 3 h a temperatura ambiente. El precipitado de color rojo se filtra al vacío, se lava con agua fría, se seca y se mantiene en atmósfera de N<sub>2</sub> [26].

- **Tetratiomolibdato de hierro-hexiltrimetilamonio (Fe-HTMATM)**

Fe-HTMATM es preparado con una relación atómica teórica de Fe/Mo = 1, disolviendo HTMATM (3.2 g, 6.2 mmol) y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (2.6 g, 6.2 mmol) en 40 mL de acetona, agitando durante 3 h a 333 K (60 °C) y luego se deja evaporar la acetona. El precipitado color marrón oscuro se filtra al vacío, se lava con isopropanol, se seca y se mantiene en atmósfera de N<sub>2</sub> [26].

#### **4.1.2. Preparación de los catalizadores**

Siguiendo el método de preparación *in situ*, los precursores previamente sintetizados son descompuestos térmicamente generando el catalizador correspondiente dentro de un reactor en donde posteriormente tendrá lugar la HDS de DBT. Se pesa una cantidad de precursor ATM, Fe-ATM, HTMATM o Fe-HTMATM, calculada para producir 300 mg de catalizador y se coloca en un reactor de alta presión Parr de 300 mL que contiene DBT con 100 mL de decalina como disolvente. Todos los precursores son cargados dentro del reactor en un periodo de 1 h después de ser sintetizados para evitar su oxidación. El reactor se purga de aire, se carga con H<sub>2</sub> a 450 psi y se calienta a 623 K (350 °C) agitando a 600 rpm durante 5 h. Una vez llevada a cabo la HDS de DBT, los catalizadores Mo-1, Mo-2, Mo-3 y Mo-4 se recuperan mediante filtración al vacío y se lavan varias veces con isopropanol. Las muestras para el análisis XPS se mantienen en la solución de reacción para evitar el contacto con el aire y se transfieren a una guantera con atmósfera de argón [26].

#### **4.1.3. Caracterización por XPS**

Los espectros XPS de las muestras se registran mediante un espectrómetro SPECS® con analizador de energía hemisférica PHOIBOS® 150 WAL con resolución angular (<0.5 grados), equipado con fuentes de monocromador de rayos (línea de excitación de Al) XR 50 X-Ray Al-X-ray y μ-FOCUS 500 X-ray. Las muestras se mantienen bajo una atmósfera de Ar antes de su análisis y se transfieren a la cámara de Ar para colocarlas en el soporte XPS, equipado con lámina de indio. Las muestras son colocadas en la cámara de análisis que está a 10<sup>-10</sup> torr. Se utiliza como referencia la BE de O 1s (531 eV). La BE y las intensidades para la cuantificación química se determinan después de restar un fondo de tipo Shirley de los espectros de fotoemisión utilizando el software Casa XPS (ver. 2.3.19). La composición se calcula a partir de las áreas experimentales, corregida por los factores de sensibilidad a la fotoionización de Scofield. Por lo tanto, se utiliza un proceso de descomposición con curvas de Gaussiana-Lorentziana (GL30) para analizar cada espectro [26].



Fig. 18. Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X utilizado para la caracterización de los catalizadores.

## 4.2. Resultados y discusión

### 4.2.1. XPS

La composición superficial de todos los catalizadores se muestra en la Tabla IV. Todos se constituyen de átomos de Mo, S, C y O; y solamente Mo-2 y Mo-4 presentan además Fe.

TABLA IV  
Composición atómica general de la superficie de los catalizadores

Catalizador	Mo 3d %	S 2p %	Fe 2p %	C 1s %	O 1s %
Mo-1	26.0	39.4	-	18.8	15.8
Mo-2	13.5	28.3	3.9	25.7	28.6
Mo-3	22.1	39.1	-	21.1	17.6
Mo-4	12.9	27.1	2.5	34.6	23.0

Nota: Se muestran los datos obtenidos del análisis de XPS de la composición porcentual de los átomos presentes en la superficie de las muestras [26].

El análisis elemental y las relaciones atómicas de los catalizadores se presentan en la Tabla V. Comparando las relaciones atómicas de S/Mo, se observa que Mo-1 y Mo-3 son deficientes en azufre con S/Mo de 1.5 y 1.8 respectivamente. Por el contrario, Mo-2 y Mo-4 que contienen Fe, son ricos en azufre, ambos con una relación de S/Mo = 2.1. En Mo-2 y Mo-4 se obtuvo una relación atómica de Fe/Mo de 0.3 y 0.2 respectivamente, valores muy por debajo del objetivo (Fe/Mo = 1), por lo tanto el contenido real de Fe en la superficie es menor del esperado. En el caso de C/Mo se observa que todos los catalizadores presentan cierta cantidad de C a pesar de que solo Mo-3 y Mo-4 tienen como precursor una cadena alquílica. Sin embargo se considera que el disolvente decalina es una fuente de C y por lo tanto Mo-1 y Mo-2 también lo presentan en su composición [41], [53]. Resalta además que el precursor del grupo alquilo HTMATM apenas eleva el contenido de C en comparación con el catalizador de referencia Mo-1. Por el contrario, en los catalizadores FeMoS (Mo-2 y Mo-4) las proporciones C/Mo y O/Mo son de dos a tres veces mayores en comparación con Mo-1 y Mo-3 que no contienen Fe. Esto sugiere

que el Fe en los catalizadores bimetálicos favorece la formación de especies carbídicas, oxídicas y sulfuradas en la superficie de los catalizadores (Figs. 20-23) [26].

