



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**CENTRO DE NANOCIENCIAS Y
NANOTECNOLOGÍA**

**NUEVOS COMPUESTOS
TIOTUNGSTATOS COMO
PRECURSORES CATALITICOS PARA
HIDRODESULFURACION:**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

P R E S E N T A:

ROBERTO ISRAEL HERNANDEZ LIMA



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. GABRIEL ALONSO NUÑEZ.
2019**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Gabriel Alonso Nuñez por la confianza y paciencia que tuvo en mí al brindarme su apoyo, consejos y observaciones para poder desarrollar de la mejor manera este trabajo (y otros). Especialmente agradezco las oportunidades que él me obsequio al asesorarme, guiarme, ayudarme, aconsejarme, regañarme y felicitarme durante los 5 semestres que he trabajado en su laboratorio y teniéndolo como asesor.

Agradezco al Dr. Noe Diaz De León por su paciencia, apoyo y asesorías que me otorgaba cuando las pedía de manera espontánea, el ser un excelente profesor en mi carrera de nanotecnología y marcarla por el gran reto que representaron sus materias. También gracias por apoyarme durante el análisis de actividad catalítica.

Doy gracias al Dr. Sergio Fuentes Moyado por apoyarme en la realización de este y otros trabajos, por siempre considerarme y preguntarme de cómo voy en mi camino como científico.

Así mismo, gracias a Enrique Contreras y Adriana Sigüenza por las observaciones y consejos dentro del laboratorio y además por permitir que el trabajo de laboratorio se volviera agradable.

M. C. Ana Mizques por siempre tener disponible material y equipo de seguridad.

Agradezco a los Técnicos M.C. Eloísa Aparicio en la caracterización de rayos X, Al Ingeniero Israel Gradilla por la asesoría y apoyo con las caracterizaciones de SEM y EDX, a Yulia Kotolevich y Panchito por la caracterización por TEM, al Dr. Trino Zepeda y a Yazmin Esqueda por el apoyo en el análisis de FTIR, al Dr. Rosario Yocupicio por la asesoría y apoyo durante las caracterizaciones de Uv-vis y al Dr. Rivero por los espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

Todo esto no sería posible sin el financiamiento que brindo el proyecto SENER-CONACyT 117373.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por ser mi *alma mater* y formarme humanamente y profesionalmente, siempre en pro del bienestar común

Gracias por creer, muchas gracias.

Tabla de contenido

Agradecimientos	2
Lista de Figuras	6
Lista de Tablas.....	7
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	8
1.1. EL PETRÓLEO	8
1.2. CARACTERÍSTICAS Y COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO CRUDO	9
1.3. TIPOS DE PETROLEO CRUDO.....	9
1.4. COMPUESTOS OBTENIDOS DEL PETRÓLEO	10
1.4.1.1. REFINACIÓN	10
1.4.1.2. PROCESO Y FRACCIONES	11
1.5. IMPUREZAS DEL PETRÓLEO.....	12
1.5.1.1. CONTENIDO DE AZUFRE	12
1.5.1.2. IMPACTO TECNOLÓGICO Y AMBIENTAL	13
1.5.1.3. NORMAS DE REGULACIÓN NACIONALES E INTERNACIONALES PARA EL CONTENIDO DE AZUFRE EN COMBUSTIBLES.....	13
1.6. PETRÓLEO EN MÉXICO	14
1.7. CATÁLISIS Y CATALIZADORES	14
1.7.1.1. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS	15
1.8. HIDROTRATAMIENTOS.....	17
1.8.1.1. HIDRODESULFURACIÓN	17
1.9.1.1. DISULFURO DE TUNGSTENO WS_2	19
1.9.1.2. WS_2 EN LA HIDRODESULFURACION	20
1.11. EXFOLIACION Y RUPTURA	22
1.12. SINTESIS DE WS_2 POR EL METODO DE DESCOMPOSICION TERMICA DE TIOSALES.....	22
1.13. DESULFURACION EXTRACTIVA (EDS).....	24
1.14. LIQUIDOS IONICOS.....	24
1.14.1. SALES DE TETRAALQUILFOSFONIO	25
2. HIPOTESIS	26
3. OBJETIVOS.....	26
4. MARCO TEORICO	27
4.1. CINETICA QUIMICA	27
4.1.1. VELOCIDAD DE REACCION.....	27
4.1.2. BALANCE DE MATERIA	28

