

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**



**“UNA NUEVA RUTA DE SÍNTESIS PARA EL  
TIOTUNGSTATO DE AMONIO, UN PRECURSOR DEL  
CATALIZADOR WS<sub>2</sub>”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO  
DE QUÍMICO INDUSTRIAL**

**PRESENTA:**

**KARLA VEGA GRANADOS**

**DIRECTORES DE TESIS  
DR. JUAN CRUZ REYES  
DR. MIGUEL ÁVALOS BORJA**

TIJUANA, BAJA CALIFORNIA

NOVIEMBRE 2017

# Universidad Autónoma de Baja California

## FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

"2017 Año del 60 Aniversario de la Universidad Autónoma de Baja California"

FOLIO No. 017

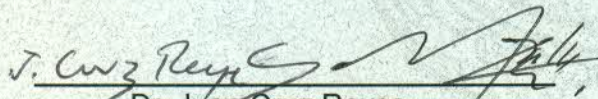
Tijuana, B. C., a 01 de agosto de 2017.

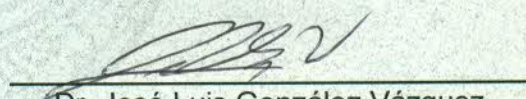
C. Karla Vega Granados  
Pasante de Químico Industrial  
Presente


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

Es propuesto, por el Dr. Juan Cruz Reyes y el Dr. Miguel Ávalos Borja quienes  
serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente, referido al  
tema "Una nueva ruta de síntesis para el tiotungstato de amonio, un precursor  
del catalizador WS<sub>2</sub>", el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el  
siguiente orden:

- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- ANTECEDENTES
- III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSION
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- REFERENCIAS
- VII.- ANEXOS

  
Dr. Juan Cruz Reyes  
Dr. Miguel Ávalos Borja  
Directores de Tesis

  
Dr. José Luis González Vázquez  
Subdirector

  
Dr. Luis Enrique Palafox Maestre  
Director



## AGRADECIMIENTOS

A los Doctores Juan Cruz y Mario del Valle por abrirme las puertas de su laboratorio para darme la oportunidad de ser parte de su equipo, además de sus valiosas lecciones, consejos, apoyo y paciencia a lo largo de mi carrera.

Al Dr. Miguel Ávalos y al Dr. Raúl Romero por sus valiosas aportaciones al presente trabajo.

A mis padres, por todas las herramientas que han puesto a mi alcance desde siempre y sin dudarlos, para permitirme llegar hasta donde me proponga, además de darme el ejemplo día con día de que se puede salir adelante, sin importar las condiciones. A mi hermana, que siempre ha sido un ejemplo para mí y me ha permitido aprender de ella en muchos aspectos con el paso del tiempo.

A las personas maravillosas que me he encontrado en el camino que han hecho que los últimos años hayan sido de los mejores que he pasado y que de alguna forma ayudan a aligerar el paso de los días, sabiendo que siempre puedo contar con ellos.

A mis profesores quienes dedican su esfuerzo para nutrir de conocimiento a las nuevas generaciones y de quienes he aprendido no solo respecto a las asignaturas dentro del plan de estudios.

A la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la UABC, al Centro de Graduados e Investigación en Química del ITT y al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.



## ÍNDICE

I	INTRODUCCIÓN.....	1
I.I	La ciencia de materiales .....	1
I.II	La catálisis .....	3
I.III	El petróleo.....	4
II	ANTECEDENTES .....	7
II.I	Hidrotratamientos .....	7
II.II	Catalizadores no promovidos .....	9
II.III	Sulfuros de metales de transición.....	9
II.III.I	Métodos de síntesis.....	10
II.IV	Síntesis de tiosales de molibdeno y tungsteno .....	12
II.V	Hipótesis.....	13
II.VI	Objetivos .....	14
III	DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	15
III.I	Síntesis de tiotungstato de amonio .....	15
III.I.I	Método convencional .....	15
III.I.II	Método alternativo .....	16
III.II	Preparación in-situ de sulfuro de tungsteno (WS <sub>2</sub> ) .....	17
III.III	Caracterización de los materiales obtenidos .....	18
III.IV	Medición de actividad catalítica .....	18
IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	20
IV.I	Caracterización del tiotungstato de amonio .....	20
IV.I.I	FT-IR.....	20
IV.I.II	UV-Visible.....	21
IV.I.III	Difracción de Rayos X .....	21
IV.I.IV	TGA .....	22
IV.I.V	SEM-EDS.....	24

IV.II	Caracterización del sulfuro de tungsteno .....	25
IV.II.I	Difracción de rayos X.....	25
IV.II.II	Área superficial .....	26
IV.III	Actividad catalítica y selectividad .....	29
V	CONCLUSIONES.....	30
VI	REFERENCIAS .....	32
VII	ANEXOS.....	36
VII.I	Técnicas de caracterización utilizadas .....	36
VII.I.I	Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier (FT-IR).....	36
VII.I.II	Espectroscopía UV-Visible .....	37
VII.I.III	Difracción de Rayos X.....	37
VII.I.IV	Análisis termogravimétrico (TGA).....	38
VII.I.V	Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis por Dispersión de Rayos X (SEM-EDS).....	39
VII.I.VI	Medición de área superficial y distribución de tamaño de poro .....	41

## LISTA DE FIGURAS

	Página
<b>Fig. 1:</b> Compuestos con contenido de azufre encontrados en distintas fracciones del crudo.	6
<b>Fig. 2:</b> Esquema del procedimiento general en donde se utilizan HDS dentro de una refinería de petróleo.	9
<b>Fig. 3:</b> Sistema utilizado en el método de síntesis convencional para el tiotungstato de amonio	15
<b>Fig. 4:</b> Evolución de color (café oscuro a amarillo) observado en la reacción de síntesis por el método alternativo para el tiotungstato de amonio.	16
<b>Fig. 5:</b> Método utilizado en el método alternativo de síntesis: reflujo, baño de hielo y producto obtenido.	17
<b>Fig. 6:</b> Espectros de FT-IR de las muestras ATT y ATT-1.	20
<b>Fig. 7:</b> Difractogramas de las muestras ATT, ATT-1 y simulado.	21
<b>Fig. 8:</b> Termogramas de las muestras ATT y ATT-1.	22
<b>Fig. 9:</b> Micrografías Electrónicas de Barrido de las muestras ATT y ATT-1.	24
<b>Fig. 10:</b> Difractogramas de las muestras WS <sub>2</sub> y WS <sub>2</sub> -1.	25
<b>Fig. 11:</b> Isotermas de adsorción y desorción de las muestras WS <sub>2</sub> y WS <sub>2</sub> -1.	27
<b>Fig. 12:</b> Distribución de tamaño de poro de las muestras WS <sub>2</sub> y WS <sub>2</sub> -1.	28

## LISTA DE TABLAS

	Página
<b>Tabla I:</b> Densidad y porcentaje de azufre en las variedades de petróleo mexicano	5
<b>Tabla II:</b> Propósito de realizar el tratamiento de HDS a distintas fracciones del petróleo	8
<b>Tabla III:</b> Resultados del análisis termogravimétrico para las muestras ATT y ATT-1	23
<b>Tabla IV:</b> Porcentaje atómico obtenido en las muestras ATT y ATT-1.	24
<b>Tabla V:</b> Distribución de tamaño de poro y área superficial de los catalizadores.	26
<b>Tabla VI:</b> Resultados de actividad catalítica y selectividad de los catalizadores WS <sub>2</sub> y WS <sub>2</sub> -1.	29
<b>Tabla VII:</b> Clasificación de los poros de un sólido según su diámetro	40

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>ABREVIATURA</b>	<b>SIGNIFICADO</b>
(hkl)	Índices de Miller
Å	Angstroms
API	Medida de densidad para el petróleo, American Petroleum Institute.
ATM	Tiomolibdato de amonio
ATT	Tiotungstato de amonio
BET	Área superficial, método Brunauer, Emmet, Teller
BP	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
CM	Comaceración
cm	Centímetros
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración Directa
DEA	Dietanolamina
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
EDS	Análisis por Dispersión de Rayos X
Fig.	Figura
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
g	Gramo
HDN	Hidrogenación
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HER	Reacción de Evolución de Hidrógeno
HYD	Hidrogenación directa

K	Grados Kelvin
kV	kilovoltios
m	metros
min	minuto
mL	Mililitros
mmol	Milimol
MPa	Megapascales
nm	Nanómetros
psi	Libras por pulgada cuadrada
s	Segundos
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SMT	Sulfuros de Metales de Transición
t	Tiempo
TGA	Análisis Termogravimétrico
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
w	peso
XRD	Difracción de Rayos X
$\theta$	Ángulo de difracción
$\lambda$	Longitud de onda
$\mu\text{m}$	Micrómetros

## I INTRODUCCIÓN

### I.I La ciencia de materiales

La ciencia de materiales se encarga de estudiar las propiedades y la relación de ellas con su estructura. Los materiales incluyen una amplia gama de compuestos que son utilizados día con día para una infinidad de procesos a nivel industrial. Esta ciencia involucra distintas áreas como son la física y la química para entender las propiedades de los materiales, las cuales son características propias de cada material y pueden ser analizadas por distintas técnicas de caracterización según la propiedad en específico que se desee estudiar. Estas técnicas tienen como finalidad conocer el arreglo de la estructura y como ésta influencia sus propiedades, pudiendo ser mecánicas, químicas, ópticas, magnéticas, etc.

Existen distintos tipos de materiales según su estructura y la aplicación a la que son destinados. Pueden mencionarse dentro de la clasificación los materiales metálicos, cerámicos, poliméricos, semiconductores y materiales compuestos. El comportamiento de cada uno de los tipos de materiales mencionados y sus características está dictado por su estructura, ya que la estructura electrónica de un átomo determina la naturaleza de sus enlaces atómicos, lo cual influye sobre las propiedades físicas y mecánicas del material en el que se encuentra. El arreglo de los átomos en el material, ya sea en una estructura cristalina o amorfa también influye en cómo éste se comporta, ya que si llegan a existir imperfecciones pueden verse reflejadas en la deformación del material, fallas y propiedades mecánicas [1].

Observando la vida cotidiana y apoyándose con el estudio de esta ciencia surgen nuevas oportunidades para la aplicación de materiales estudiados y a partir de esto, el diseño de nuevos materiales para hacer mejoras en los procesos y encontrar nuevas aplicaciones. Por ejemplo, los materiales compuestos por aleaciones metálicas presentan propiedades que mejoran su resistencia y les dan ligereza, las que los hacen idóneos para su uso en la industria aeronáutica; otro ejemplo son los materiales superconductores, los cuales han sido útiles en aplicaciones de eficiencia energética, obteniendo cables que conducen electricidad sin pérdidas de energía así como en la industria del transporte en trenes de levitación magnética. Otro material que ha sido de interés últimamente por su reciente descubrimiento es el grafeno, el cual está constituido por

una monocapa de átomos de carbono unidos de forma hexagonal presentando mejoras en sus propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas.

Hoy en día, nos encontramos en una época en la que el avance de la ciencia y la tecnología llevan a una miniaturización en los procesos y productos, notándose en el ímpetu que ha obtenido la nanotecnología en los últimos tiempos, logrando obtener materiales de escalas nanométricas (nanomateriales), los cuales han sido útiles para aplicaciones en la industria farmacéutica y médica en agentes de contraste para visualizar órganos, tratamiento de células cancerígenas y el transporte específico de algunas drogas; en la industria de energía reduciendo su consumo al incrementar la eficiencia de aparatos electrónicos y en energías alternativas; en el almacenamiento y transmisión de información teniendo almacenamiento ultradenso de datos, nuevos dispositivos semiconductores y optoelectrónicos, pantallas de ultra-alta definición, computadoras cada vez más poderosas y compactas; en el desarrollo de industrias como la aeroespacial, de construcción, automotriz, plantas de refinación, pinturas y recubrimientos; en la industria química en áreas como la catálisis, el uso de filtros y sensores [2].

La ciencia de materiales también ha sido de apoyo para tratar la problemática actual de la contaminación del medio ambiente buscando rutas nuevas para reemplazar fuentes de energía no renovables, creando materiales capaces de absorber o filtrar contaminantes, materiales que sustituyen a materiales que tardan más tiempo en biodegradarse, materiales que ayudan a prevenir emisiones dañinas hacia la atmósfera llegando al desarrollo de autos híbridos, dispositivos fotoeléctricos y el uso de las celdas de combustible, las cuales son capaces de generar electricidad a partir de hidrógeno y oxígeno, teniendo agua como subproducto. Este último proceso es un tópico que conjuga un efecto eléctrico con uno catalítico, llegando así a la electrocatálisis.

Las propiedades químicas de los materiales les atribuyen características que son aprovechadas en distintas áreas como ya se ha mencionado y un notable ejemplo son los materiales catalíticos, como los sulfuros de metales de transición (SMT), sobre los cuales se tratará más adelante en el presente trabajo.