TABLA V  
Análisis elemental de superficie y relaciones atómicas

Catalizador	Análisis elemental	S/Mo	Fe/Mo	C/Mo	O/Mo
Mo-1	MoS <sub>1.5</sub> C <sub>0.7</sub> O <sub>0.6</sub>	1.5	-	0.7	0.6
Mo-2	MoS <sub>2.1</sub> Fe <sub>0.3</sub> C <sub>1.9</sub> O <sub>2.1</sub>	2.1	0.3	1.9	2.1
Mo-3	MoS <sub>1.8</sub> C <sub>1.0</sub> O <sub>0.8</sub>	1.8	-	1.0	0.8
Mo-4	MoS <sub>2.1</sub> Fe <sub>0.2</sub> C <sub>2.7</sub> O <sub>1.8</sub>	2.1	0.2	2.7	1.8

Nota: Elementos presentes en la superficie de los catalizadores y sus proporciones con respecto a Mo [26].

Los espectros XPS obtenidos del análisis de los cuatro catalizadores se muestran en las Figs. 18 y 19.

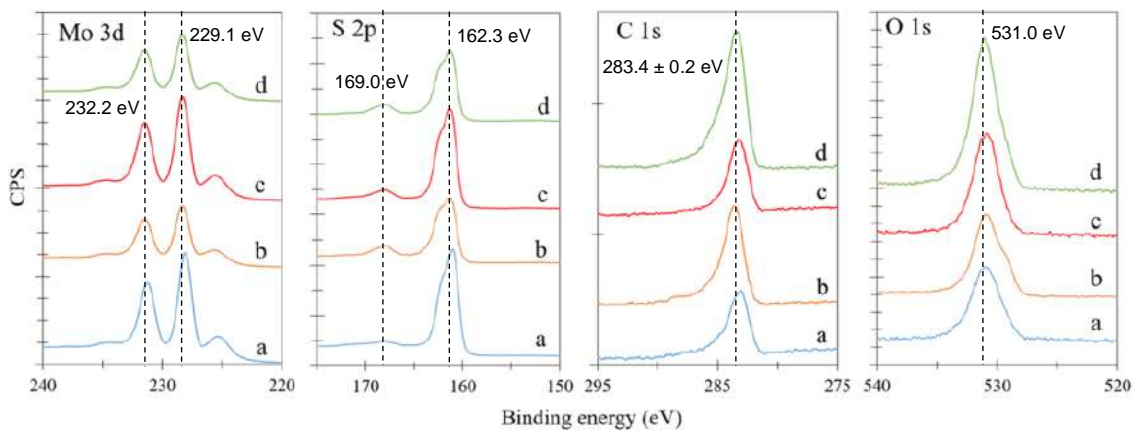


Fig. 19. Espectros XPS correspondientes a Mo 3d, S 2p, C 1s y O 1s, regiones de línea de emisión central para la serie de catalizadores: (a) Mo-1, (b) Mo-2, (c) Mo-3 y (d) Mo-4. [26]

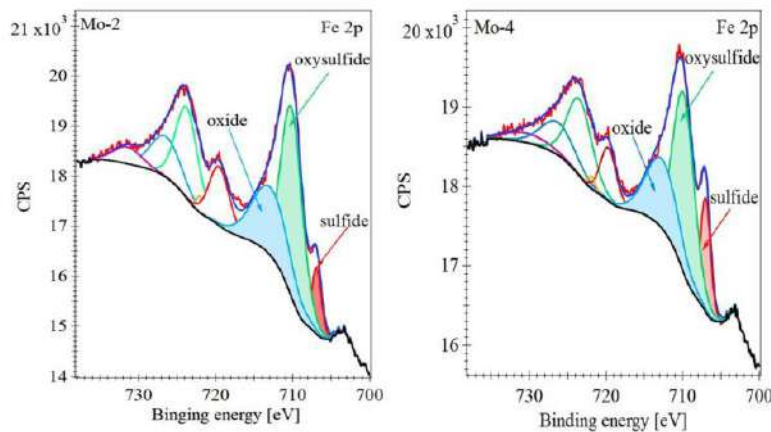


Fig. 20. Descomposición de los espectros XPS relacionados con la región de la línea de emisión del núcleo de Fe 2p de los catalizadores Mo-2 y Mo-4. [26]