4.2.	TECNICAS DE CARACTERIZACION.....	28
4.2.1.1.	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS).....	28
4.2.1.2.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJO (IR).....	30
4.2.1.3.	ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)	31
4.2.1.4.	ESPECTROSCOPIA RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN) .	31
4.2.1.5.	MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION (TEM)	36
4.2.1.6.	MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO (SEM).....	37
4.2.1.7.	DIFRACCION DE RAYOS X (XRD).....	38
4.2.1.8.	ANALISIS SUPERFICIAL (BET)	39
4.3.	CROMATOGRAFIA DE GASES.....	41
4.4.	REACTORES QUIMICOS	42
4.4.1.1.	REACTOR CATALITICO.....	42
4.4.1.2.	REACTOR DE LECHO EMPACADO	43
5.	METODOLOGIA.....	44
5.1.	SINTESIS DE TIOTUNGSTATOS DE TETRAALQUILFOSFONIO COMO PRECURSORES CATALITICOS.....	44
5.1.1.	TIOTUNGSTATO DE AMONIO	44
5.1.2.	PRECURSORES DE TIOTUNGSTATOS DE TETRAALQUILFOSFONIOS 44	
5.1.2.1	TIOTUNGSTATO DE TRIFENIL [3(TRIFENIL FOSFONIO) PROPIL] FOSFONIO (T-TFP)	45
5.1.2.2	SÍNTESIS DE TIOTUNGSTATO DE BENCILTRIFENIL FOSFONIO (T-BTF)	45
5.1.2.3	SÍNTESIS DE TIOTUNGSTATO DE BROMURO DE TRIBUTIL HEXADECIL FOSFONIO (T-THF).....	45
5.2.	CARACTERIZACION DE LOS LIQUIDOS IONICOS TIOTUNGSTATOS DE TERTAALQUILFOSFONIOS: TTPF, TBTF y THF.....	46
5.2.1.1.	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS).....	46
5.2.1.2.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJO (IR).....	46
5.2.1.3.	ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)	46
5.2.1.4.	ESPECTROSCOPIA RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN) .	46
5.3.	SINTESIS DE LOS CATALIZADORES DE P_x-WS_2	46
5.4.	CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE P_x-WS_2	47
5.4.1.1.	DIFRACCION DE RAYOS X (XRD).....	47
5.4.1.2.	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM) Y ANALISIS ELEMENTAL EDX.....	47

5.4.1.3.	MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION (TEM)	48
5.4.1.4.	ANALISIS SUPERFICIAL (BET)	48
5.4.1.5.	ANALISIS DE ACTIVIDAD CATALITICA	48
6.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	49
6.1.	SINTESIS DE PRECURSORES ORGANOMETALICOS	49
6.2.	CARACTERIZACION DE LÍQUIDOS IÓNICOS TIOTUNGSTATOS DE TETRA ALQUILFOSFONIO	50
6.2.1.1.	CARACTERIZACION POR UV-VIS: T-TPF, T-BTF y T-THF	50
6.2.1.2.	CARACTERIZACION POR IR.....	52
	T-TPF	
	T-BTF	
	T-THF	
6.2.1.3.	CARACTERIZACION POR TGA	54
6.2.1.4.	CARACTERIZACION POR RMN	57
6.2.1.5.	DISCUSION DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES	62
6.3.	CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE P _x -WS ₂	63
6.3.1.1.	CARACTERIZACION POR SEM	63
6.3.1.2.	CARACTERIZACION POR EDX	65
6.3.1.3.	CARACTERIZACION POR XRD	67
6.3.1.4.	CARACTERIZACION POR TEM	68
6.3.1.5.	CARACTERIZACION POR BET	70
6.3.1.6.	ANALISIS DE ACTIVIDAD CATALITICA	70
5.	CONCLUSIONES.....	72
6.	BIBLIOGRAFIA	73
APENDICE		