### I.II La catálisis

Los materiales catalíticos son utilizados para permitir que reacciones químicas que normalmente toman mucho tiempo se lleven a cabo, en un periodo menor, como fue descrito por J. J. Berzelius en 1835. La catálisis heterogénea requiere de una superficie catalítica, en donde se rompen y forman enlaces entre las moléculas reaccionantes permitiendo la formación de un producto, el cual posteriormente se separa del catalizador, dejándolo intacto y disponible para seguir catalizando reacciones, por lo que puede decirse que los catalizadores son recuperables al terminar los procesos en los que se ven involucrados.

En el año de 1912, Paul Sabatier fue acreedor al Premio Nobel en química y es considerado como el “Padre de la Catálisis Moderna”. Desarrolló de manera sistemática el entendimiento de la catálisis, lo cual ha hecho posible los avances en esta área hasta hoy. El principio de Sabatier menciona que es posible alcanzar las propiedades catalíticas óptimas cuando el enlace formado entre los reactivos y el catalizador se encuentra en el estado indicado, es decir no es demasiado fuerte como para prevenir la desorción del producto ni demasiado débil como para prevenir la adsorción de la molécula reactiva. Los avances en la catálisis basados en el principio de Sabatier tuvieron un importante impacto en las industrias durante el siglo XX, particularmente en la industria de los combustibles a base de hidrocarburos [3].

Las reacciones asistidas por un catalizador se ven más favorables hacia los productos debido a que la energía de activación necesaria es menor a la de una reacción sin catalizar, sin embargo el cambio de energía libre para la reacción es equivalente a la de una reacción sin catalizar, ya que el catalizador solo afecta la cinética de la reacción y no su termodinámica [4].

La catálisis puede ser dividida en tres categorías principales: homogénea, heterogénea y enzimática. A pesar de esta clasificación, el principio en que estos funcionan es el mismo.

En la catálisis homogénea, el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos y los productos.

En la catálisis heterogénea se engloban todos los casos en los que el catalizador y el sustrato se encuentran en fases distintas, generalmente son sistemas en los que el catalizador en estado sólido y los reactivos en estado líquido o gaseoso. Estando en estado sólido los catalizadores,

éstos son porosos, comúnmente difíciles de penetrar y las reacciones catalizadas se llevan a cabo sobre su superficie. La mayoría de los procesos catalíticos son heterogéneos por naturaleza. Además, es preferible el uso de catalizadores sólidos a nivel industrial ya que de esa manera es más sencillo separarlos de los fluidos en la reacción.

Durante los primeros años de investigación sobre la catálisis heterogénea se llegó a avances importantes gracias a los cuales pudieron realizarse varios procesos industriales de tal importancia que siguen siendo relevantes hasta hoy, como la oxidación de dióxido de azufre a ácido sulfúrico para procesos metalúrgicos y químicos en 1875, la conversión de metanol a formaldehído para la obtención de resinas y adhesivos en 1890, la hidrogenación de olefinas para producción de algunos alimentos a principios de 1900, la oxidación de amoníaco para la producción de ácido nítrico (proceso de Ostwald) en 1906 y la síntesis de amoníaco (proceso Haber) para la producción de fertilizantes en 1913 [5].

En la catálisis enzimática, los catalizadores en las reacciones, son proteínas, las cuales toman acción en reacciones biológicas dentro de organismos vivos, siendo muy específicas para cada sustrato y actuando en condiciones consideradas más suaves, debido a que dentro de los organismos las condiciones de temperatura no varían mucho ni son muy altas.

La industria química depende en un grado importante de la catálisis, entre un 85 y 90% de todos los productos se realizan gracias a procesos catalíticos y este porcentaje se ve aumentado cada día [4].

### I.III El petróleo

El petróleo y sus derivados han sido conocidos históricamente desde hace siglos, este se encuentra en depósitos de roca sedimentaria alrededor del mundo ya que ha sido formado por la descomposición de materia orgánica que habitaba el planeta hace cientos de millones de años. Los trabajadores en la antigüedad reconocían que algunos de sus derivados podían ser utilizados con fines cívicos y decorativos, como el asfalto, y otros de sus derivados podían utilizarse para contar con algunas ventajas en la guerra, como el nafta.

El petróleo es un recurso que está constituido principalmente por una mezcla compleja de hidrocarburos y dependiendo de su origen contiene concentraciones variables de compuestos

con heteroátomos, además de concentraciones traza de algunos compuestos metálicos. En su estado crudo, el petróleo tiene un valor económico mínimo, pero tras su proceso de refinación es posible obtener combustibles líquidos, solventes, lubricantes y demás productos que son utilizados día con día por el hombre. Los combustibles derivados del petróleo constituyen de un tercio a la mitad de las fuentes de energía mundialmente. Además de los productos mencionados, a partir de los residuos de la refinación se obtiene el asfalto, utilizado para ser parte de las superficies de carreteras, en techos y demás usos que requieren una protección contra la humedad [6].

Las estructuras que contienen a los heteroátomos mencionados se encuentran distribuidas en la fracción del primer destilado del crudo, pero generalmente sus concentraciones son más altas en las fracciones con puntos de ebullición más altos y en los residuos no volátiles.

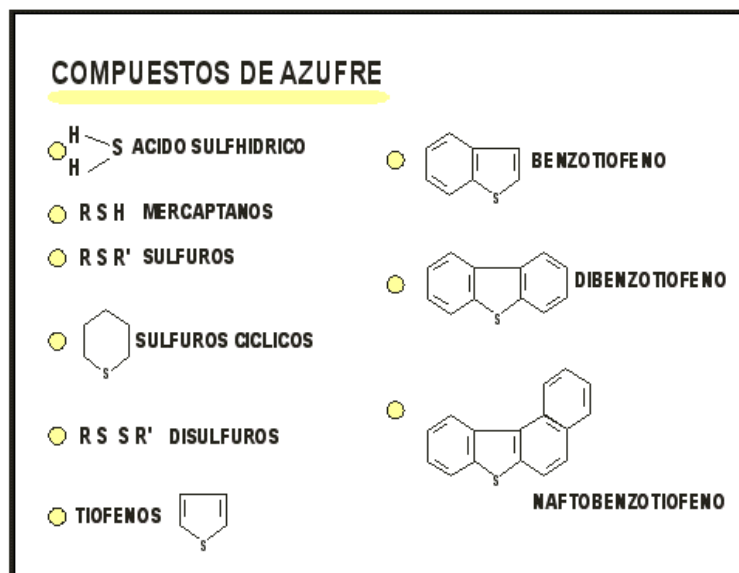
Los hidrocarburos presentes en el crudo son principalmente parafinas, compuestos aromáticos y naftenos. Según el número de átomos de carbono y la estructura en los hidrocarburos presentes, se tienen propiedades diferentes que determinan el comportamiento de ellos como combustibles, lubricantes, ceras o solventes [7].

El azufre es el heteroátomo más abundante presente como impureza en el petróleo crudo. Aun así, su contenido varía según sea su origen. El contenido de azufre puede estar en rangos desde 0.1% en peso en el caso de crudos del norte de África o Indonesia y a 2-5% en peso para crudos de Arabia Saudita o Venezuela [8]. Para el caso del petróleo mexicano se preparan tres variedades para su exportación, cuyas densidades y porcentaje de azufre se muestran en la tabla I [7].

**Tabla I:** Densidad y porcentaje de azufre en las variedades de petróleo mexicano

<b>Variedad</b>	<b>Densidad (grados API)</b>	<b>Porcentaje de azufre en peso</b>
<b>Maya</b>	22	3.3 %
<b>Istmo</b>	33.6	1.3 %
<b>Olmeca</b>	39.3	0.8 %

En la fracción de nafta de bajo punto de ebullición, el azufre se encuentra presente principalmente en forma de tioles (mercaptanos), sulfuros, disulfuros y tiofenos. En el destilado medio, en el queroseno y gasóleo principalmente se encuentran compuestos tiofénicos, como el benzotiofeno y dibenzotiofeno. En la Fig. 1 se muestran las estructuras de los compuestos azufrados encontrados en diferentes porciones del petróleo.



**Fig. 1:** Compuestos con contenido de azufre encontrados en distintas fracciones del crudo.

Es importante reconocer los compuestos azufrados en el crudo, además de su reactividad, para poder así satisfacer las necesidades ambientales para la reducción de las concentraciones de azufre en varios de los productos de la refinación. Se ha podido realizar la identificación de las distintas especies azufradas en las diferentes fracciones del destilado y sus productos gracias a técnicas como cromatografía de alta resolución y espectrometría de masas.

Una vez que todo el material destilable ha sido removido las fracciones restantes del crudo contienen prácticamente todo el níquel, vanadio y aproximadamente la mitad de la cantidad total de azufre y nitrógeno del crudo, motivo de tratamiento, a fin de mejorar la calidad del crudo.

### II ANTECEDENTES

#### II.I Hidrotratamientos

La aplicación de hidrotratamientos en las refinerías de petróleo modernas se da con la finalidad de cumplir con los requerimientos de los distintos productos a obtenerse, lo cual comúnmente está dictado por las legislaciones ambientales. La demanda de los productos y sus especificaciones varía a lo largo del mundo, por ejemplo, en Estados Unidos, cerca del 50% del petróleo crudo es utilizado para la producción de gasolina, mientras que en Japón y Europa, se ha tenido un énfasis en la producción de aceites combustibles para la generación de energía. Sin embargo, la necesidad de la producción de aceites combustibles ha ido disminuido con el tiempo, al tener otras fuentes de energía como la nuclear, hidroeléctrica o el gas natural. Esto junto con el aspecto que se usan crudos más pesados, ha tenido como resultado que sean necesarios más tratamientos para la conversión a productos aprovechables más ligeros [8].

Los hidrotratamientos son procesos industriales que involucran hidrogenaciones catalíticas, en los cuales se busca la remoción de átomos de azufre o nitrógeno en los combustibles líquidos a través de un tratamiento con altas presiones de hidrógeno y altas temperaturas. Dichos tratamientos tienen distintos roles en el proceso de la refinación del petróleo, generalmente, el crudo es desalado para luego ser separado en fracciones por medio de destilación, resultando en las fracciones que son caracterizadas por sus intervalos de puntos de ebullición. El tipo de heteroátomos que se encuentran en cada fracción, así como su concentración varía, haciendo que sus necesidades de hidrotratamiento varíen a la vez.

Dentro de los hidrotratamientos se encuentran la hidrogenación (HDN) en la cual se busca eliminar átomos de nitrógeno de los combustibles y la hidrosulfuración (HDS) la cual busca eliminar átomos de azufre. Para lograr estas reacciones es necesario el uso de catalizadores, los cuales se componen de sulfuros de metales de metales de transición, utilizándose principalmente los sulfuros de molibdeno y sulfuros de tungsteno [9].

Durante mucho tiempo, la reacción de hidrotratamiento más importante fue la remoción de azufre de varias fracciones de combustible, por lo que los catalizadores utilizados en los hidrotratamientos eran conocidos como catalizadores de hidrosulfuración. Los catalizadores

que comúnmente se utilizan en estas reacciones son de molibdeno soportados en alúmina con níquel o cobalto como promotores para mejorar la actividad catalítica [8].

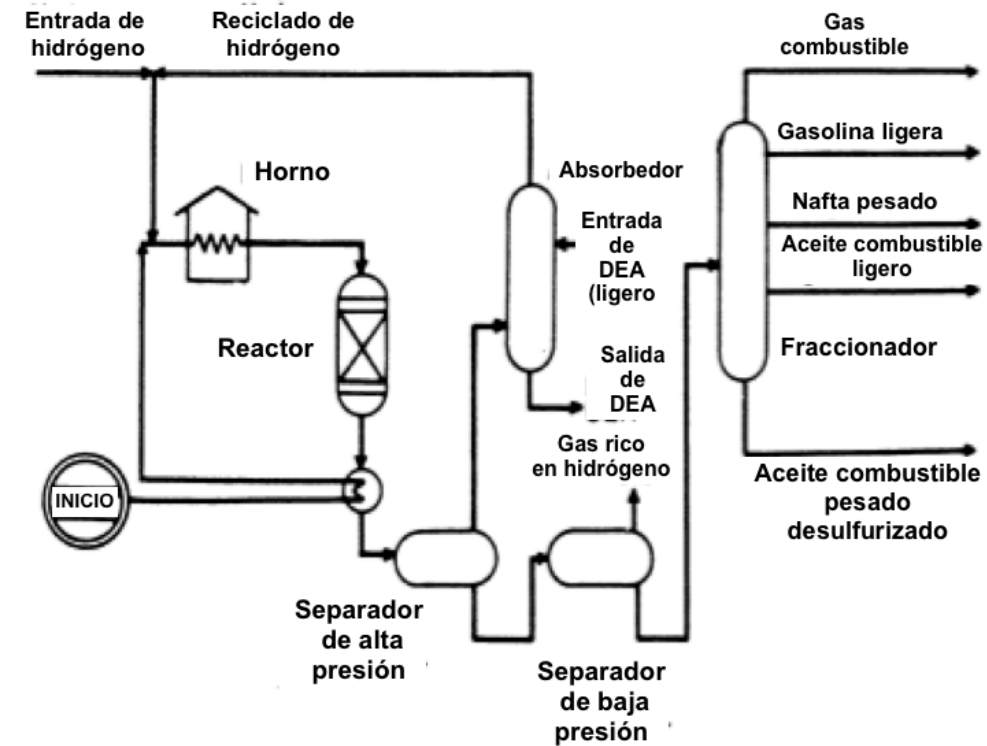
Nuevas regulaciones ambientales en relación al contenido de azufre en los combustibles utilizados por los distintos vehículos de transporte proponen nuevos retos en la remoción de compuestos orgánicos azufrados como los alquidibenzotiofenos, lo que ha llevado a la necesidad de nuevos avances en el área de los hidrotratamientos. En la tabla II se muestra el propósito de las reacciones de hidrodesulfuración según la fracción que se trata [8].