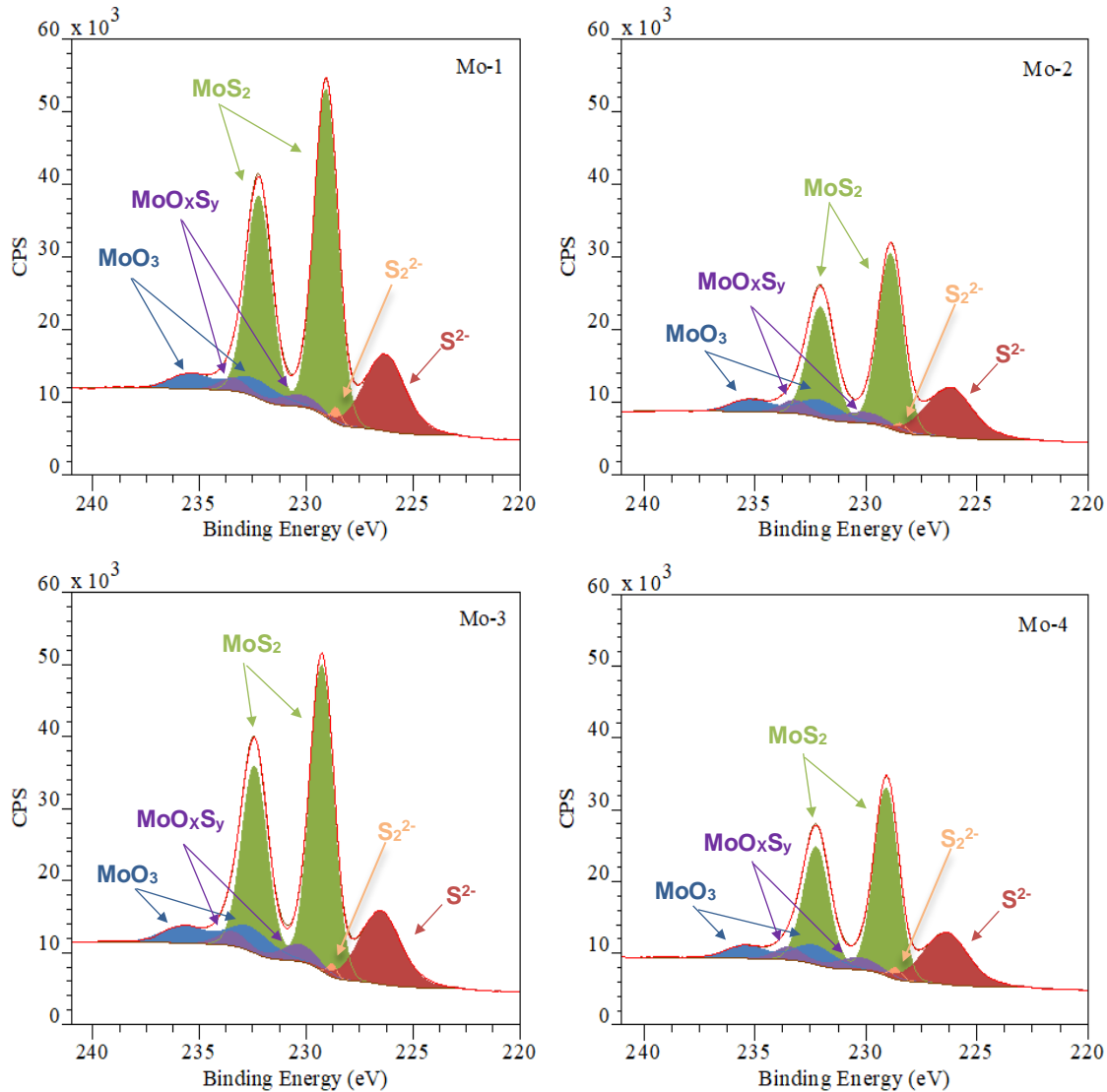


Fig. 21. Descomposición del espectro en la región de emisión del núcleo Mo 3d. [26]

De los espectros de emisión del núcleo Mo 3d se detectaron tres posibles estados de oxidación:  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$  y  $\text{Mo}^{4+}$ . Estos se asignaron a las fases de óxido, oxisulfuro y sulfuro de Mo. Se aplica el proceso de descomposición en donde se evidenciaron tres dobletes característicos de Mo  $3d_{5/2}$  y Mo  $3d_{3/2}$  como se observa en la Fig. 20. Las BE para los niveles de Mo  $3d_{5/2}$  y Mo  $3d_{3/2}$  relacionados con las especies de óxido de  $\text{Mo}^{6+}$  se observaron a 232.3 eV y 235.5 eV, respectivamente, con una separación característica del doblete  $\Delta = 3.15$  eV [54]. Para las especies de oxisulfuro  $\text{Mo}^{5+}$  las BE se observaron en 230.3 y 233.4 eV. En el caso de las especies de sulfuro de  $\text{Mo}^{4+}$ , las BE se ubicaron en 229.1 y 232.2 eV. Dentro de esta región también se detectaron las contribuciones de S 2s, a 226.3 eV para  $\text{S}^{2-}$  y a 228.6 eV para  $\text{S}_2^{2-}$  [26], [55].