Lista de Figuras

Figura 1. Yacimiento de petróleo sedimentado bajo tierra.....	8
Figura 2. Unidad de destilación atmosférica.[adaptado de 9]	11
Figura 3. Compuestos de Azufre.[adaptado de 13]	12
Figura 4. Diagrama energético de una reacción química con catalizador y sin catalizador [15].	15
Figura 5. Estructura de MoS ₂ , un catalizador no soportado.	16
Figura 6. Estructura de MoS ₂ en alúmina.	16
Figura 7. Reacción de HDS del 3-metil tiofeno [adaptado de 23]	18
Figura 8. Variación de la actividad catalítica de la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición. [adaptada de 20].....	18
Figura 9. Mecanismo de reacción de HDS de DBT en Vacancias de S en MoS ₂	19
Figura 10. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W.....	19
Figura 11. Patrón de Difracción del 2H-WS ₂ (adaptado de [27]).....	20
Figura 12. Modelo “arista-borde “propuesto por Daage y Chianelli [adaptado de 37].....	21
Figura 13. Modelo de ruptura (izquierda) y de exfoliación (derecha) [adaptado de 37].....	22
Figura 14. Patrón de Difracción del WS ₂ pobremente cristalino [adaptado de 27].....	23
Figura 15. Espectro electromagnético y región ultravioleta visible. [adaptado de 62]	28
Figura 16. Transiciones electrónicas. [adaptado de 63]	29
Figura 17. Algunos grupos funcionales en los tipos de transiciones electrónicas. [adaptado de 64]	29
Figura 18. Rango de infrarrojo próximo, medio y lejano. [adaptado de 65].....	30
Figura 19. Momento magnético de precesión[adaptado de 66].....	32
Figura 20. Espectro RMN-H del 1-bromo-2,2-dimetilpropano.[adaptado de 66].....	32
Figura 21. Esquema de un espectrofotómetro RMN [adaptado de 67].	34
Figura 22. TEM y sus partes.[adaptado de 68].....	36
Figura 23. Esquemas de rejillas para preparación de polvos (izquierda) y de películas (derecha). [adaptado de 68]	37
Figura 24. Esquema de funcionamiento y montaje de un difractor. [adaptado de 66]	39
Figura 25. Volumen adsorbido en función de la presión. Adaptado de [66].....	40
Figura 26. Tipos de Isotermas. [Adaptado de 66]	40
Figura 27. Esquema de la configuración de un Cromatógrafo de gases. [adaptado de 67]..	42
Figura 28. Modelado de un Reactor Catalítico de Echo Empacado [adaptado de 61].....	43
Figura 29. tratamiento hidrotermal y descomposición térmica de los compuestos T-TPF, T-BTF y T-THF para obtener P1-WS ₂ , P2-WS ₂ y P3-WS ₂	47
Figura 30. diagrama de flujo de la sulfuración de los catalizadores y condiciones de reacción de hidrodesulfuración del 3 metiltiofeno en el reactor tubular de cama empacada de los catalizadores.	48
Figura 31. Espectro electrónico de T-TPF.	50
Figura 32. Espectro electrónico de T-TPF.	50
Figura 33. Espectro electrónico de T-THF.....	51
Figura 34. Espectro infrarrojo de T-TPF.....	52
Figura 35. Espectro Infrarrojo de T-BTF.....	53
Figura 36. Espectro infrarrojo de T-THF.	53
Figura 37. Termograma ATG del compuesto T-TPF.	54

Figura 38. Termograma ATG del compuesto T-BTF.	55
Figura 39. Termograma ATG del compuesto T-THF.	56
Figura 40. Espectro de RMN de 1H del T-TPF.....	57
Figura 41. Espectro de RMN de 13C del T-TPF.....	58
Figura 42. Espectro de RMN de 1H del T-BTF.....	59
Figura 43. Espectro de RMN de 13C del T-BTF.....	60
Figura 44. Espectro de RMN de 1H del T-THF.....	61
Figura 45. Espectro de RMN de 13C del T-THF.....	62
Figura 46. Micrografías del Catalizador P1-WS2 a X50 (a), X1000 (b, c) y X20,000(d) magnificaciones	63
Figura 47. Micrografías del Catalizador P2-WS2 a X150 (a), X5,000 (b), X20,000 (c) y X30,000(d) magnificaciones	64
Figura 48. Micrografías del Catalizador P3-WS2 a X100 (a), X5,000 (b y c) y X20,000(d) magnificaciones.	65
Figura 49. Análisis por EDX del Catalizador P1-WS2.	66
Figura 50. Análisis por EDX del Catalizador P2-WS2.	66
Figura 51. Análisis por EDX del Catalizador P3-WS2.	66
Figura 52. Patrones de difracción de rayos X de WS2 para los catalizadores P1-WS2, P2-WS2 y P3-WS3.....	67
Figura 53 . Micrografías TEM del Catalizador (a) P1-WS2, (b) P2-WS2 y (c) P3-WS3....	68
Figura 54. Análisis estadístico TEM de apilamiento y longitud de los catalizadores (A y B) P1-WS2, (C y D) P2-WS2 y (E y F) P3-WS3.....	69