**Tabla II. Propósito de realizar tratamiento de HDS a distintas fracciones del petróleo.**

<b>Fracción a tratar</b>	<b>Propósito</b>
Unidad de reformación de moléculas e hidrocrackeo	Evitar el envenenamiento del catalizador.
Diesel	Cumplir con límites permisibles en legislaciones ambientales.
Destilado de aceites combustibles	Cumplir con límites permisibles en legislaciones ambientales.
Residuos pesados del destilado	Evitar emisiones de óxidos de azufre.
Productos de la unidad de residuo	Reducir malos olores (remoción de mercaptanos en fracciones ligeras) y cumplir con especificaciones ambientales.
Unidad de coquización	Reducir el contenido de azufre en el proceso de coquización.

En la Fig. 2 se muestra un esquema del procedimiento general utilizado en procesos de HDS dentro de una refinería, en el cual el crudo es mezclado con gas reciclado e hidrógeno, después se envía a un reactor el cual contiene el catalizador y es llevado a altas temperaturas, posteriormente el efluente es enfriado sigue su proceso en un separador de alta presión. El gas de la parte superior del separador puede ser separado del H<sub>2</sub>S generado y reutilizarse en el proceso, disminuyendo así la pérdida de hidrógeno, cuyo consumo es muy alto cuando se trata crudos

muy pesados. Para procesos simples puede utilizarse hidrógeno obtenido como subproducto con un 87% de pureza aproximado, pero para procesos más pesados y el hidrocrackeo se necesitan grandes volúmenes de hidrógeno con pureza igual o mayor al 99.5%.



**Fig. 2:** Esquema del procedimiento general en donde se utilizan HDS dentro de una refinería de petróleo.

## II.II Catalizadores no promovidos

Los SMT que se utilizan en refinerías generalmente son sulfuros de molibdeno o de tungsteno soportados en alúmina y promovidos por elementos del grupo VIII B, como en cobalto o níquel. El papel del soporte se ha atribuido a dispersar y estabilizar el sulfuro al que acompaña, aunque se tienen distintas hipótesis al respecto. Sin embargo, se ha encontrado que actividad catalítica y la selectividad residen en la fase del sulfuro de metal de transición [3].

## II.III Sulfuros de metales de transición

Los SMT tuvieron un “nacimiento” como materiales catalíticos después de la Primera Guerra Mundial. Existía la necesidad de abastecer combustibles líquidos, por lo que en el periodo de

1920 a 1930 compañías realizaron pruebas a más de 6000 catalizadores para obtener los productos con las características deseadas. Los líderes en el campo de los sulfuros de los metales de transición para la producción de combustibles fueron Paul Sabatier, Friedrich Bergius y M Pier, el primero siendo considerado como el “Padre de la catálisis moderna” por su trabajo con estos materiales [8-13].

Los SMT, como se ha mencionado, principalmente de molibdeno y de tungsteno, son utilizados para catalizar reacciones en la industria petrolera, removiendo impurezas como son el nitrógeno y el azufre en los procesos de refinación de los combustibles, además de tener otras aplicaciones en áreas como la tribología, siendo útiles para formar lubricantes sólidos para aplicaciones en las que los lubricantes líquido no son eficientes, como en atmósfera al vacío o para tecnología espacial [14] y en la electrocatálisis, en la que se encargan por ejemplo de catalizar la reacción de evolución de hidrógeno (HER), también conocida como “separación de la molécula de agua” para la obtención de hidrógeno como una fuente de energía alternativa [15,16].

Dentro de las reacciones que son catalizadas por SMT se pueden mencionar la hidrogenación de olefinas, cetonas y compuestos aromáticos, hidrodesulfuración (HDS), hidrogenación (HDN), hidrocrackeo, de alquilación y la apertura de anillos aromáticos. Además de ser materiales catalíticos, tienen usos también en la isomerización de parafinas, deshidrogenación de alcoholes, hidratación de olefinas, aminación y la síntesis de mercaptanos y tiofeno [10].

### II.III.I Métodos de síntesis

Estos materiales pueden prepararse por distintas rutas, siguiendo diferentes métodos de síntesis. El método de síntesis está estrechamente ligado con las propiedades finales del producto, como lo son su morfología, actividad catalítica, y grado de sulfuración.

Existen métodos de síntesis que pueden ser considerados “clásicos” para la síntesis de estos materiales, como son: el método cerámico, la comaceración, la sulfuración de óxidos co-precipitados, la precipitación homogénea de sulfuros, y la descomposición térmica de tiosales. Además de estos métodos, existen otros como son: el métodos hidrotermal, el solvotermal, así como el método sonoquímico. Estos son descritos brevemente a continuación.

Método cerámico: Es el método más antiguo y más sencillo para la síntesis de materiales sólidos, consiste en calentar dos sólidos no volátiles a temperaturas altas. Es utilizado en los laboratorios y también a nivel industrial en la síntesis de materiales como óxidos metálicos, sulfuros, nitruros, aluminosilicatos, entre otros. Al Hili [17] reporta la síntesis de sulfuro de molibdeno por este método utilizando azufre y molibdeno en estado elemental.

Comaceración (CM): Este método consiste en hacer reaccionar óxidos de metales en proporciones determinadas en una solución acuosa de sulfuro de amonio a temperaturas alrededor de los 70°C. La mezcla es agitada continuamente hasta llevar a su total evaporación [18,19].

Sulfuración de óxidos co-precipitados (HSP): En este método, dos o más sales son disueltas antes de agregar un agente sulfurante, comúnmente el sulfuro de amonio y la mezcla es evaporada hasta la sequedad. [20-22].

Descomposición térmica de tiosales: Por medio de este método de síntesis, se colocan los precursores de los sulfuros en reactores a altas temperaturas y presión de hidrógeno. Este método proporciona una mejora en cuanto a la dispersión de la fase activa en los soportes utilizados [23].

Hidrotermal/Solvotermal: En este método los reactivos son calentados en una autoclave con agua en el caso de la síntesis hidrotermal [24] donde se ha reportado la obtención de sulfuro de molibdeno colocando el tiomolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  en solución acuosa, a una atmósfera de presión con nitrógeno y con una presión de cerca de 20 atmósferas de  $\text{H}_2\text{S}$ , agregando en algunos experimento sulfuro de amonio o azufre elemental. Para el caso de la síntesis por el método solvotermal, el principio del método es el mismo, solo que en lugar de utilizar agua se utiliza una solución de algún otro disolvente, por ejemplo el metanol [25].

Método sonoquímico: Una de las aplicaciones más recientes de la sonoquímica ha sido la síntesis y modificación de materiales inorgánicos. El método consiste en la irradiación de líquidos con ultrasonido de alta intensidad provocando cavitación acústica, fenómeno que se refiere a la formación de burbujas de gases en fluidos, las cuales posteriormente colapsan a una velocidad mayor a la del sonido resultando en una alta concentración de energía de la conversión de la energía cinética del movimiento del líquido al calentamiento del contenido de la burbuja. Las

altas presiones y temperaturas alcanzadas, combinados con el rápido enfriamiento son capaces de inducir reacciones químicas bajo condiciones extremas, permitiendo alcanzar altas temperaturas y presiones [26, 27].

Con este método se ha realizado la síntesis de diversos sulfuros, utilizando distintos disolventes para que la reacción se lleve a cabo, como el etanol [28] y el agua [29].

### II.IV Síntesis de tiosales de molibdeno y tungsteno

La preparación de estas sales se remonta al siglo XIX, reportada por Kruss [30] y Corleis [31], para el tiomolibdato de amonio y tiotungstato de amonio respectivamente. Sus trabajos han sido el punto de partida para distintos grupos de investigación [32-35] que se han desarrollado en esta área, como McDonald [32], que reporta la síntesis de tiomolibdatos y tiotungstatos de amonio con algunos ajustes, y Ramanathan y colaboradores [23] quienes reportan el método de síntesis para el tiotungstato de amonio, convirtiéndose éste método en la ruta convencional para sintetizar este tipo de materiales precursores.

Este método usado durante décadas consiste en disolver una cantidad de metatungstato de amonio, a la que posteriormente se agrega una solución de hidróxido de amonio. La mezcla se calienta en baño maría a 60°C mientras se le burbujea sulfuro de hidrógeno como agente sulfurante durante seis horas y después se pasa a un baño de hielo para inducir la precipitación de los cristales de tiotungstato de amonio, los cuales son filtrados por succión y lavados con alcohol isopropílico. Los cristales formados son alargados, color amarillo intenso. El procedimiento para el tiomolibdato de amonio es el mismo, solo cambia el metatungstato de amonio por el heptamolibdato de amonio y como producto final son obtenidos cristales alargados color rojo.

Las tiosales como el ATM y ATT han sido de gran importancia como precursores de catalizadores, y su uso ha llevado a la síntesis de tiometalatos de tetraalquilamonio, los cuales al descomponerse térmicamente tienen como producto sulfuros catalíticos de fórmula  $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_x$  y  $\text{WS}_{2-x}\text{C}_x$ . Estos sulfuros tienen un mejor desempeño catalítico que los materiales  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  en las reacciones de HDS [36, 37].

El método convencional cumple con su objetivo principal, siendo la obtención del tiotungstato de amonio, sin embargo, es necesaria la sulfuración utilizando sulfuro de hidrógeno gaseoso, el cual

es un reactivo peligroso, ya que es un gas tóxico para el medio ambiente y los seres vivos. Su manipulación requiere de experiencia y de un sistema adecuado de válvulas para manejarlo de manera adecuada en un laboratorio.

Un notable avance en la síntesis de la tiosal de molibdeno lo efectúa Berhault [38], quien en uno de sus trabajos reporta la síntesis del tiomolibdato de amonio por un método alternativo al convencional, esto es, disolviendo la cantidad de heptamolibdato de amonio en una pequeña cantidad de agua y agregando una solución acuosa concentrada de sulfuro de amonio como agente sulfurante en lugar del burbujeo tradicional del sulfuro de hidrógeno gaseoso. Esta ruta constituye un camino más cercano a una ruta más limpia, más cercana a una química verde.

### II.V Hipótesis

En base al hecho de haber obtenido el precursor tiomolibdato de amonio, siguiendo un camino alterno (vía sulfuro de amonio), induce a explorar la síntesis del tiotungstato de amonio siguiendo esta ruta alterna.

Se sabe que el método de síntesis convencional para la síntesis de tiotungstato de amonio utiliza sulfuro de hidrógeno como fuente de azufre, por lo que, proponiendo un método alternativo cambiando la fuente de azufre por sulfuro de amonio se espera la obtención del mismo material.

Si el precursor (tiotungstato de amonio) es equivalente por ambos métodos, entonces se esperaría que presente características fisicoquímicas semejantes. Asimismo se esperaría que la actividad catalítica de un catalizador obtenido de un precursor sintetizado por el método alternativo sea similar a la de sulfuro de tungsteno obtenido por el método convencional.

### II.VI Objetivos

- Sintetizar el precursor de catalizador tiorungstato de amonio siguiendo el método convencional y un nuevo método propuesto.
- Realizar la comparación de ambas muestras obtenidas a través de su caracterización por distintos métodos de caracterización de materiales, en este caso: espectroscopia de infrarrojo, UV-Visible, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, análisis termogravimétrico y fisisorción.
- Medir y comparar la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos a partir de las muestras de tiorungstato de amonio preparado por ambos métodos.

## III DESARROLLO EXPERIMENTAL

## III.I Síntesis de tiotungstato de amonio

## III.I.I Método convencional

Siguiendo el método reportado por Ramanathan [23] primero se disuelven 5 gramos de metatungstato de amonio  $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}, +80 \text{ mesh}, \text{Aldrich}]$  en 30 mL de agua destilada, mezcla a la cual se le agregan 21 mL de una solución acuosa al 20% de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Posteriormente se burbujea a la mezcla sulfuro de hidrógeno  $[\text{H}_2\text{S} (\text{g})]$  mientras es calentada a  $60^\circ\text{C}$  durante un periodo de seis horas. Puede observarse gradualmente un cambio en la coloración de la mezcla de verde oscuro a amarillo como se muestra en la Fig. 3.

Una vez concluidas las 6 horas, la mezcla de reacción se coloca en un baño de hielo durante cuatro horas para posteriormente filtrar los cristales amarillos obtenidos por succión y son lavados con alcohol isopropílico.