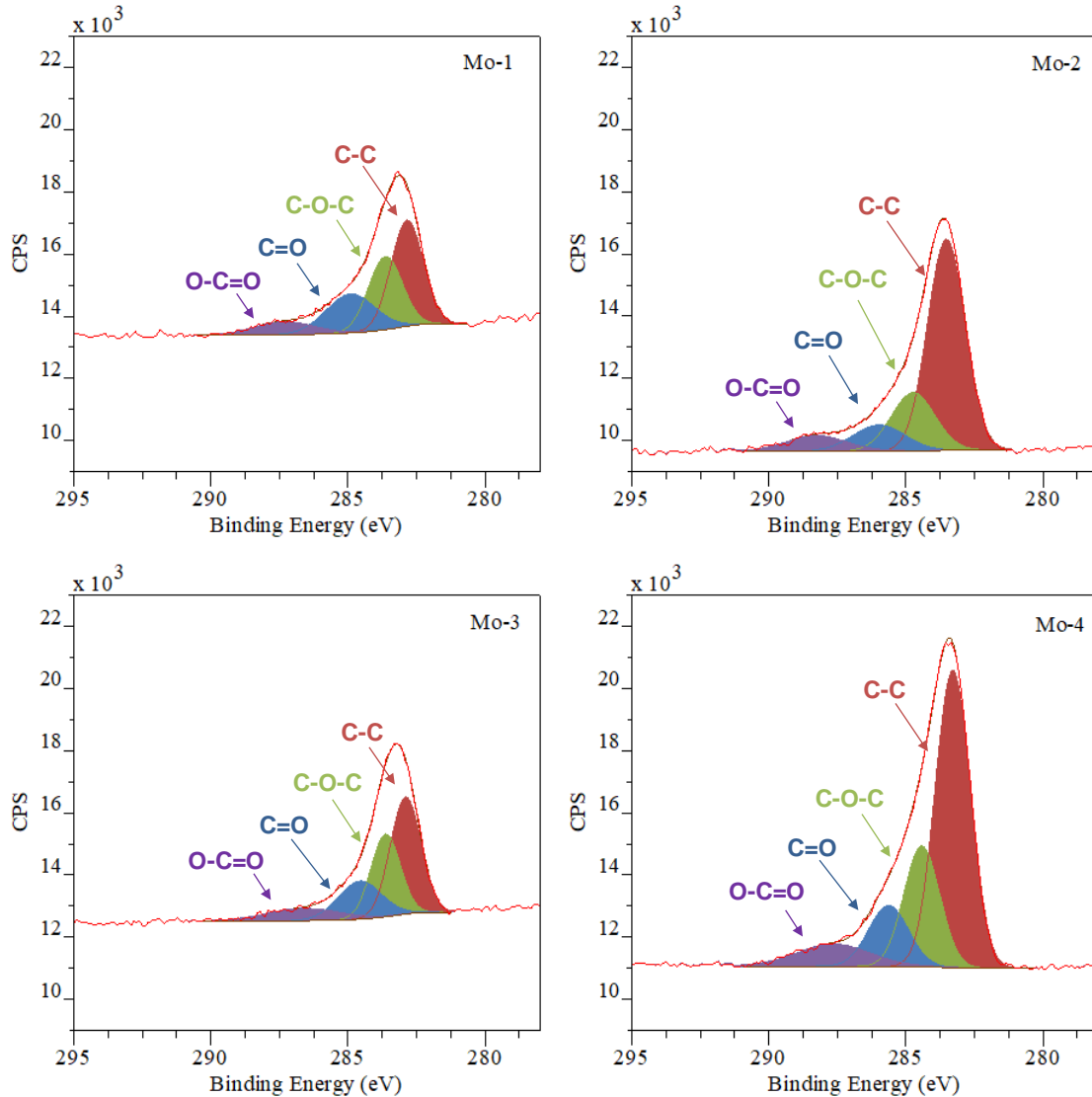


Fig. 22. Descomposición del espectro en la región de emisión del núcleo C 1s. [26]

En la Fig. 21 se muestra la región de la línea de emisión del núcleo C 1s. Se puede observar que el pico está centrado en  $283.4 \pm 0.2$  eV en los cuatro espectros. La descomposición revela cuatro picos relacionados con distintas especies de C de la siguiente forma:

C-C	282.9 eV
C-O-C	283.6 eV
C=O	284.9 eV
O-C=O	287.4 eV

Estos picos tienen una forma asimétrica en el lado de alta energía, que otros autores han atribuido a la presencia de carburos como el C-Mo-S-O o el O-C-Mo [39], [56], [57].

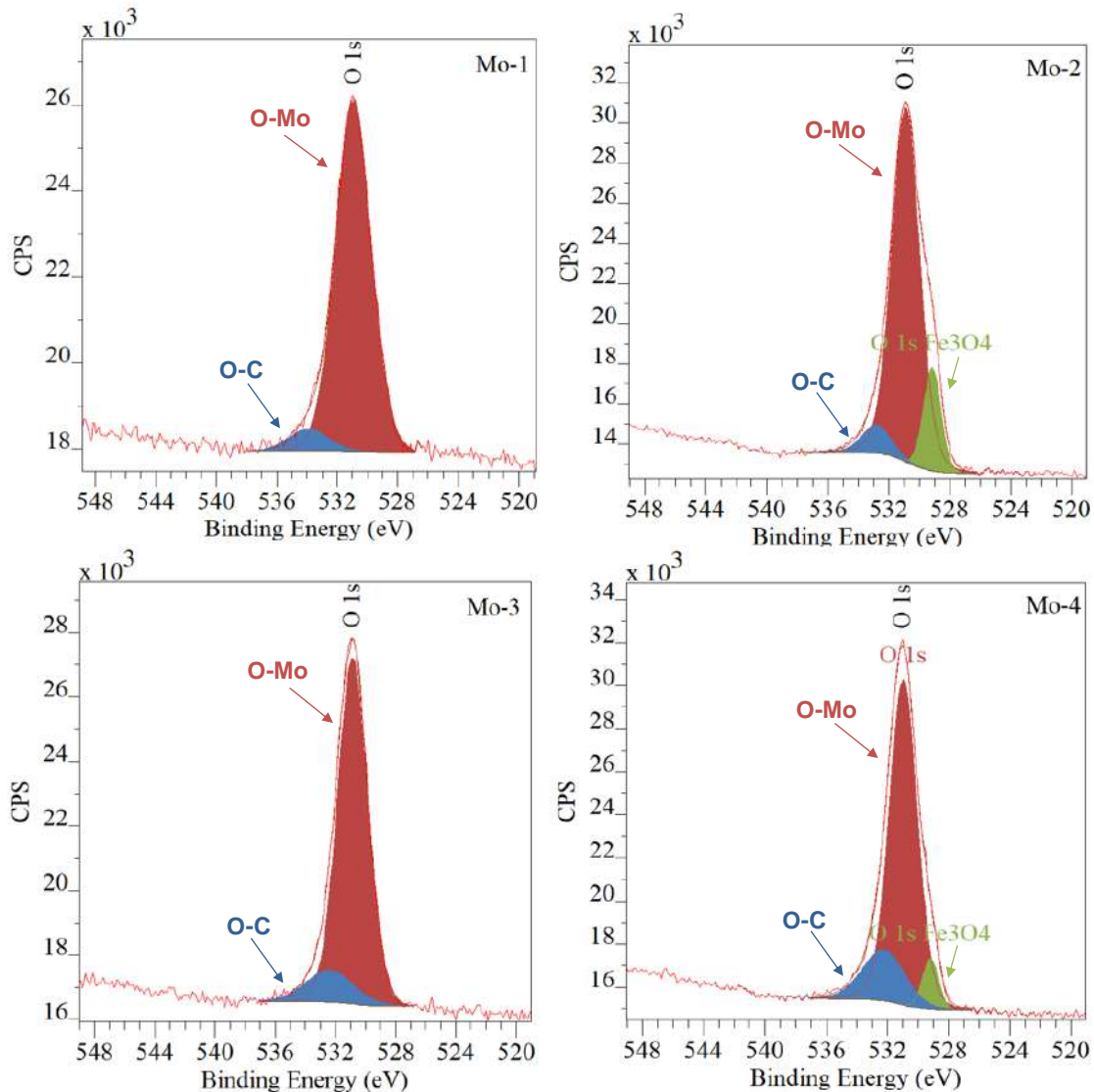


Fig. 23. Descomposición del espectro en la región de emisión central de O 1s para todos los catalizadores. [26]