Lista de Tablas

Tabla 1. Tipos de crudo de acuerdo a su densidad.	9
Tabla 2. Contenido de azufre de algunos crudos según su origen.[Adaptado de 12].....	13
Tabla 3. límites de azufre (S) en el diésel y gasolina en partes por millón en México y Europa.[adaptado de 14].....	13
Tabla 4. Tipos de Petróleo crudo mexicano.[adaptado de 11]	14
Tabla 5. Rangos de longitudes de onda en las que ocurren las transiciones electrónicas. ...	29
Tabla 6. Multiplicidad de una señal según el número de picos.[adaptada de 67]	33
Tabla 7. Desplazamientos químicos en RMN-1H de diferentes tipos de compuestos orgánicos [adaptado de 67].....	35
Tabla 8. Desplazamientos químicos en RMN-13C de diferentes tipos de compuestos orgánicos [adaptado de 67].....	35
Tabla 9. Nombre y la estructura química de los tiotungstatos de tetra alquilsfosfonio.	44
Tabla 10. Nombre estructura y aspecto de los 3 compuestos precursores.	49
Tabla 11. Resultados de ATG para los Líquidos Iónicos tiotungstatos de tetraalquilsfosfonio durante la descomposición térmica.....	56
Tabla 12. porcentajes atómicos de cada elemento en cada catalizador.	66
Tabla 13. Área superficial de los catalizadores P1-WS2, P2-WS2 y P3-WS3.	70
Tabla 14. Actividad catalítica de los catalizadores P1-WS2, P2-WS2 y P3-WS3.....	71

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1. EL PETRÓLEO

La historia del petróleo se remonta a 200 millones de años atrás, cuando este comenzó a formarse. La teoría más aceptada del origen del petróleo es la teoría orgánica, que propone que éste se originó por la descomposición de restos de animales, plantas y algas presentes en el fondo de lagunas y ríos.

La materia orgánica acumulada se fue cubriendo por capas de sedimentos a lo largo de los años, hasta que en algún momento se produjeron las condiciones termodinámicas y cinéticas necesarias para que ésta se transformara en hidrocarburos con pequeñas concentraciones de azufre, oxígeno, nitrógeno y algunos metales, tales como vanadio, hierro y níquel.

Esta teoría se fundamenta en la localización de mantos petroleros, pues todos se encuentran sedimentados y se extraen de la corteza terrestre. En la figura 1 se puede observar un yacimiento de petróleo bajo tierra [1].



Figura 1. Yacimiento de petróleo sedimentado bajo tierra.

Por otra parte, el petróleo ha sido parte de la historia del hombre. En épocas precolombinas en América se utilizaba como lubricante de embarcaciones, los chinos utilizaban el gas del petróleo para la cocción de los alimentos, sin embargo, las aplicaciones que se le daban a principios del siglo XVIII eran muy pocas.

La explotación comercial del petróleo comenzó alrededor del año 1859 cuando el coronel Edwin L. Drake perforó el primer pozo petrolero en Estados Unidos a 21 metros bajo tierra logrando extraer petróleo. Drake separó la kerosina del petróleo extraído, y lo comercializó como combustible de lámparas, sustituyendo el aceite de ballena sobreexplotado en ese momento.

Cabe destacar que hasta 1895 con la aparición del automóvil se empezó a explotar exponencialmente el petróleo para generar gasolina. A finales de la Primera Guerra Mundial, alrededor de 1914, ya existían más de un millón de vehículos que utilizaban gasolina. La gran y verdadera proliferación de automóviles comenzó cuando Henry Ford en 1922 lanzó al mercado su modelo “T”, que aumentó para el año 1964 a más de 170 millones de automóviles de gasolina. Lo anterior llevó a un aumento exponencial en el consumo del petróleo crudo. El automóvil se convirtió en el mayor consumidor de los combustibles provenientes del petróleo [2].