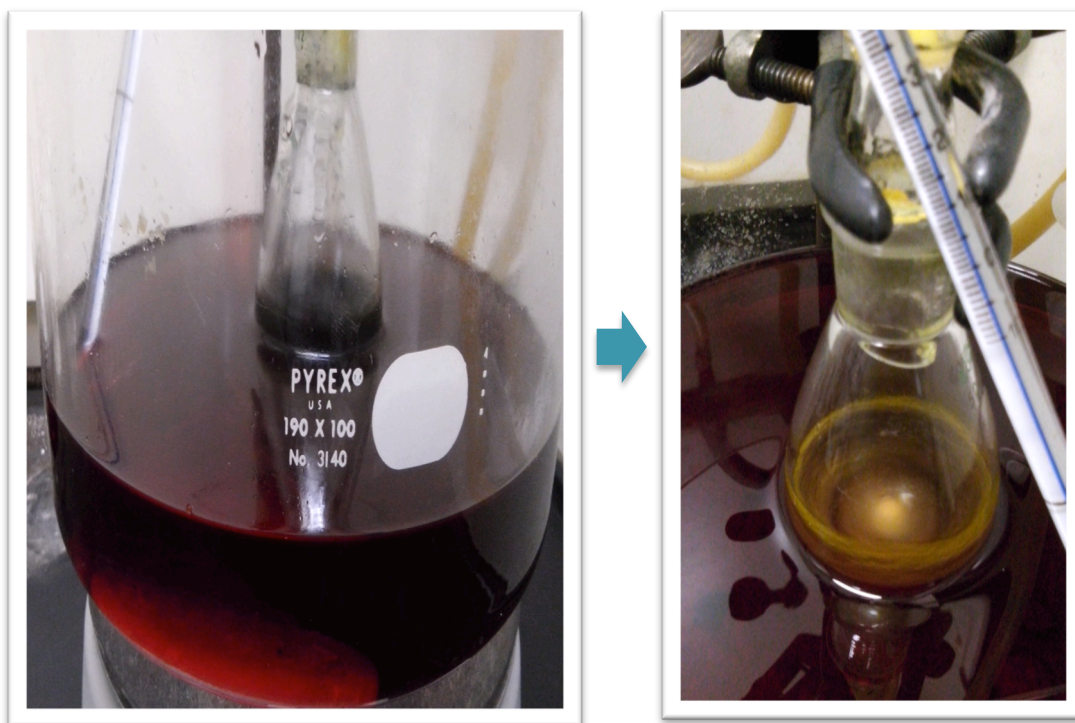
La muestra es almacenada en atmósfera de nitrógeno hasta su caracterización y es etiquetada como ATT.



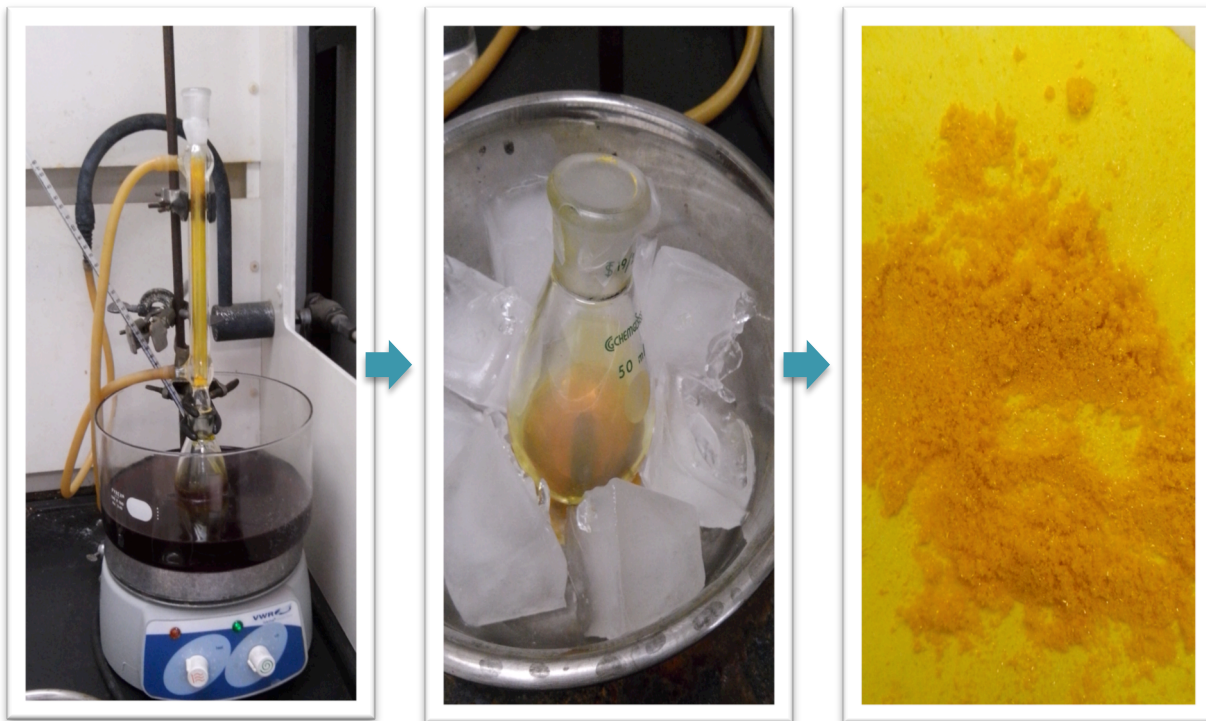
**Fig. 3:** Sistema utilizado en el método de síntesis convencional para el tiotungstato de amonio.

## III.I.II Método alternativo

Se llevó a cabo disolviendo 1 g de metatungstato de amonio  $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ , +80 mesh, Aldrich] en 2 mL de agua destilada, posteriormente se agregaron 10 mL de una solución de sulfuro de amonio  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}]$  40-48%, Sigma-Aldrich] observándose una coloración verde-café oscuro al instante de entrar en contacto. La reacción se colocó en refluxo a  $60^\circ\text{C}$  durante 30 horas observándose un cambio de coloración después de las primeras dos horas pasando a un color amarillo intenso, como se puede observar en la Fig. 4. Una vez concluida la reacción, se colocó en un baño de hielo durante cuatro horas, observándose cristales color amarillo intenso, los cuales son filtrados por succión y lavados con alcohol isopropílico y una vez secos se almacenan en atmósfera de  $\text{N}_2$  para su posterior caracterización. La muestra es etiquetada como ATT-1.



**Fig. 4:** Evolución de color (café oscuro a amarillo) observado en la reacción de síntesis por el método alternativo para el tiotungstato de amonio.



**Fig. 5:** Método utilizado en el método alternativo de síntesis: reflujo, baño de hielo y producto obtenido.

### III.II Preparación in-situ de sulfuro de tungsteno ( $WS_2$ )

Los catalizadores fueron obtenidos a partir de la descomposición in situ del tetratungstato de amonio preparados anteriormente por ambos métodos en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT). Se agregaron 4.4 g de DBT (23.99 mmol Sigma-Aldrich), 100 mL de decalina (Sigma-Aldrich) y la cantidad suficiente de tiotungstato de amonio para obtener 300 mg de catalizador en un reactor Parr de alta presión. El reactor fue presurizado a 3.1 MPa (450 psi) con  $H_2$  calentado a 623 K (350 °C) y se colocó en agitación a 600 rpm durante 5 horas. Se recuperaron los catalizadores por filtrado por succión, usando una bomba de vacío, fueron lavados con alcohol isopropílico y se mantuvieron en atmósfera de  $N_2$  hasta su caracterización.

Las muestras fueron etiquetadas como  $WS_2$  para el catalizador obtenido a partir de ATT y  $WS_2$ -1 para el obtenido a partir de ATT-1.

#### III.III Caracterización de los materiales obtenidos

Las muestras de precursores obtenidas fueron caracterizadas por los métodos de UV-Visible, espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), EDS y análisis termogravimétrico (TGA), además de fisisorción.

Con el fin de determinar la identificación de la fase 2H-WS<sub>2</sub>, las muestras de catalizadores obtenidas fueron caracterizadas utilizando la técnica de difracción de rayos X y se les midió el área superficial siguiendo el método de BET.

Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos en un difractómetro analítico marca Philips X'Pert para polvos, utilizando una radiación de K $\alpha$  de Cu. El rango de análisis utilizado fue  $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$  con un barrido de 0.02°/12 s. Las fases cristalinas se identificaron con referencia en la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por su sigla en inglés).

Las imágenes de SEM y EDX fueron obtenidas en un microscopio FEI, Quanta 200 utilizando WS<sub>2</sub> como referencia. Los espectros de FTIR se obtuvieron en un equipo Perkin-Elmer Spectrum GX en un intervalo de 4000 a 300 cm<sup>-1</sup> utilizando la técnica de tabletas de KBr. Los valores de UV-visible se obtuvieron utilizando un equipo HACH DR 5000 UV-Vis Spectrometrer en un intervalo de  $\lambda=200-780$  nm. El análisis termogravimétrico fue realizado en un equipo DSC-TGA simultáneo, modelo SDT 2960 de la marca TA instruments usando un flujo de nitrógeno desde 303 K hasta 973 K con una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

#### III.IV Medición de actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores obtenidos fue medida teniendo como modelo de reacción la HDS de dibenzotiofeno, la cual fue monitoreada durante cinco horas utilizando un cromatógrafo de gases HP 6890 con una columna capilar J&B DB640 (30 m x 0.32 mm x 0.5  $\mu$ m).

Se recolectaron muestras cada 20 minutos durante la primera hora de reacción y cada 30 minutos durante cuatro horas restantes, con una reducción de menos del 5% del volumen total de la mezcla de reacción.

La actividad catalítica es expresada en términos de porcentaje de conversión de DBT con respecto al tiempo de reacción. A partir de estos datos fue calculada la constante de velocidad  $k'$  para ambos catalizadores utilizando la forma integrada de la ley de velocidad para una reacción de orden cero:

$$X = k't$$

Donde  $X$  es la fracción convertida de DBT y  $t$  es el tiempo de reacción expresado en minutos. Se realiza una gráfica de dispersión de  $X$  contra  $t$ , la cual se optimiza por regresión lineal, dando el valor de  $k'$  como la pendiente de la recta. La constante específica de reacción para cada catalizador se calcula de la siguiente forma:

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

Donde  $n_{DBT}$  es la cantidad inicial de DBT en moles y  $w_{cat}$  es el peso del catalizador recuperado en gramos. El promedio de la desviación estándar de las medidas catalíticas es de aproximadamente 2.5%.

La reacción de HDS de DBT sigue dos caminos paralelos, obteniendo principalmente bifenilo (BP) por el camino de la desulfuración directa (DDS) y por la ruta de hidrogenación directa (HYD): ciclohexilbenceno (CHB) y tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT). La selectividad HYD/DDS se calcula con la ecuación [39]:

$$HYD/DDS = \frac{[CHB] + [THDBT]}{[BP]}$$

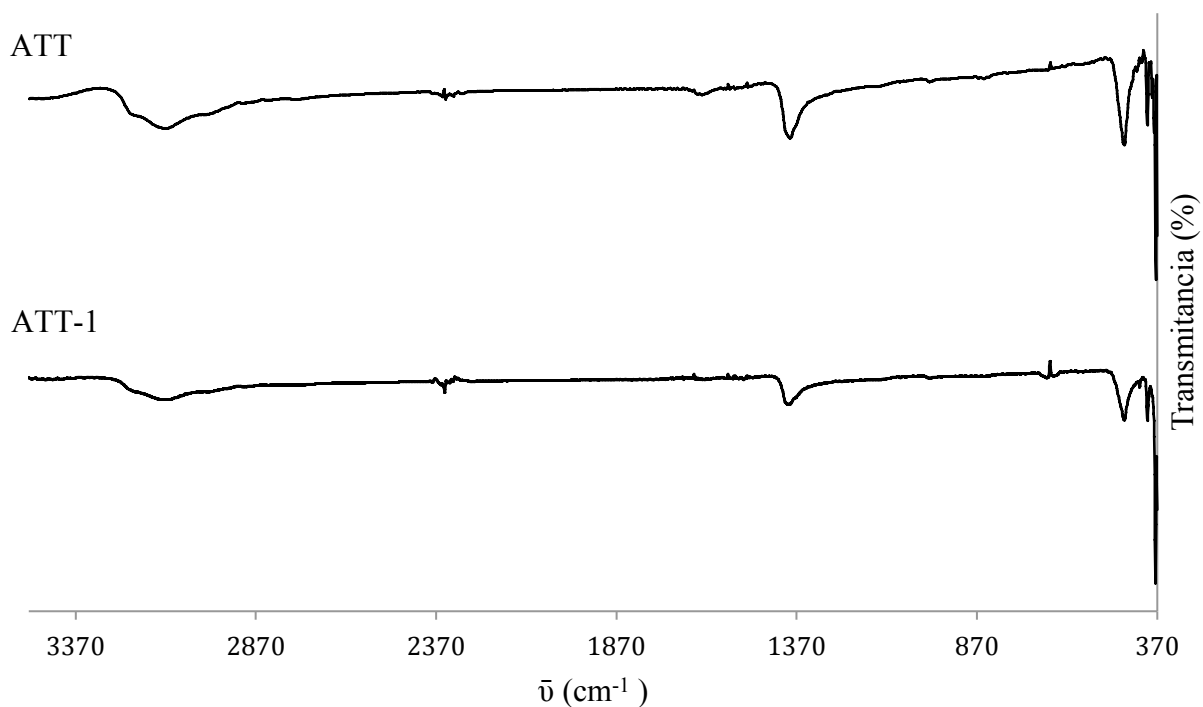
## IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## IV.I Caracterización del tiotungstato de amonio

## IV.I.I FT-IR

El análisis de espectrometría infrarroja en ambas muestras revela tres bandas de absorción que son características del tiotungstato de amonio [32, 40-42]

Los espectros obtenidos se presentan en la Fig. 6. La banda en el número de onda  $460\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con el estiramiento entre tungsteno y azufre; las dos bandas restantes están asociadas con el estiramiento entre nitrógeno e hidrógeno en el ion amonio presente en la estructura.