Los espectros en la región de la línea de emisión de O 1s de la Fig. 22 muestran un pico principal centrado en 531 eV para todos los catalizadores, junto con un pequeño hombro en el caso de Mo-2 y Mo-4. El proceso de descomposición evidenció la presencia de dos picos relacionados con especies de oxígeno en los catalizadores Mo-1 y Mo-3 y tres picos relacionados con especies de oxígeno en el caso de los sistemas bimetálicos Mo-2 y Mo-4. Para los catalizadores Mo-1 y Mo-3, el pico principal a 530.9 eV corresponde a la especie O-Mo. El segundo pico a 533.9 eV se asigna al enlace O-C. En el caso de los catalizadores Mo-2 y Mo-4, se detectó un pico adicional a 529.1 eV y se asignó al enlace O-Fe, tal como se encuentra en especies como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Este hecho puede estar relacionado con la oxidación superficial de las diferentes especies, ya que otros investigadores han encontrado que la señal a 530 eV se debe a los óxidos y la señal a 532 eV se asocia al oxígeno disuelto en el metal o al oxígeno adsorbido [58].

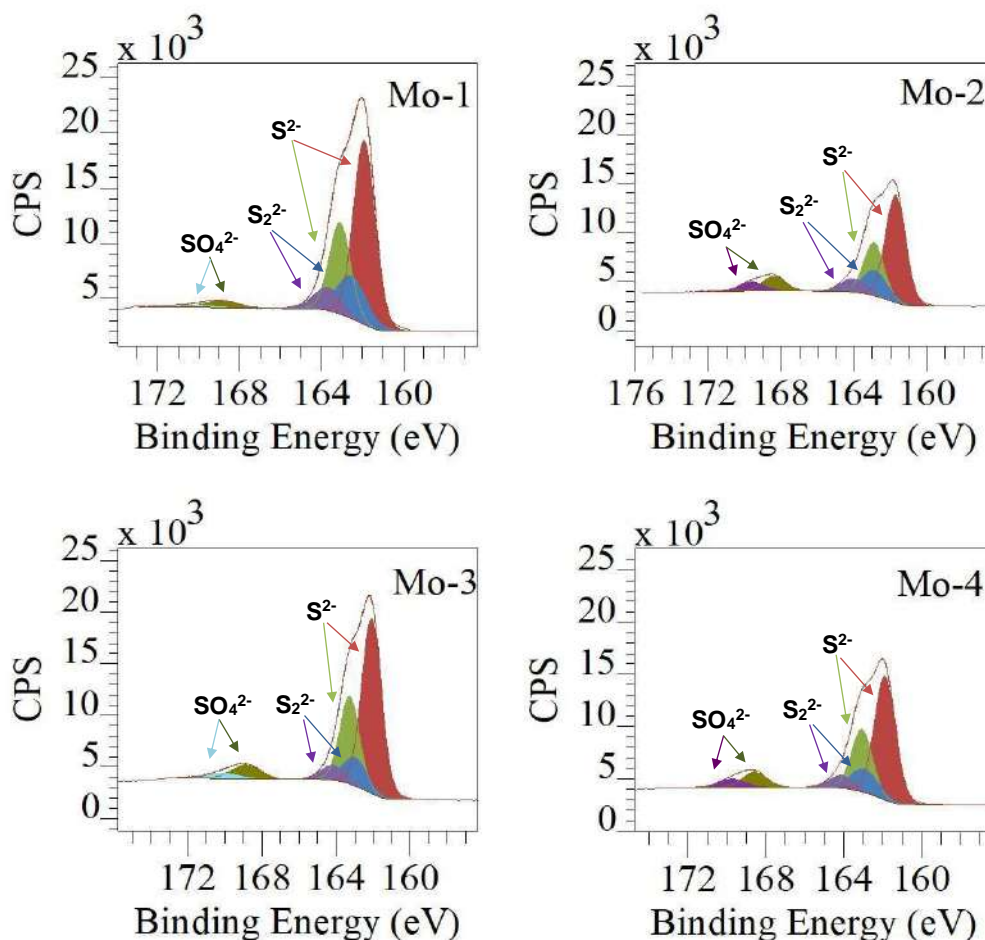


Fig. 24. Descomposición del espectro en la región de emisión del núcleo S 2p. [26]

Los espectros de S 2p mostraron un perfil muy similar para todos los catalizadores (Fig. 23). Se observan dos picos, el principal centrado en 162.3 eV y el segundo centrado en 169 eV. Se identifican las especies  $S^{2-}$  y  $S_2^{2-}$  típicamente observadas alrededor de 162.3 eV y 163.5 eV, respectivamente. Los picos de S  $2p_{3/2}$  y S  $2p_{1/2}$  correspondientes a las especies  $S^{2-}$  se observan a 161.9 y 163.1 eV ( $\Delta=1.18$  eV). Están presentes otros dos picos que corresponden a los componentes característicos de la órbita de espín S  $2p_{3/2}$  y S  $2p_{1/2}$  relacionados con las especies  $S_2^{2-}$  a 162.5 y 163.7 eV, respectivamente, lo que está en buen acuerdo con otros autores [59], [60]. Un pequeño hombro que aparece entre 166.3 eV y 173 eV está relacionado con las especies de enlace S-O; el anión sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) se observa alrededor de 168.7 eV y 169.7 eV de los electrones de los niveles S  $2p_{3/2}$  y S  $2p_{1/2}$  [26], [61], [62].