1.2. CARACTERÍSTICAS Y COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO CRUDO

El petróleo es un líquido viscoso de color amarillo, café, verde o negro. Tiene una densidad menor al agua y tiene un olor característico.

El petróleo está conformado por una mezcla de hidrocarburos. Entre éstos se encuentran compuestos de carbono e hidrógeno en su mayoría, y la forma en la que los hidrógenos y los carbonos se encuentren colocados en las moléculas de los diferentes hidrocarburos proporciona diferentes propiedades físicas y químicas al petróleo. De esta forma se tiene que los hidrocarburos que se encuentren compuestos por uno a cuatro átomos carbono son gaseosos, de cinco a veinte son líquidos y compuestos por más de veinte son sólidos a temperatura ambiente.

La composición del petróleo crudo varía y depende del tipo de yacimiento de donde provenga, sin embargo, es posible considerar que generalmente el petróleo está compuesto de entre un 83% y 86% de carbono y entre 11% y 13% de hidrógeno. Entre mayor sea la concentración de carbono en relación con la concentración de hidrógeno, mayor será la cantidad de productos pesados que tendrá el crudo.

Dentro de la composición del petróleo crudo existen compuestos con azufre. Además, los crudos contienen pequeñas concentraciones, del orden de partes por millón, de nitrógeno, oxígeno, hierro, níquel, cromo, vanadio y cobalto [3].

1.3. TIPOS DE PETROLEO CRUDO

Son una gran serie de compuestos químicos los que conforman el petróleo crudo, entre sus propiedades, la que los caracteriza y los diferencia uno de otro es la volatilidad. Cuando el petróleo crudo se calienta, poco a poco van incorporándose los compuestos que lo conforman a la fase vapor. Dependiendo del peso de éstos irán volatilizándose, entre más ligero a menor temperatura se volatilizará.

Las curvas de destilación “true boiling point” ayudan a distinguir los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos de los productos que se pueden obtener de estos. La industria internacional de hidrocarburos líquidos ha clasificado el petróleo de acuerdo a su densidad respecto al agua en grados API (parámetro internacional de densidad del instituto americano del petróleo que diferencia las calidades de crudos), generalmente los crudos se clasifican como; extra ligero, ligero, pesado y extrapesado, según los valores de la tabla 1 [4].

Tabla 1. Tipos de crudo de acuerdo a su densidad.

Petróleo Crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad API
Extrapesado	>1.0	10
Pesado	1.0-0.92	10.0-22.3
Mediano	0.92-0.87	22.3-31.1
Ligero	0.87-0.83	31.1-39
Extra Ligero	<0.83	>39

1.4. COMPUESTOS OBTENIDOS DEL PETRÓLEO

Los hidrocarburos que se obtienen del petróleo se clasifican en tres grandes grupos.

El primer grupo son los hidrocarburos *acíclicos saturados*, también conocidos como *parafínicos*. Estos tienen la característica de no reaccionar fácilmente con otros compuestos. En este grupo se encuentran los principales gases obtenidos del petróleo; el metano (CH_4), el etano (C_2H_6), y el butano (C_4H_{10}).

El segundo grupo son los hidrocarburos *cíclicos saturados* o *nafténicos* como el ciclopentano y el ciclohexano.

El tercer grupo son los hidrocarburos cíclicos no saturados, conocidos como aromáticos, tal y como el benceno. Estos se encuentran en el petróleo crudo como compuestos poliaromáticos o bien varios anillos bencénicos unidos entre sí y normalmente están en las fracciones pesadas.

Además de estos tres grupos es posible encontrar pequeñas fracciones de hidrocarburos acíclicos no saturados, conocidos como olefinas y diolefinas. [5]

1.4.1.1. REFINACIÓN

El petróleo crudo puro en su estado natural, tal y como se extrae de los pozos, no sirve como productor energético, pues requiere de temperaturas muy elevadas para hacer combustión. Para poder aprovecharlo es necesario calentarlo y separarlo en sus distintas fracciones, las cuales incluyen la gasolina, el Diesel, la turbosina y el gasóleo pesado y ligero. Estos productos del petróleo tienen que ser separados del mismo por un proceso que se denomina refinación.