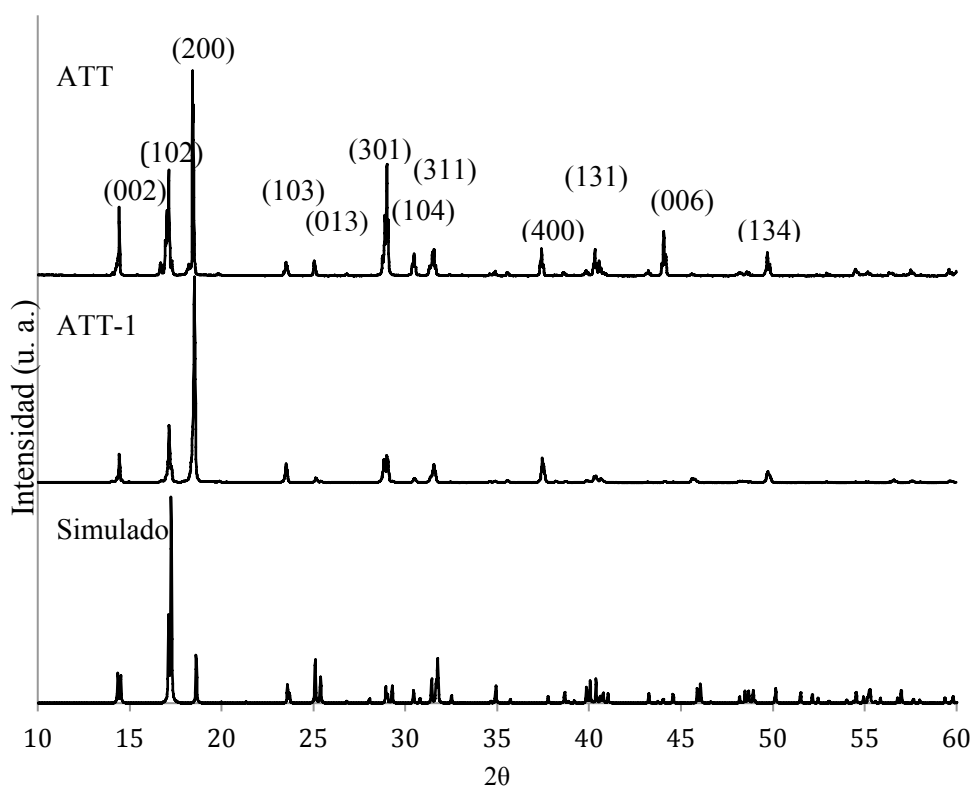
**Fig. 6:** Espectros de FT-IR de las muestras ATT y ATT-1.

## IV.I.II UV-Visible

Los resultados de espectrofotometría en ambas muestras mostraron tres bandas de absorción idénticas importantes en la región ultravioleta para la identificación del tiotungstato de amonio, correspondiendo a 216, 276 y 392 nm, las cuales se asocian al anión tetrahédrico  $WS_4^{2-}$  y corresponden con la estructura del tiotungstato de amonio [32, 43].

## IV.I.III Difracción de Rayos X

En la Fig. 7 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas ATT, ATT-1 y un difractograma simulado a partir de datos cristalográficos del tiotungstato de amonio, usando como referencia la tarjeta JCPDS 01-076-0751. En dicha figura se puede observar que en los difractogramas de las muestras ATT y ATT-1 los picos no son muy anchos, lo cual es debido a la naturaleza cristalina de mismas [44].



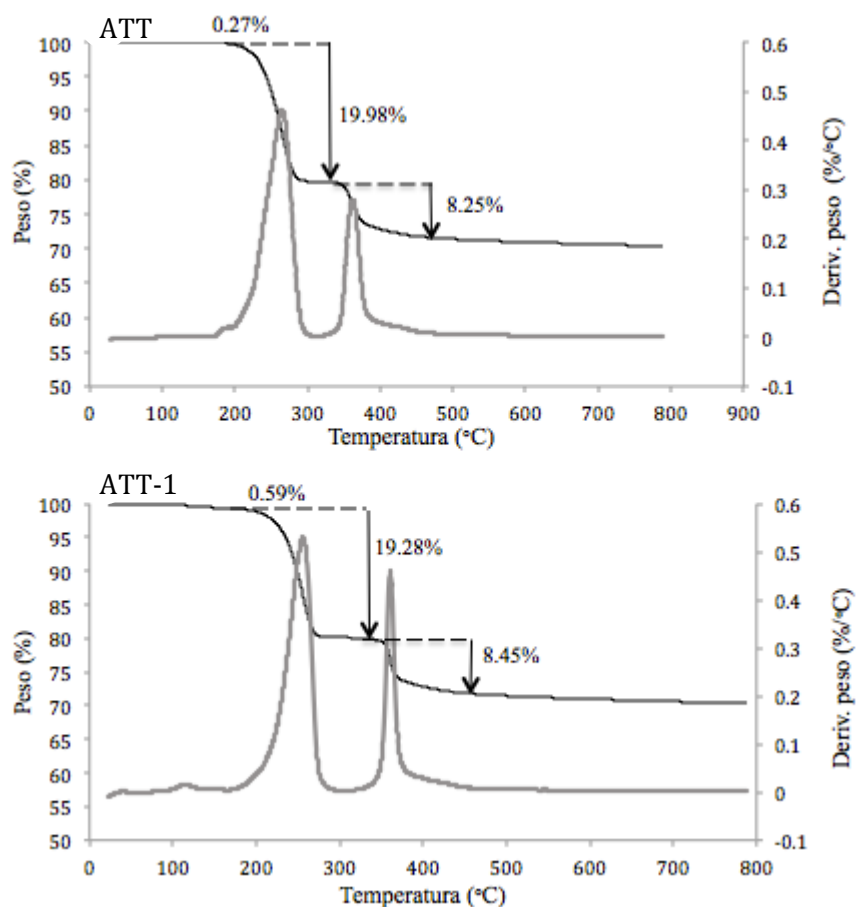
**Fig 7:** Difractogramas de las muestras ATT, ATT-1 y simulado.

Los ángulos de difracción para ATT y ATT-1 corresponden a los observados en el difractograma simulado, indicando las siguientes posiciones con sus familias de planos asociadas:  $2\theta = 14.4^\circ$  (002),  $17.1^\circ$  (102),  $18.5^\circ$  (200),  $23.5^\circ$  (103),  $25.1^\circ$  (013),  $29.0^\circ$  (301),  $30.5^\circ$  (104),  $31.5^\circ$  (311),  $37.4^\circ$  (400),  $40.3^\circ$  (131),  $45.6^\circ$  (006), y  $49.7^\circ$  (134).

Se puede observar una variación en las intensidades de algunos de los picos entre los difractogramas, incluyendo el simulado, lo cual se debe a una variación en la distribución de los átomos de la celda unitaria, lo cual puede ser atribuible a los métodos de síntesis utilizados en la síntesis de cada muestra [44,45].

#### IV.I.IV TGA

El análisis termogravimétrico realizado a las muestras ATT y ATT-1 reveló un comportamiento característico al tiotungstato de amonio, según lo reportado para este material [40, 46, 47]. Los termogramas pueden apreciarse en la Fig. 8.



**Fig. 8:** Termogramas de las muestras ATT y ATT-1.

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

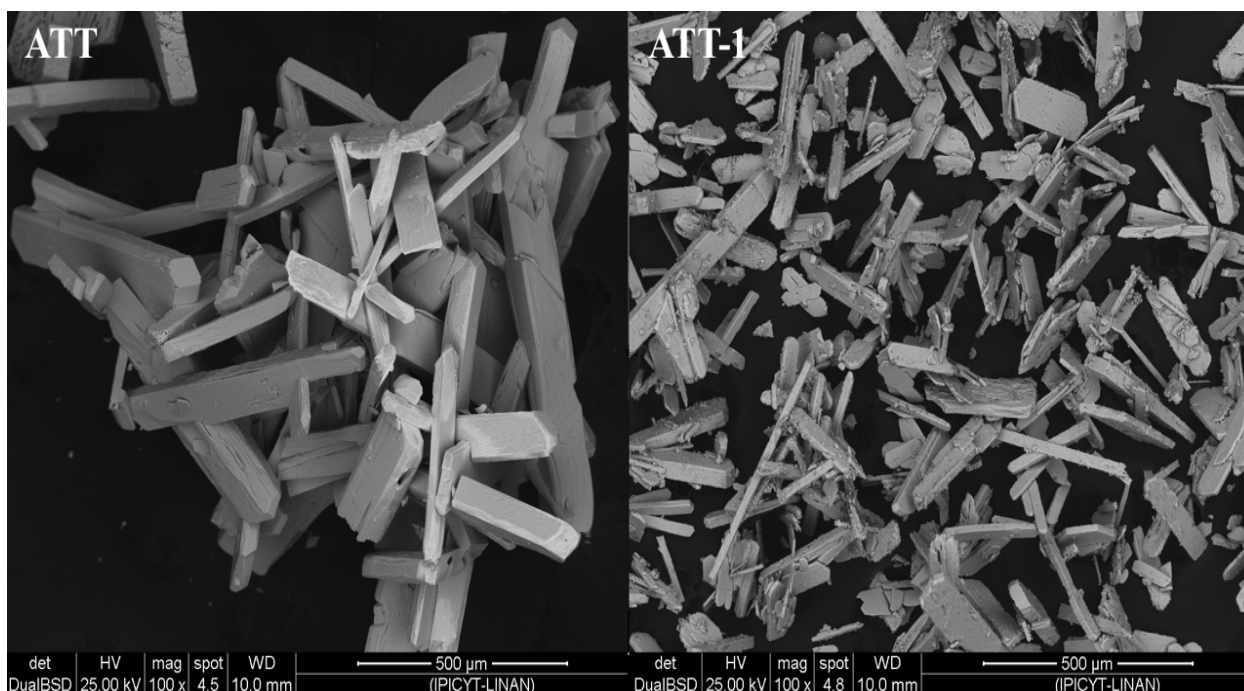
La descomposición térmica se lleva a cabo en dos etapas: en la primera etapa, la cual se lleva a cabo entre los 170 a 280°C, se tiene una pérdida de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , el cual se descompone a su vez en  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , con una pérdida de peso total teórica del 19.6 %, para las muestras ATT y ATT-1 se obtuvo una pérdida del 19.98 y 10.28 respectivamente; en la segunda etapa, se descompone el remanente de la etapa anterior, pasando de ser  $\text{WS}_3$  amorfo a  $\text{WS}_2$  con la pérdida de azufre elemental correspondiendo a un 9.2 % en peso teórico a una temperatura entre los 330 y 470°C, para las muestras ATT y ATT-1 se obtuvieron pérdidas del 8.25 y 8.45 respectivamente, dejando como producto final sulfuro de tungsteno. Los datos de pérdida de peso con sus temperaturas correspondientes para las muestras y los datos teóricos se pueden apreciar en la en la tabla III.

**Tabla III:** Resultados del análisis termogravimétrico para las muestras ATT y ATT-1

	ATT	ATT-1	Datos teóricos	Proceso
$T_1$ (°C)	28.45	21.98	25	
$T_2$ (°C)	186	185	30-140	
$\Delta w, w\%$ ( $w_1-w_2$ )	0.27	0.59	0.3	Eliminación de humedad
$T_3$ (°C)	265	255	170-280	
$\Delta w, w\%$ ( $w_2-w_3$ )	19.98	19.28	19.6	$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4 \rightarrow \text{WS}_3 + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{S} \uparrow$
$T_4$ (°C)	363	361	330-470	
$\Delta w, w\%$ ( $w_3-w_4$ )	8.25	8.45	9.2	$\text{WS}_3 \rightarrow \text{WS}_2 + \text{S} \uparrow$
<b>Residuo</b>	71.49	71.68	71.27	

## IV.I.V SEM-EDS

La Fig. 9 muestra las micrografías de las muestras ATT y ATT-1. En ambas se pueden observar cristales alargados, siendo las partículas de ATT de un tamaño mayor ( $129\text{-}784\mu\text{m}$ ) que las de ATT-1 ( $89\text{-}510\mu\text{m}$ ). Son resultados similares a los obtenidos por otros grupos de investigación [40, 41].