Para la emisión de la línea central de Fe 2p, la región de los electrones que surgen del componente Fe  $2p_{3/2}$  de la órbita de espín se presenta en la Fig. 19. Ambos espectros muestran dos picos, uno a 707 eV y un pico más intenso a 710.4 eV. El pico a 707 eV está relacionado con el hierro en estado sulfurado; esta energía de amarre es cercana a la reportada para pirita (706.6 eV) y marcasita (706.4 eV), formando especies de  $FeS_2$ . Sin embargo, es interesante señalar

que esta energía de enlace (707 eV) también se ha atribuido a la presencia de carburo de hierro en los materiales [63]. El proceso de descomposición que se muestra en la Fig. 19 encuentra dos especies más a 710.3 eV y 712.5 eV, que se asignan a  $Fe^{3+}$  en las especies oxisulfuro ( $FeO_xS_y$ ) y  $Fe_2O_3$ , en buen acuerdo con otros autores [64].

El análisis XPS semicuantitativo presentado en la Tabla VI destaca los estados químicos predominantes en la composición superficial de estos catalizadores, pero también están presentes otros estados que requieren más estudio, como la posible diferencia en el contenido de carbono entre su capa superficial y subsuperficial [65].

TABLA VI  
Análisis semicuantitativo XPS para todos los catalizadores

Elemento	Estado de oxidación	Catalizador			
		Mo-1	Mo-2	Mo-3	Mo-4
Mo 3d	<b>Mo<sup>4+</sup></b>	<b>61.4</b>	<b>50.9</b>	<b>57.2</b>	<b>51.9</b>
	Mo <sup>6+</sup>	31.4	40.0	34.1	39.2
	Mo <sup>5+</sup>	7.2	9.0	8.8	8.9
S 2p	<b>Sulfuro</b>	<b>72.4</b>	<b>68.8</b>	<b>76.0</b>	<b>67.3</b>
	Oxisulfuro	23.5	20.6	15.4	17.0
	Sulfato	4.1	10.6	8.5	15.8
C 1s	<b>C-C</b>	<b>39.6</b>	<b>61.7</b>	<b>41.7</b>	<b>55.0</b>
	C-O-C	28.8	19.9	28.3	23.0
	C=O	22.4	10.7	19.4	12.9
	O-C=O	9.3	7.7	10.6	9.1
O 1s	<b>O-Mo</b>	<b>93.6</b>	<b>79.2</b>	<b>87.3</b>	<b>75.2</b>
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0	12.1	0.0	6.7
	O-C	6.4	8.6	12.7	18.2
Fe 2p	<b>Oxisulfuro</b>	-	<b>69.6</b>	-	<b>68.6</b>
	Sulfuro	-	12.2	-	17.5
	Óxido	-	18.2	-	13.9

Nota: Los campos de la tabla resaltados en negritas corresponden a las especies más abundantes encontradas después de la descomposición [26].

Resultados reportados por L. B. Romero-Sánchez *et al.* [26] mostraron el efecto del Fe y el C en la actividad catalítica de estos cuatro catalizadores en la HDS de DBT. Observaron que la adición de Fe a la composición del catalizador induce la desactivación catalítica; y por el contrario el C estructural superficial muestra un notable aumento en la actividad catalítica. Proponen que una fase carbídica “FeMoC” aumenta la actividad, de manera análoga a las fases CoMoC y CoMoS propuestas anteriormente. Plantean además una fase hipotética de  $FeMoS_{2-x}C_x$  para aproximar la composición superficial de los catalizadores de FeMoS.



## CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

Se preparó una serie de catalizadores no soportados de MoS<sub>2</sub> y FeMoS bimetalico con la incorporación de carbono mediante la descomposición térmica *in situ* de los respectivos precursores de tiomolibdato, y se estudió su superficie mediante la técnica de XPS para obtener información estructural de la superficie de los catalizadores. Se encontraron los estados químicos predominantes en la superficie de los catalizadores, que permitieron concluir lo siguiente:


- Los espectros XPS mostraron una composición superficial compleja que incluye especies carbídicas, oxídicas y sulfuradas. Los resultados sugieren que la incorporación de hierro en los sistemas sintetizados favorece la formación de estas especies.
- El contenido de C es especialmente alto en los catalizadores bimetalicos. Estos FeMoS bien podrían denominarse “FeMoC”, similar a la fase activa carbídica de los catalizadores CoMoS como CoMoC.
- La técnica XPS permite detectar especies carbídicas, las cuales se relacionan con una mejora en la actividad catalítica.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Thermofisher scientific, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy." <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/xps-technology.html>.
- [2] J. R. Prieto García, "Estudio del sistema catalítico sulfuro de molibdeno-hierro en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno," Universidad Autónoma de Baja California, 2019.
- [3] L. Y. Lizama Hoth, "Desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración preparados a partir de heteropoliácidos soportados soportados en SBA-15 modificado con Al, Zr y Ti," Universidad Nacional Autónoma de México, 2009.
- [4] S. Feliu, "Caracterización química de nanosuperficies. Introducción a la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X," 2010.
- [5] Centro Mario Molina para Estudios Estratégicos sobre Energía y Medio Ambiente, *Programa de educación en cambio climático*. 2016.
- [6] Khan Academy, "La luz: ondas electromagnéticas, espectro electromagnético y fotones." <https://es.khanacademy.org/science/ap-chemistry/electronic-structure-of-atoms-ap/bohr-model-hydrogen-ap/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum>.
- [7] K. Rojas Monsalvo, "Radiación electromagnética," Universidad Pontificia Bolivariana, 2009.
- [8] Wikimedia Commons, "EM Spectrum Properties es.svg," 2020. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AEM\\_Spectrum\\_Properties\\_es.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AEM_Spectrum_Properties_es.svg).
- [9] R. Cherry, A. Upton, G. Lodde, and S. Porter, "Radiaciones ionizantes," *Encicl. salud y Segur. en el Trab.*, p. 46, 2010.
- [10] G. M. Avilés, "La luz: ¿onda o partícula?," *Ciencorama*, pp. 1–10, [Online]. Available: <http://www.fondos10.net/>.
- [11] J. García Soria, *¿Onda o partícula?* .
- [12] G. Fernández, "El efecto fotoeléctrico," *FisicoQuímica*, 2015. <https://www.quimicafisica.com/efecto-fotoelectrico.html>.
- [13] M. Rodríguez-Meza and J. Cervantes Cota, "El efecto fotoeléctrico," *Cienc. ergo-sum, Rev. Científica Multidiscip. Prospect.*, vol. 13, no. 3, pp. 303–311, 2006.
- [14] F. A. Stevie and C. L. Donley, "Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, no. 6, p. 063204, 2020, doi: 10.1116/6.0000412.
- [15] "Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)," 2019. <https://steemit.com/stem-espanol/@carloserp-2000/espectroscopia-fotoelectronica-de-rayos-x-xps>.
- [16] M. del V. Martínez de Yuso García, "Aplicaciones de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en la caracterización de materiales funcionales," Universidad de Málaga, 2015.
- [17] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [18] "Spin Orbit Splitting." <http://www.xpsfitting.com/2012/08/spin-orbit-splitting.html>.
- [19] Pennsylvania State University, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)," 2018. .
- [20] D. Mogk, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS; aka Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)," 2022. [https://serc.carleton.edu/msu\\_nanotech/methods/xps.html](https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/xps.html).
- [21] G. Wood and K. Baker, Eds., *The Palgrave Handbook of Managing Fossil Fuels and Energy Transitions*. Palgrave Macmillan, 2020.
- [22] O. Flores, M. Fabela, C. Blake, D. Vázquez, and R. Hernández, *Regulación de emisiones contaminantes de los motores de combustión interna*. Instituto Mexicano del Transporte, 2014.
- [23] NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, *Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la*