La refinación se subdivide en distintas operaciones y procesos, las cuales se clasifican como separación, conversión, tratamiento, formulación y mezcla. Cada uno de estos procesos está fuertemente relacionado a condiciones particulares de temperatura y presión, para así poder obtener los derivados directos e indirectos de la refinación del petróleo.

La separación es cuando el crudo se separa de forma física, mediante el fraccionamiento en torres de destilación atmosféricas y de vacío, en grupos de moléculas (denominados fracciones o grupos) que contienen diferentes puntos de ebullición.

La conversión puede entenderse como los procesos más utilizados para modificar el tamaño y la estructura de las moléculas.

- **Descomposición:** mediante procesos de craqueo se dividen las moléculas de hidrocarburos en más chicas.
- **Unificación:** es la combinación de moléculas mediante alquilación y polimerización.
- **Alteración:** es la rectificación de moléculas por medio de isomerización y reformación catalítica.
- **Tratamiento:** este último se divide en diversos métodos para la eliminación de componentes que no son hidrocarburos, tales como; impurezas y otros constituyentes que influyen de manera negativa en las propiedades, el rendimiento y la eficacia de los productos terminados. Los tratamientos implican reacciones químicas y procesos de separación física, como disolución, precipitación o absorción. Entre estos métodos se encuentran los procesos que eliminan o separan componentes aromáticos, naftenos, impurezas y contaminantes indeseables.

La formulación y mezcla se entiende como el proceso por el cual se mezcla y se combinan fracciones de hidrocarburos, aditivos y otros componentes con el fin de obtener productos con propiedades específicas de rendimiento [6,7,8].

1.4.1.2. PROCESO Y FRACCIONES

Los procesos descritos anteriormente se llevan a cabo de la siguiente manera en las refinerías petroleras;

El crudo se calienta alrededor de 400°C para que entre vaporizado a unidad de destilación. En este punto los vapores subirán a través de compartimientos que impedirán que líquidos pasen de un nivel a otro. Al ascender, los vapores se irán enfriando e irán condensándose para formar distintas fracciones a lo largo de los niveles de la torre fraccionaria. En la figura 2 se puede observar una unidad de destilación con los distintos productos obtenidos a diferentes temperaturas.

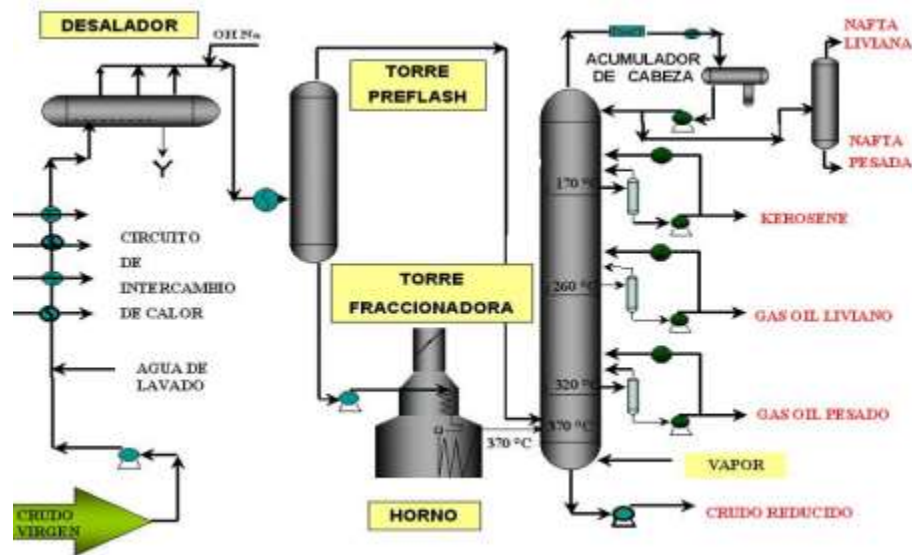


Figura 2. Unidad de destilación atmosférica [adaptado de 9].

La primera fracción que se quedará en la base de la torre de destilación son los asfaltenos, ceras, parafinas y aceites bases. Posteriormente el gasóleo pesado se licuará a 320°C y el gasóleo ligero a 260°C , de los cuales se obtiene queroseno y el combustible llamado Diesel, combustible que usan autobuses, barcos y locomotoras.