**Fig. 9:** Micrografías Electrónicas de Barrido de las muestras ATT y ATT-1.

Los resultados del análisis de EDS realizado a las muestras se encuentra en la tabla X, observándose la presencia de tungsteno, azufre y nitrógeno en proporciones aproximadas a las esperadas para el tiotungstato de amonio, además un pequeño porcentaje de oxígeno, lo cual puede deberse a una oxidación parcial de las muestras.

**Tabla IV:** Porcentaje atómico obtenido en las muestras ATT y ATT-1.

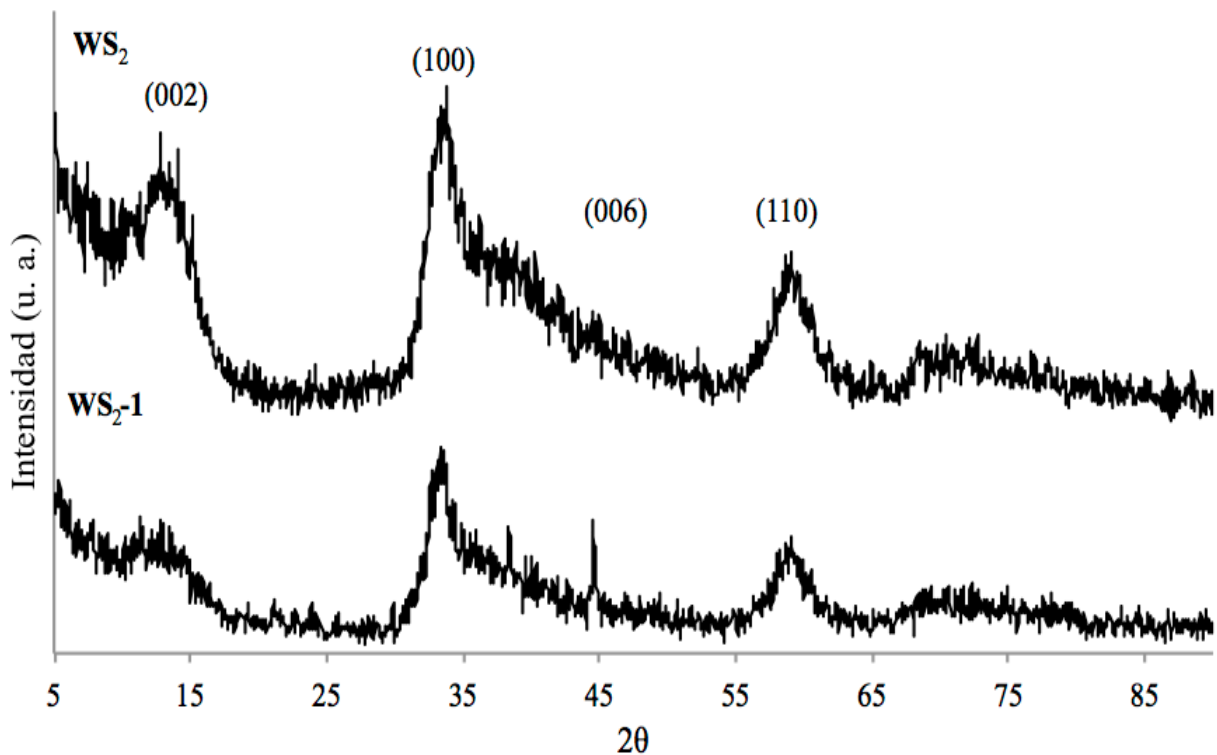
Muestra	N(%)	O(%)	S(%)	W(%)
ATT	17.40	4.66	63.99	13.95
ATT-1	12.13	4.70	69.16	14.00

## IV.II Caracterización del sulfuro de tungsteno

## IV.II.I Difracción de rayos X

A fin de identificar la fase formada, se realizó el análisis de difracción de rayos X de las muestras de catalizadores obtenidos a partir de los precursores ATT y ATT-1. En ambos difractogramas puede observarse un ensanchamiento de las bandas, lo cual está asociado a materiales pobremente cristalinos, siendo lo esperado para este tipo de materiales.

Los ángulos de difracción identificados corresponden a la fase 2H-WS<sub>2</sub>, tomando como referencia la tarjeta JCPDS 00-008-0237, con las familias de planos correspondientes:  $2\theta = 14.0^\circ$  (002),  $33.2^\circ$  (100), and  $58.7^\circ$  (110). Esta fase ha sido reportada a partir de diferentes métodos de síntesis, incluyendo la descomposición in situ de tiosales, como se presenta en este caso [48, 49].



**Fig. 10:** Difractogramas de las muestras WS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>-1.

En los difractogramas de la Fig. 10 puede observarse una diferencia en la intensidad en el pico del ángulo  $2\theta = 14.0^\circ$  siendo más débil en la muestra WS<sub>2</sub>-1 que en la muestra WS<sub>2</sub>. Esta señal está asociada al apilamiento de los planos (002) en la dirección “c”, por lo que una señal menos

intensa sugiere que hay una mejor dispersión en la muestra WS<sub>2</sub>-1. A su vez, una disminución en la intensidad en el pico correspondiente a los planos (002) ha sido asociada al grado de cristalinidad en el material [50] en otros casos se asocia con la presencia de un grupo alquilo al descomponerse un tiometalato de tetraalquilamonio [51, 52].

La asimetría observada en el pico (100) puede deberse a desplazamientos aleatorios entre las capas (002), las cuales están unidas por atracciones de Van der Waals en la dirección “c”, este término es conocido como turbostraticidad [50, 53, 54].

#### IV.II.II Área superficial

La tabla V muestra el área superficial y el volumen de poro de los catalizadores obtenidos a partir de la descomposición in situ de los precursores. El análisis de los datos de fisisorción por N<sub>2</sub> utilizando el modelo de isothermas de BET muestra áreas superficiales de 75.7 m<sup>2</sup>/g y 40.5 m<sup>2</sup>/g para las muestras WS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>-1 respectivamente, con volúmenes totales de poro de 0.052 y 0.078 cm<sup>3</sup>/g para cada muestra.

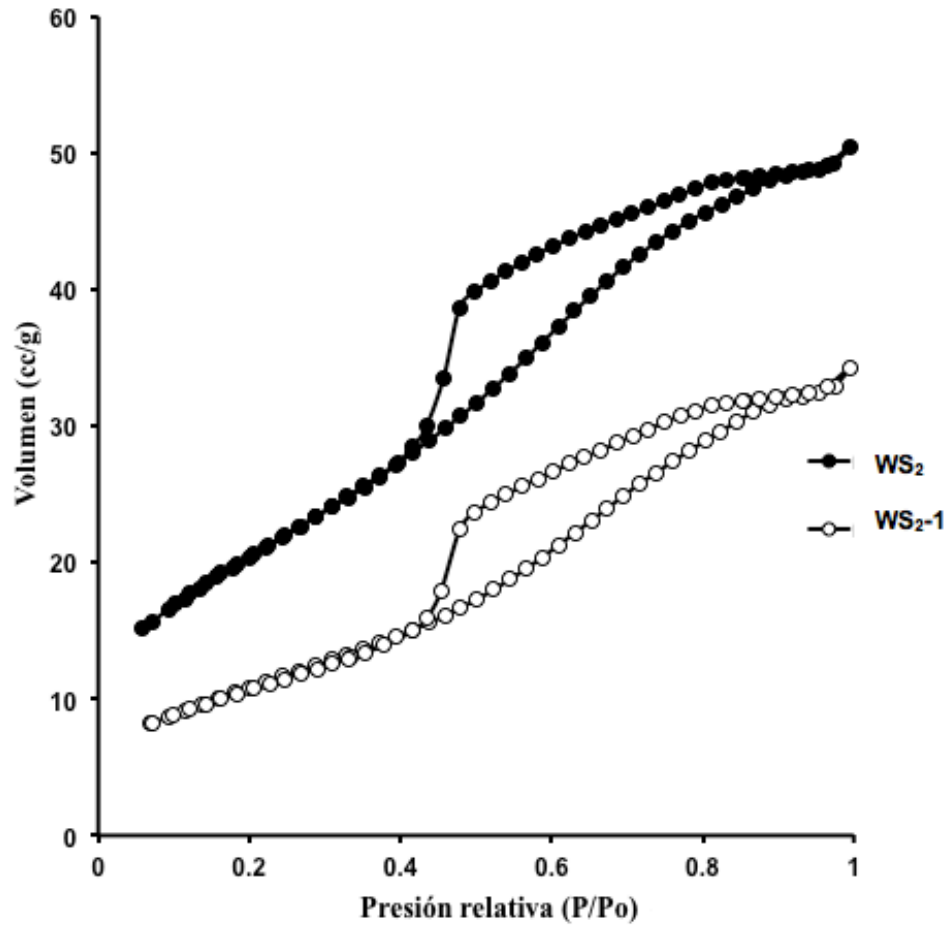
**Tabla V:** Distribución de tamaño de poro y área superficial de los catalizadores.

<b>Catalizador</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen total de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>WS<sub>2</sub></b>	75.7	0.078
<b>WS<sub>2</sub>-1</b>	40.5	0.053

Se ha reportado que el método de la descomposición de tiosales in situ produce áreas superficiales de 50 m<sup>2</sup>/g [37, 42], mientras que el método ex situ bajo flujo de nitrógeno o de una mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> producen áreas superficiales de 54 m<sup>2</sup>/g y 49 m<sup>2</sup>/g respectivamente, utilizando tiotungstato de amonio sintetizado con H<sub>2</sub>S como agente sulfurante [55].

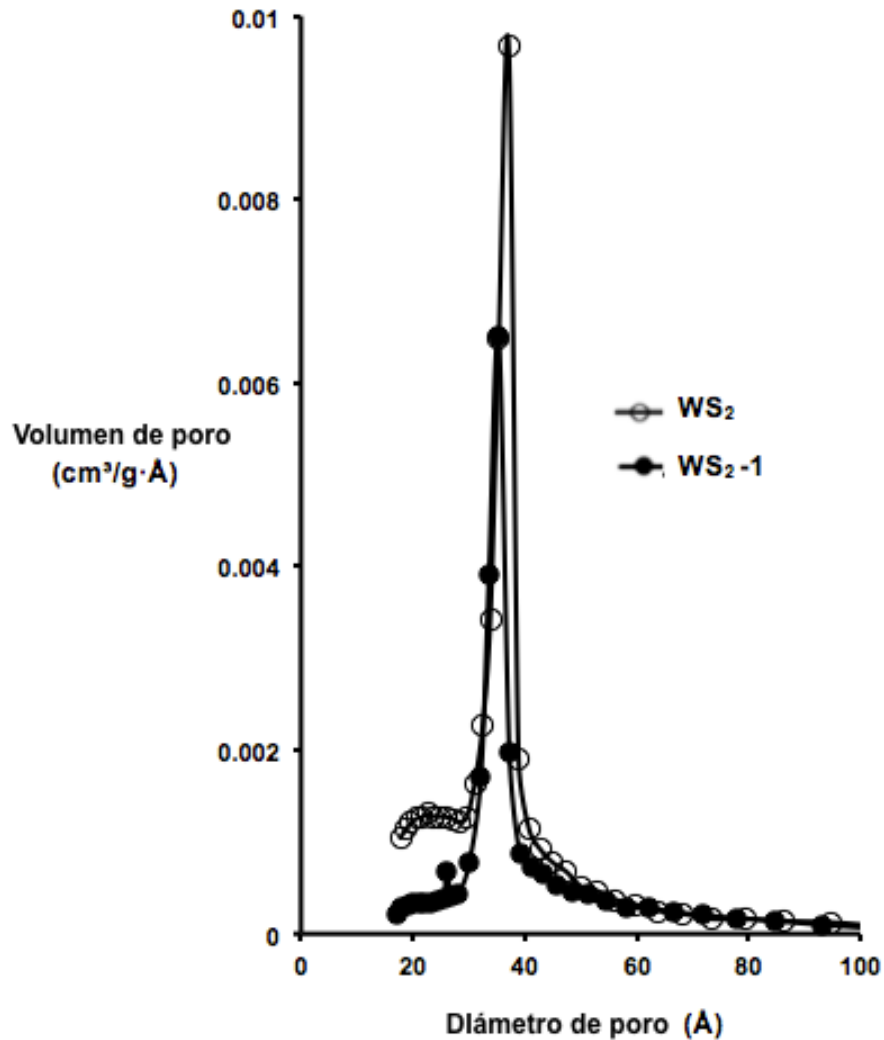
Las Figs. 11 y 12 muestran las isothermas de adsorción y desorción y la distribución de tamaño de poro de ambos catalizadores. Ambas isothermas son de tipo IV, correspondiendo a materiales

mesoporosos y tienen curvas de histéresis de tipo H2, según la clasificación de la IUPAC [56]. Este comportamiento es visto en sólidos con poros de estructura de “tintero”.