- protección ambiental*. Diario Oficial de la Federación, 2005.
- [24] H. Topsoe, B. S. Clausen, and F. E. Massoth, "Hydrotreating Catalysis," *Sci. Technol.*, vol. 11, 1996.
- [25] J. Rondón, H. Meléndez, C. Lugo, H. Del Castillo, and F. Imbert, "Síntesis, caracterización y actividad catalítica de MoS<sub>2</sub>/MCM-48 en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno," *Av. en Química*, vol. 11, no. 1, pp. 35–45, 2016.
- [26] L. B. Romero-Sánchez *et al.*, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene using novel unsupported FeMoS catalysts prepared by in-situ activation from Fe(III)-containing thiomolybdate salts," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 133, no. 2, pp. 1027–1044, 2021, doi: 10.1007/s11144-021-02040-6.
- [27] R. R. Chianelli, "Periodic trends transition metal sulfide catalysis: Intuition and theory," *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 61, no. 4, pp. 503–513, 2006, doi: 10.2516/ogst:2006022a.
- [28] T. A. Pecoraro and R. R. Chianelli, "Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides," *J. Catal.*, vol. 67, no. 2, pp. 430–445, 1981, doi: 10.1016/0021-9517(81)90303-1.
- [29] P. Afanasiev, "Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 11, no. 1–2, pp. 159–182, 2008, doi: 10.1016/j.crci.2007.04.009.
- [30] X. H. Zhang, C. Wang, M. Q. Xue, B. C. Lin, X. Ye, and W. N. Lei, "Hydrothermal synthesis and characterization of ultrathin MoS<sub>2</sub> nanosheets," *Chalcogenide Lett.*, vol. 13, no. 1, pp. 27–34, 2016.
- [31] L. A. López Contretas, "Síntesis de catalizadores no soportados de FeMoS por descomposición ex situ de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno," Universidad Autónoma de Baja California, 2021.
- [32] H. A. Nava Corrales, "Síntesis y caracterización de catalizadores trimetálicos no soportados de sulfuro de níquel-molibdeno-tungsteno," Centro de investigación en materiales avanzados, 2005.
- [33] S. Fuentes, G. Diaz, F. Pedraza, H. Rojas, and N. Rosas, "The influence of a new preparation method on the catalytic properties of CoMo and NiMo sulfides," *J. Catal.*, vol. 113, no. 2, pp. 535–539, 1988, doi: 10.1016/0021-9517(88)90280-1.
- [34] M. Bello Torres, "Estudio del efecto de envejecimiento del tiomolibdato de amonio en la reacción de HDS del DBT," Universidad Autónoma de Baja California, 2014.
- [35] G. Mendoza Gómez, "Estudio del efecto del titanio como promotor y como modificador en un catalizador de sulfuro de rutenio soportado en óxido de silicio para la HDS profunda," Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2016.
- [36] R. J. H. Voorhoeve and J. C. M. Stuijver, "The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts," *J. Catal.*, vol. 23, no. 2, pp. 243–252, 1971, doi: 10.1016/0021-9517(71)90046-7.
- [37] A. Olivás Sarabia, "Estudio de compuestos sulfurados de Ni-W como catalizadores en reacciones de hidrogenación," Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, 1998.
- [38] K. A. Beltrán Verdugo, "Estudio de la incorporación de fase activa asistida por quelantes y liofilización sobre soportes mesoporosos base Si, en las propiedades de catalizadores para HDS," Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2015.
- [39] S. P. Kelty, G. Berhault, and R. R. Chianelli, "The role of carbon in catalytically stabilized transition metal sulfides," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 322, pp. 9–15, 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.01.017.
- [40] G. Berhault *et al.*, "The role of structural carbon in transition metal sulfides hydrotreating catalysts," *J. Catal.*, vol. 198, no. 1, pp. 9–19, 2001, doi: 10.1006/jcat.2000.3124.
- [41] R. R. Chianelli and G. Berhault, "Symmetrical synergism and the role of carbon in transition metal sulfide catalytic materials," *Catal. Today*, vol. 53, no. 3, pp. 357–366, 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00130-3.