Un nivel más arriba en la torre de destilación la kerosina se licuará a 170°C y contiene de 10 a 14 átomos de carbono. De la kerosina se obtiene el combustible para aviones, la turbosina.

A temperaturas más bajas cercanas a 100°C se obtendrá; la nafta, la gasolina y los gases combustibles que salen en forma gaseosa en forma de vapor. Esta última fracción se envía a otra torre de destilación para separación de gases de gasolina. Esta torre de fraccionamiento lleva a cabo un proceso de destilación a presión atmosférica. Por lo que de aquí es donde se obtienen solo los hidrocarburos que contienen de 1 a 20 átomos de carbono. Y finalmente en una torre de destilación al alto vacío se obtienen las fracciones a menores temperaturas que comprenden los gases LP, como el metano o el butano [8,9].

1.5. IMPUREZAS DEL PETRÓLEO

Se puede definir como impureza del petróleo a todo aquel material que no se encuentre constituido solo por carbono e hidrógeno. Existen dos tipos de impurezas; oleofóbicas y oleofilicas.

Las oleofóbicas son insolubles en el petróleo. Estas impurezas forman una fase separada y se deben llevar a bajas concentraciones antes de proceder a realizar los procesos de refinamiento del petróleo. Las principales impurezas oleofóbicas son el agua, las sales y los sedimentos.

Estas impurezas influyen de forma perjudicial para los equipos de procesamiento; llevan a cabo procesos de corrosión y ensuciamiento de estos, afectando la calidad de los productos obtenidos.

Por otra parte, las impurezas oleofilicas, se encuentran disueltas en los hidrocarburos y generalmente afectan a los procesos de elaboración y a los productos obtenidos. Entre estos contaminantes podemos encontrar compuestos de azufre, compuestos organometálicos, ácidos nafténicos y compuestos de nitrógeno.

A diferencia de los contaminantes oleofóbicos, que se tratan antes del procesamiento, las oleofilicos deben tratarse en el transcurso de la refinación del petróleo y estos tratamientos pueden resultar muy costosos [8,9,10].

1.5.1.1. CONTENIDO DE AZUFRE

El petróleo crudo contiene azufre incorporado en las estructuras de sus componentes, ácido sulfhídrico disuelto y azufre en suspensión.

Los compuestos de azufre formados que se pueden encontrar son los mercaptanos, polisulfuros, tiofenos, benzotiofeno, entre otros. La figura 3 muestra algunas estructuras químicas de algunos compuestos de azufre.

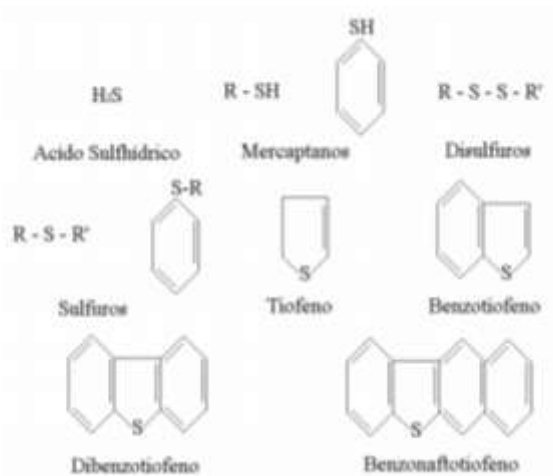


Figura 3. Compuestos de Azufre [adaptado de 13].

Generalmente, el contenido total de azufre en un petróleo crudo conforma el 0.1% al 5% de su peso. Estos valores de porcentaje dependen directamente del origen del petróleo, como se muestra en la tabla 2

Tabla 2. Contenido de azufre de algunos crudos según su origen [Adaptado de 12].

Crudo	País de origen	% peso de azufre
Arjuna	Indonesia	0.12
Bonny light	Nigeria	0.13
Hassi Messaoud	Argelia	0.14
Ekofisk	Noruega	0.18
Olmecca	México	0.80
Istmo	México	1.30
Arabian Light	Arabia Saudita	1.80
Kirkuk	Irak	1.95
Kuwait	Kuwait	2.50
Maya	México	3.30
Cyrus	Irán	3.48
Boscan	Venezuela	5.40

Normalmente los crudos con una concentración mayor al .5% de azufre requieren de un tratamiento más extenso para su aplicación [11,12,13].