**Fig. 11:** Isothermas de adsorción y desorción de las muestras WS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>-1.

En la Fig. 12 se puede observar una distribución uniforme de diámetro de poro, con un valor promedio de 5Å, lo cual es característico para este tipo de compuestos [55, 57].



**Fig. 12:** Distribución de tamaño de poro de las muestras WS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>-1.

Se han asociado las variaciones en la superficie específica BET, el volumen total de poro y la distribución de tamaño de poro de desorción a las diferencias en las condiciones de preparación de los catalizadores, así como al ambiente gaseoso al que se exponen, la velocidad de calentamiento, la temperatura de descomposición y el tiempo en el que se encuentran en dicha temperatura [23].

## IV.III Actividad catalítica y selectividad

La actividad catalítica y selectividad de los catalizadores obtenidos son reportados en la tabla VI. Ambos catalizadores fueron obtenidos a partir de las muestras frescas de ATT y ATT-1. El análisis de los datos cinéticos obtenidos para ambas muestras se ajusta a una reacción de orden cero. La constante específica de velocidad es la misma para ambos catalizadores, siendo de  $26.2 \times 10^7 \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Se han reportado por otros autores valores alrededor de  $4 \times 10^7 \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $7 \times 10^7 \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dependiendo del método de síntesis y las condiciones de la reacción [41, 49, 58].

**Tabla VI:** Resultados de actividad catalítica y selectividad de los catalizadores WS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>-1.

Catalizador	CHCPM %	DCH %	CHB %	BP %	THDBT %	DBT %	HYD/DDS	$k (x10^7)$ mol/g·s
WS <sub>2</sub> -1	6.9	2.8	15.0	8.8	18.8	47.7	3.86	26.21
WS <sub>2</sub>	4.4	3.0	10.3	6.4	18.9	56.8	4.57	26.16

Utilizando la ecuación y los datos obtenidos acerca de la selectividad HYD/DDS de ambos catalizadores, puede apreciarse que las reacciones se ven favorecidas hacia la ruta de la hidrogenación en lugar de la desulfuración directa (HYD/DDS  $\approx$  4.2).

La selectividad hacia la hidrogenación en el material con estructura análoga a las muestras de sulfuro de tungsteno, el sulfuro de molibdeno ha sido explicada anteriormente por Chianelli y Daage [59], en su modelo de “borde-arista”(rim-edge en inglés), donde la ruptura de los enlaces C-S, así como la hidrogenación se lleva a cabo en los sitios de “arista” y la hidrogenación únicamente ocurre en los sitios “borde”. La selectividad favorecida hacia la hidrogenación implica que hay un pequeño apilamiento en el eje “c”, lo cual puede reflejarse en el pico correspondiente a los planos (002), teniendo poca intensidad y siendo un pico ancho en ambos catalizadores como se ve en la Fig. 10

La selectividad predominante hacia la hidrogenación en estos catalizadores puede ser de utilidad para su uso en reacciones más complejas, con moléculas como los alquildibenzotiofenos [60], ya que la presencia de grupos alquilo cerca del átomo de azufre en estas moléculas inhibe la desulfuración directa, llevado hacia la hidrogenación.

## V CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos por las distintas técnicas de caracterización se puede concluir lo siguiente:

- Los difractogramas de rayos X de las muestras ATT y ATT-1 muestran reflexiones en ángulos de difracción  $2\theta$  muy similares entre sí y a su vez, son semejantes al difractograma simulado a partir de datos cristalográficos del tiotungstato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  en su fase ortorrómbica, por lo que se concluye la equivalencia del precursor ATT-1 con el ATT.
- Los datos de UV- Visible muestran señales de absorción idénticas para ambas muestras, lo cual sugiere que las muestras ATT y ATT-1 son la misma sustancia a partir de distintos métodos de síntesis.
- En los espectros de infrarrojo para ambas muestras se pueden observar señales de absorción características del tiotungstato de amonio en ambas muestras, reforzando la similitud de ambas.
- Las micrografías de SEM muestran dos muestras con características morfológicas y químicas similares, tratándose del ATT y ATT-1, como lo señala el análisis por EDS.
- En el análisis termogravimétrico se observa para ambas muestras una ruta de descomposición térmica correspondiente a la molécula de tiotungstato de amonio.
- Los difractogramas de rayos-X de las muestras  $\text{WS}_2$  y  $\text{WS}_2$ -1 muestran ángulos de difracción correspondientes a la fase 2H- $\text{WS}_2$ , observándose que se obtuvo el mismo producto a partir de las muestras ATT y ATT-1.
- Además, la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos a partir de la reacción de hidrodesulfuración del DBT partiendo de los precursores ATT y ATT-1, es idéntica para ambas muestras. A partir de esto y junto con los datos resultados de la caracterización de los precursores y catalizadores ya mencionados, puede decirse que el método de síntesis alternativo de tiotungstato de amonio da como resultado un catalizador equivalente al

obtenido por el método convencional, sin la necesidad de trabajar con H<sub>2</sub>S gaseoso, evitando los riesgos que este conlleva.

## VI REFERENCIAS

1. R. Askeland D. Ciencia e Ingeniería de los materiales. (1998) Tercera edición. International Thomson Editores: México.
2. Morán López J. L., Rodríguez López J. L. Los materiales nanoestructurados. Fondo de Cultura Económica (2012) México D. F.
3. R. R. Chianelli, (2006) Oil & Gas Science and Technology Vol 61, No. 4 (503-513).
4. I. Chorkendorff, J. W. Niemanstverdiert. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics (2007) WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim.
5. F. Zaera (2010), J. Phys, Chem. Lett. 1, 621-627
6. J. G. Speight, B. Ozum (2001) Petroleum Refining Processes. CRC Press
7. Instituto Mexicano del Petróleo
8. Topsoe H, Clausen B S, Massoth F E Hydrotreating Catalysis, Science and Technology, (Springer-Verlag, Germany Vol 11, 1996).
9. Berhault G, Metal Sulfides: Novel Synthesis Methods and Recent Developments, in New Materials for Catalytic Applications (Parvulescu and Kemnitz, Eds Elsevier 2016)
10. R. R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres (2009) Catal today 147, 275-286
11. O. Weisser, S. Landa, Sulfide Catalysts: Their Properties and Applications, (Pergamon Press Prague, 1973).
12. Grange P (1980) Catal Rev Sci Eng. 21:135.
13. Zdrzil M (1988) Catal Today 3:269.
14. Rapoport L, Bilik Y, Feldman Y, Homyonfer M, Cohen S R, Tenne R, (1997) Nature 387:791.
15. Zhang N, Li N H, Yu K, Zhu Z, J., (2016) Alloys Compd 685:65.
16. Chen T, Chang Y, Hsu C, Wei K, Chiang C, Li L (2013) Int. J Hydrogen Energy 38:12302.
17. Al-Hilli A A, Evans B L (1972) J Cryst Growth 15:93.
18. Hagenbach G, Courty P, Delmon B (1971) J Catal 23:295.
19. G. Hagenbach, P. Courty, B. Delmon, (1971) J Catal 31:264.
20. Pratt K C, Sanders J V, Tamp N, (1980) J Catal 66:82.
21. Sanders J V, Pratt K C (1981) J Catal 67:331.

22. Candia R, Clausen B J, Topsoe H (1981) *Bull Soc Chim Belg.* 90:1225.
23. Ramanathan K, Weller S W (1985) *J Catal* 95:249.
24. Devers E, Afanasiev P, Jouget B, Vrinat M (2002) *Catal Lettes* 82:13-17
25. Sun Y, Wang S, Wang Q (2009) *Front. Chem Chia* 4:173-176
26. Suslick, K S, Fang, M M, Hyeon T, Mdleleni M (1999) *Sonochemistry and Sonoluminescence* 291-320.
27. Suslick K S, Didendo U, Fang M M, Hyeon T, Kolbeck K J, McNamara III W B, Mdleleni M M, Wong M (1999) *Phil Trans R Soc Lond A* 355:335-353
28. G Z Wang, B Y Geng, X M Huang, Y W Wang, G H Li, L Zhang (2003) *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* 77:933-936.
29. H Mukaibo, A Yoshizawa, T Momma, T Osaka (2003), *J. Power Sources*, 119 pp. 60-63
30. Krüss G (1884) *Annalen der Chemie* 225:1.
31. Corleis E (1886) *Annalen der Chemie* 232:244.
32. McDonald J W, Friesen G D, Rosehein L D, Newton W E (1983) *Inorg Chem Acta* 72:205.
33. Munn R W, Reilly K T, Hoffman H F (1986) *US Patent* 4604277
34. Brito J L, Ilija M, Hernfindez P (1995) *Thermochimica Acta* 256:325.
35. G. Alonso, R. R. Chianelli (2004) *J Catal* 221:657.
36. Alonso G, Del Valle M, Cruz J, Petranovskii V, Licea-Claverie A, Fuentes S (1998) *Catal Today* 43:117.
37. Alonso G, Petranovskii V, Del Valle M, Cruz-Reyes J, Licea-Claverie A, Fuentes S (2000) *Appl Catal A: General* 197:87.
38. Berhault G, Mehta A, Pavel A C, Yang J, Rendon LYacamán M J, Cota-Araiza L, Duarte-Moller A, Chianelli R R (2001) *J Catal.* 198:9.
39. Whitehurst D D, Isoda T, Mochida I. (1998) *Adv Catal* 42:345.
40. Hunyadi D, Machado Ramos A L, Szilagyi I M (2015) *J. Therm Anal Calorim* 120:209.
41. Alonso G, Del Valle M, Cruz J, Licea-Claverie A, Petranovskii V, Fuentes S (1998) *Catal Lett* 52:55.
42. Alonso G, Del Valle M, Cruz J, Licea-Claverie A, Petranovskii V, Fuentes S (1998) *Catal Lett* 52:55.
43. Xin Jin, Ma C, Yi Y, Zhang Q, Qiu J, Liang C (2010) *J Phys Chem Solids* 71:642.

44. Cullity B D, Elements of X-ray diffraction, 2nd Ed , (Addison-Wesley, 1978)
45. DeGraef M, McHenry M E, Structure of materials, (Cambridge University Press, England, 2012)
46. Voorhoeve R J H, Wolters H B M, Z. (1970) Anorg Allg. Chemie 376:165.
47. Prasad T P, Diemann E, Müller A, (1973) J. Inorg Nucl Chem. 35:1895.
48. Alonso G, Petranovskii V, Del Valle M, Cruz-Reyes J, Licea-Claverie A, Fuentes S (2000) Appl Catal A: General 197:87.
49. Espino J, Alvarez L, Ornerlas C, Rico J L, Fuentes S, Berhault G, Alonso G (2003) Catal Lett 90:71.
50. Liang K S, Chianelli R R, Chien F Z, Moss S C (1986) J Non-Cryst Sol 79:251.
51. Pavel Afanasiev, Guo-Fu Xia, Gilles Berhault, Bernadette Jouguet, Michael Lacroix (1999) Chem Mater 11:3216.
52. G. Alonso, G. Berhault, A. Aguilar, V. Collins, C. Ornelas, S. Fuentes and R.R. Chianelli (2002) J Catal 208:359.
53. A. Guinier X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies (Freeman, San Francisco 1963)
54. Chianelli R R (1982) Int Rev Phys Chem. 2:127.
55. R. Romero-Rivera, G. Berhault, G. Alonso-Núñez, M. Del Valle, F. Paraguay-Delgado, S. Fuentes, S. Salazar, A. Aguilar, J. Cruz-Reyes (2012) Applied Catalysis A: General 433–434:115.
56. Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, Moscou L, Pierotti R A, Roquérol J (1985) Pure & Appl Chem. 67:603.
57. Gaojun An, Yunqi Liu, Yongming Chai, Hongyan Shang, Chenguang Liu (2006) Journal of Natural Gas Chemistry 15:127.
58. Huirache-Acuña R, Paraguay-Delgado F, Albiter M A, Alvarez-Contreras L, Rivera-Muñoz E M, Alonso-Núñez G (2009) J Matter Sci 44:4360.
59. Daage M, Chianelli R R (1994) J Catal 149:4
60. Mellie V, Schulz E, Lemaire M, Vrinat M (1997) J Catal 170:29.
61. Faraldos M, Goberna C, Técnicas de análisis y caracterización de materiales, (2002) Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España.

62. Pavia D, Lapmann G, Kriz G, Vyvyan J, Introduction to spectroscopy (2009) Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, USA.
63. Smart L, Moore E, Solid State Chemistry an introduction (2012) CRC Press: Boca Raton, USA.
64. Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K, X-Ray Diffraction Crystallography (2011) Springer-Verlag: Berlin Heidelberg
65. Carballo, L, Introducción a la catálisis heterogénea (2002) Universidad Nacional de Colombia: Bogotá.
66. Allen, T, Particle Size Measurement: Volume 2: Surface Area and Pore Size Determination (1997) Chapman & Hall: London.