- [42] R. R. Chianelli and T. A. Pecoraro, "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," no. U.S. Patent 4,288,422, 1981.
- [43] T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, and N. J. Somerville, "Hydrogenation processes using carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts," no. U.S. Patent 4,528,089, 1985.
- [44] W. L. T. M. Ramselaar, R. H. Hadders, E. Gerkema, V. H. J. De Beer, E. M. Van Oers, and A. M. Van Der Kraan, "Sulfidation of carbon-supported iron oxide catalysts," *Appl. Catal.*, vol. 51, no. 1, pp. 263–283, 1989, doi: 10.1016/S0166-9834(00)80211-0.
- [45] W. L. T. M. Ramselaar, V. H. J. de Beer, M. W. J. Craje, R. H. Hadders, E. Gerkema, and A. M. van der Kraan, "Sulfidation of alumina-supported iron and iron-molybdenum oxide catalysts," *Appl. Catal.*, vol. 65, pp. 69–84, 1990.
- [46] T. C. Ho, A. J. Jacobson, R. R. Chianelli, and C. R. F. Lund, "Hydrodenitrogenation-selective catalysts I. Fe promoted Mo/W sulfides," *J. Catal.*, vol. 138, no. 1, pp. 351–363, 1992, doi: 10.1016/0021-9517(92)90028-G.
- [47] T. C. Ho, R. R. Chianelli, and A. J. Jacobson, "Promotion effects in bulk metal sulfide catalysts," *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 114, no. 1, pp. 127–139, 1994, doi: 10.1016/0926-860X(94)85112-3.
- [48] A. Olivas, T. A. Zepeda, I. Villalpando, and S. Fuentes, "Performance of unsupported Ni(Co,Fe)/MoS<sub>2</sub> catalysts in hydrotreating reactions," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 6, pp. 1317–1328, 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2007.11.025.
- [49] M. Karroua, J. Ladrière, H. Matralis, P. Grange, and B. Delmon, "Characterisation of unsupported FeMoS catalysts: Stability during reaction and effect of the sulfiding temperature," *J. Catal.*, vol. 138, no. 2, pp. 640–658, 1992, doi: 10.1016/0021-9517(92)90313-7.
- [50] M. A. Luis, A. Rives, R. Hubaut, B. P. Embaid, F. Gonzalez-Jimenez, and C. E. Scott, "HDS of dibenzothiophene and vanadyl porphyrin HDP on bulk Fe-Mo mixed sulphides," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 127, no. d, pp. 203–210, 1999, doi: 10.1016/s0167-2991(99)80410-8.
- [51] G. Krüss, "Ueber die Schwefelverbindungen des Molybdäns," *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 225, no. 1, pp. 1–57, 1884.
- [52] G. Alonso, M. Del Valle, J. Cruz, V. Petranovskii, A. Licea-claverie, and S. Fuentes, "Preparation of MoS<sub>2</sub> catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates," *Catal. Today*, vol. 43, pp. 117–122, 1998.
- [53] L. Romero *et al.*, "MoS<sub>2</sub> catalysts derived from n-methylenediammonium thiomolybdates during HDS of DBT," *Catal. Today*, vol. 250, pp. 66–71, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.03.024.
- [54] A. Ambrosi and M. Pumera, "Electrochemical exfoliation of MoS<sub>2</sub> crystal for hydrogen electrogeneration," *Chem Eur J*, vol. 24, pp. 18551–18555, 2018, doi: 10.1002/chem.201804821.
- [55] H. W. Wang, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "XPS studies of MoS<sub>2</sub> formation from ammonium tetrathiomolybdate solutions," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 91, pp. 200–207, 1997.
- [56] A. Rodriguez, J. Dvorak, and T. Jirsak, "Chemistry of SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, and CH<sub>3</sub>SH on carbide-modified Mo(1 1 0) and Mo<sub>2</sub>C powders: Photoemission and XANES studies," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 11515–11521, 2000.
- [57] J. A. Rodriguez *et al.*, "Adsorption and decomposition of SO<sub>2</sub> on TiC(0 0 1): An experimental and theoretical study," *Surf. Sci.*, vol. 543, pp. L675–L682, 2003, doi: 10.1016/S0039-6028(03)00924-5.
- [58] J. G. Choi and L. T. Thompson, "XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 93, no. 2, pp. 143–149, 1996, doi: 10.1016/0169-

- 
- 4332(95)00317-7.
- [59] P. Grange, "Catalytic hydrodesulfurization," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 21, no. 1, pp. 135–181, 1980, doi: 10.1080/03602458008068062.
- [60] M. Zdražil, "Recent advances in catalysis over sulphides," *Catal. Today*, vol. 3, no. 4, pp. 269–365, 1988.
- [61] T. K. T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti, and M. Vrinat, "A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 407, no. 1–2, pp. 29–39, 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.08.019.
- [62] L. Sygellou, "An in-situ photoelectron spectroscopy study of the thermal processing of ammonium tetrathiomolybdate, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, precursor," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 476, pp. 1079–1085, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.01.193.
- [63] Y. Wang, S. Liu, P. Huang, H. Xie, and X. Qiao, "Structural and magnetic properties of mono-dispersed iron carbide (FexCy) nanoparticles synthesized by facile gas phase reaction," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 8, pp. 11119–11124, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.02.116.
- [64] X. Yang, H. Sun, L. Zhang, L. Zhao, J. Lian, and Q. Jiang, "High efficient photo-fenton catalyst of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> hierarchical nanoheterostructures: Reutilization for supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. July, pp. 1–12, 2016, doi: 10.1038/srep31591.
- [65] L. Óvári, J. Kiss, A. P. Farkas, and F. Solymosi, "Surface and subsurface oxidation of Mo<sub>2</sub>C/Mo(100): Low-energy ion-scattering, auger electron, angle-resolved X-ray photoelectron, and mass spectroscopy studies," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 10, pp. 4638–4645, 2005, doi: 10.1021/jp045693a.