## VII ANEXOS

### VII.I Técnicas de caracterización utilizadas

#### VII.I.I Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, correspondiendo a la región entre los 0.7 y 1000 nm del espectro electromagnético. Dicha región también es dividida en infrarrojo cercano con una longitud de onda ( $\lambda$ ) entre 0.5 y 2.5  $\mu\text{m}$ , o un número de onda ( $\nu$ ) entre 14300 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , el infrarrojo medio con longitud de onda entre los 2.5 y 25  $\mu\text{m}$ , número de onda entre 400 y 400  $\text{cm}^{-1}$  y el infrarrojo lejano, la cual es la región más utilizada para la espectroscopía infrarroja, correspondiendo a una longitud de onda de 25 a 1000  $\mu\text{m}$  o número de onda entre 400 y 400  $\text{cm}^{-1}$  [61].

La espectroscopía IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula. Las moléculas son excitadas hacia un nivel mayor de energía cuando absorben radiación infrarroja. Una molécula absorbe solo algunas frecuencias específicas de radiación infrarroja. La absorción de la radiación infrarroja corresponde a cambios de energía de 8 a 40 kJ/mol. La radiación en este rango de energía corresponde al intervalo de las frecuencias de doblamiento y estiramiento en los enlaces de la mayoría de las moléculas covalentes. En el proceso de absorción, las frecuencias de radiación infrarroja que coinciden con las frecuencias vibracionales naturales de la molécula en cuestión y la energía absorbida aumentan la amplitud de los movimientos vibracionales de los enlaces de la molécula, sin embargo, no todos los enlaces en la molécula son capaces de absorber energía infrarroja aunque la frecuencia de la radiación sea idéntica a la del movimiento del enlace, solo aquellos enlace que tienen un momento dipolar que cambia en función del tiempo son capaces de absorber esta radiación [62].

Presenta ventajas como técnica analítica ya que permite analizar todo tipo de muestras, siendo sólidas, líquidas o gaseosas. Algunas de sus desventajas es que para que una muestra presente un espectro IR debe poseer enlaces químicos, por lo que los átomos y iones monoatómicos no absorben radiación IR, además que presenta limitaciones en el análisis de muestras complejas y disoluciones acuosas, ya que el agua absorbe la radiación infrarroja [61].

El espectro infrarrojo consiste en una representación gráfica de la intensidad de radiación infrarroja en función del número de onda.

### VII.I.II Espectroscopía UV-Visible

Cuando una radiación continua pasa a través de un material transparente, una porción de ella puede ser absorbida. Cuando eso ocurre, la radiación residual, al pasar por un prisma da lugar a un espectro con espacios en el, llamado espectro de absorción. Como resultado de la absorción de energía, los átomos o moléculas pasan de un estado basal de baja energía a uno de mayor energía, o estado excitado. La radiación electromagnética que se absorbe tiene energía exactamente igual a la diferencia de energía entre el basal y el excitado.

En la espectroscopía ultra violeta y visible, las transiciones que resultan en la absorción de radiación electromagnética en esta región del espectro (190 a 800 nm) son transiciones entre niveles electrónicos.

Un espectrofotómetro ultravioleta-visible consta de una fuente de luz un monocromador y un detector. La fuente de luz es una lámpara de deuterio comúnmente, la cual emite radiación en la región ultravioleta del espectro. Una segunda fuente de luz es una lámpara de tungsteno, la cual es útil para la radiación en la región visible del espectro electromagnético. El monocromador se encarga de separar el haz de luz en las longitudes de onda que lo conforman para que lleguen a la muestra [62].

### VII.I.III Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de materiales, permite la obtención de información acerca del arreglo de los átomos en su estructura, así como la identificación de la fase.

Los rayos X son generados cuando un filamento, usualmente de tungsteno es calentado eléctricamente, emitiendo electrones, los cuales son acelerados por una diferencia de potencial (20-50 kV). Estos electrones al dirigirse hacia el metal blanco verán disminuida su velocidad, emitiendo una radiación debida a los rayos X conocida con el nombre de radiación de frenado. Superpuesta a esta radiación se tiene una denominada radiación característica, debido a las

transiciones (espectro característico). Las frecuencias de estas radiaciones son características del metal del que está compuesto el ánodo, el cuál comúnmente es de cobre o molibdeno. Si, un electrón de la capa K sale expulsado al ser golpeado, entonces un electrón de la capa L cae al hueco dejado por el electrón en la capa K, emitiendo exceso de energía como rayos X, con una determinada longitud de onda,  $K\alpha$ . Si, la transición va de la capa M o nivel tres a la capa K (nivel uno), entonces el fotón de rayos X, tiene una longitud de onda,  $K\beta$ . En el caso del cobre  $K\alpha$  tiene una longitud de onda de 0.1541 nm y de 0.0711 nm para la longitud de onda de los fotones de rayos X, producidos por un ánodo de molibdeno.

Los sólidos cristalinos consisten en un arreglo regular de átomos, iones o moléculas con espacios interatómicos del orden de los 100 pm. Para que ocurra la difracción, la longitud de onda de la luz incidente tiene que ser del mismo orden de magnitud que los espacios entre los átomos.

Bragg notó que la difracción de rayos X se comporta como un ‘reflejo’ de los planos de los átomos dentro del cristal y que únicamente en orientaciones específicas respecto a la fuente y el detector se dan los rayos X ‘reflejados’, por lo que puede decirse que la reflexión ocurre únicamente cuando las condiciones para la interferencia constructiva se cumplen.

La ecuación de Bragg relaciona la distancia interplanar de los planos del cristal  $d(hkl)$  con el ángulo de difracción. Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de los rayos X,  $n$  un número entero, conocido como orden de difracción y  $\theta$  el ángulo de difracción.

$$n \lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

Cuando un polvo cristalino pulverizado finamente contiene una gran cantidad de cristales orientados aleatoriamente entre sí y una muestra de dicho polvo se encuentra en el camino de un haz monocromático de rayos X, la difracción se lleva a cabo en aquellos cristalitos que se encuentran orientados en el ángulo correcto para cumplir con la condición de Bragg. En donde el haz difractado forma un ángulo  $2\theta$  con el haz incidente [63, 64].

#### VII.IV Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico es un grupo de técnicas con las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras el analito es

sometido a un programa de temperatura controlado. Es útil para la identificación de cambios de fase, descomposición y pérdidas de agua u oxígeno, además para la construcción de diagramas de fase.

En el análisis termogravimétrico (TGA) se monitorea la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura la cual se eleva con un gradiente controlado y uniforme.

Pueden definirse tres tipos de análisis termogravimétrico:

1. Análisis termogravimétrico isotérmico, en el cual los cambios de masa se registran a una temperatura constante.
2. El análisis termogravimétrico cuasi-isotérmico, en el que el analito se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza temperatura mientras se van produciendo cambios en la masa.
3. Análisis termogravimétrico dinámico, en el cual la muestra se calienta en una atmósfera determinada con una rampa de temperatura controlada.

La curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura provee información acerca de la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, la estabilidad térmica y composición de los intermediarios que existan durante el análisis y de la composición del residuo final al terminar el análisis [61].

Existen otros tipos de análisis térmicos, como el análisis por Calorimetría diferencial de barrido (DSC) se mide la cantidad de calor liberado por una muestra mientras la temperatura se eleva o baja a un paso controlado y uniforme. Es útil para la investigación de reacciones químicas y medir el calor de reacción por cambio de fase [63].

#### VII.I.V Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis por Dispersión de Rayos X (SEM-EDS)

En esta técnica se generan electrones monocromáticos de alta energía en un potencial de 1 a 40 kV enfocados en un haz, el cual es barrido a través de la superficie de la muestra.

En un microscopio electrónico de barrido, el haz de electrones pasa a través de lentes condensadoras y de objetivos para ser barrido a lo largo de la muestra por bobinas de barrido,

mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie [61].

Los electrones son generados a un alto voltaje y son enfocados por un lente condensador. Los electrones de gran ángulo son excluidos por una apertura y el haz es enfocado de nuevo por un segundo lente condensador, posteriormente un lente objetivo enfoca el haz a la muestra. Los electrones son impactados en los átomos, produciendo señales, incluyendo electrones retrodispersados, electrones secundarios de dispersión inelástico y rayos-X característicos.

La detección de señales diferentes puede producir mapas de la topografía de la superficie de la muestra a observar. Estos mapas son útiles para determinar el tamaño de partícula, la morfología de los cristales, defectos en la superficie, análisis elemental y otras propiedades como la conductividad eléctrica.

Una gran profundidad de campo da una imagen tridimensional de la superficie de la muestra. Puede utilizarse un amplio rango de magnificación, desde 10 hasta 500,000 aumentos, y algunos rasgos de aproximadamente 1 nm pueden ser resueltos en los mejores instrumentos.

La resolución del SEM depende del tamaño del haz enfocado y del sistema de lentes, por lo que los dos tienen que estar calibrados correctamente para mejores resultados.

Puede obtenerse un análisis elemental de la muestra a partir de las señales de SEM. Cuando un electrón en un orbital interior es excitado y sale del orbital, queda un espacio, el cual es ocupado por un electrón de mayor energía, liberando el exceso de energía en forma de rayos X. En el microscopio electrónico, los electrones que son dispersados inelásticamente, los electrones secundarios hacen que los diferentes elementos presentes emitan rayos X característicos.

Estos rayos X pueden ser separados por un detector de sílice-litio, colocado dentro del sistema de lentes objetivos, y así cada señal puede ser recolectada, amplificada y corregida para absorción y otros efectos para así dar el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra, para elementos con número atómico mayor a 11 [63].

### VIII.I.VI Medición de área superficial y distribución de tamaño de poro

La adsorción de gases es una técnica utilizada para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poro de varios tipos de materiales sólidos como adsorbentes industriales, cerámicos, pigmentos y catalizadores [56]. En el contexto de la interfase gas/sólido, la adsorción denota el enriquecimiento o agotamiento de uno o más componentes en la capa interfacial, por lo que los dos factores complementarios en los fenómenos de adsorción son el área superficial y la porosidad o textura del sólido. Para estos fenómenos, el sólido es conocido como el adsorbente, la fase gaseosa como el adsorbible y las especies adsorbidas se conocen como adsorbato [61].

Una isoterma de adsorción es la relación entre la cantidad de gas adsorbido por un sólido a una temperatura constante como función de la presión de gas. El método BET de adsorción de gases (Brunauer-Emmet-Teller) se ha convertido en el método más utilizado para la determinación del área superficial de materiales sólidos a partir de la interpretación de las isotermas. La concentración del gas a adsorberse en la superficie depende de la presión de la fase gaseosa, la temperatura, la extensión de la superficie y de la naturaleza del sistema reaccionante. Para determinar la concentración, lo más frecuente es mantener una temperatura constante y medir la cantidad adsorbida a distintas presiones, obteniendo así la isoterma de adsorción [65].

Para un sistema gas/sólido que se mantiene a temperatura constante, por debajo de la temperatura crítica del gas, el volumen del gas adsorbido por unidad de masa del adsorbente depende de la presión relativa del gas:

$$V = f(p/p^o)T$$

La mayoría de las isotermas que se encuentran reportadas pertenecen a uno de los cinco tipos denominados I a V en la clasificación original de Brunauer, Deming, Deming y Teller o del tipo VI añadido por la IUPAC. La forma de cada tipo de isoterma se relaciona con diferencias de energía de interacción entre adsorbible y adsorbente y la porosidad del sólido a tratar [61].

En el modelo de BET se acepta una posibilidad de adsorción en multicapas y ha tenido su mayor éxito en la determinación de volúmenes de la monocapa superficial. Para encontrar la relación entre la concentración superficial y la del fluido puede suponerse un sólido en un recipiente, al cual se le suministra cierta cantidad de gas, parte de este se adsorberá en la superficie del sólido

y parte quedará en la fase gas. Cuando la adsorción se completa y se alcanza el equilibrio, la relación entre la concentración de gas adsorbido y la presión del gas con la que está en equilibrio a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción [65].

Para la distribución de tamaño de poro, se utilizan las isotermas de adsorción y desorción, usando generalmente nitrógeno como gas a adsorberse, para esto es medido el volumen de gas adsorbido y desorbido a una temperatura constante y presiones variables como ya se menciona. Para calcular la distribución de tamaño de poro, es necesario seleccionar un modelo, como el de poros cilíndricos o el modelo de tintero, entre otros, también es necesario seleccionar que isoterma utilizar, la de adsorción o la de desorción. Durante la desorción el espacio en los poros es vaciado dejando una capa superficial, por lo que debe conocerse su espesor para calcular una distribución de tamaño de poro [66].

Se han clasificado los tamaños de poro en tres rangos según su diámetros:

**Tabla VII:** Clasificación de los poros de un sólido según su diámetro

<b>Denominación</b>	<b>Diámetro</b>
Microporos	0-2 nm
Mesoporos	2-50 nm
Macroporos	>50 nm

Esta clasificación fue originada para describir la naturaleza de los sólidos que dan lugar a los diferentes tipos de isotermas: materiales microporosos tipo I, no porosos tipo II y III y mesoporosos tipo IV y V [57].