1.5.1.2. IMPACTO TECNOLÓGICO Y AMBIENTAL

La presencia de azufre de compuestos orgánicos en los productos terminados del petróleo como la gasolina y el diésel, causan corrosión en las partes del motor. Asimismo, tienen un efecto adverso en la estabilidad y el color de combustibles líquidos.

Por otra parte, al realizar la combustión de estos productos terminados se libera óxido de azufre y ácido sulfhídrico a la atmósfera y al medio ambiente, generando lluvia ácida y deterioro ambiental [11].

1.5.1.3. NORMAS DE REGULACIÓN NACIONALES E INTERNACIONALES PARA EL CONTENIDO DE AZUFRE EN COMBUSTIBLES

A nivel nacional e internacional existen normas que dictan los niveles permitidos de azufre en los combustibles fósiles, tales como la gasolina y el diésel. Estos límites para México y Europa se muestran en la tabla 3. En México esta norma es la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 para especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental [13,14].

Tabla 3. límites de azufre (S) en el diésel y gasolina en partes por millón en México y Europa [adaptado de 14].

Lugar	Límite de S en Diesel (ppm)	Límite de S en Gasolina (ppm)
Europa	8	10
México	15	30/80

1.6. PETRÓLEO EN MÉXICO

En México la calidad y la producción del petróleo crudo ha ido cambiando durante los últimos 15 años; esto es debido a que algunos yacimientos de petróleo han tenido que declinar su producción, obligándose a relocalizar, desarrollar y explotar nuevos reservorios biológicos para su producción. Sin embargo, aun así, el petróleo mexicano se encuentra presente en toda la industria nacional e internacional como en el sector transporte, alimentos, fármacos, fertilizantes y textiles.

De las características fisicoquímicas del petróleo se derivan necesidades para la infraestructura de procesos que se requieren para la producción y lograr la calidad de los productos derivados del petróleo (diésel, gasolina, Gas LP, entre otros.).

Existen tres principales tipos de petróleo crudo en México que se utilizan para la exportación: Olmeca, Istmo y Maya. La tabla 4 muestra la densidad, el porcentaje de azufre y el posicionamiento económico de cada uno de los tres tipos de crudo mencionados anteriormente [11].

Tabla 4. Tipos de Petróleo crudo mexicano [adaptado de 11].

Crudo	Densidad (API)	% peso de azufre	% de producción a nivel nacional	Precio en el mercado internacional
Olmeca	39.3	0.8	20.4	Mayor
Istmo	33.6	1.3	33	Intermedio
Maya	22	3.3	46.6	Menor

En México el petróleo crudo está compuesto en un 60% de crudo pesado que da como resultado una alta producción de residuos que disminuyen la calidad y cantidad de productos petroquímicos. Es por ello que una serie de organismos nacionales y extranjeros estudian profundamente diversos métodos y procesos para el tratamiento y separación de las fracciones de estos.

Cabe mencionar que el petróleo crudo más importante a nivel nacional es el crudo mexicano “Maya” pues es el que se encuentra en mayor cantidad dentro del territorio nacional. Se caracteriza por tener un alto contenido de azufre, alta viscosidad, alto contenido de metales, alto rendimiento en asfáltenos y bajo rendimiento de fracciones ligeras de destilación. Debido a la alta demanda de combustibles ligeros (gasolina y diésel) con especificaciones que cada día son más estrictas para proteger el medio ambiente es necesario mejorar la refinación para las mezclas de crudos de petróleo con una alta proporción de “Maya”. Así mismo, crece el interés por cumplir normas ambientales a nivel internacional para que México pueda comercializar y competir a nivel internacional. [12, 14]

1.7. CATÁLISIS Y CATALIZADORES

La catálisis es un término que se utiliza para referirse al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que ocurre una reacción química aumente.

Lo anterior se lleva a cabo utilizando un catalizador en una reacción química, modificando el mecanismo de reacción y por tanto la velocidad de reacción. El mecanismo de reacción se modifica con el catalizador (El cual no cambiara su composición química) debido a que cuando este interactúa con los reactantes (adsorción) se producirán especies que reaccionaran con un menor coste energético, de esta forma se disminuye la energía de activación del proceso, permitiendo que el proceso llegue a productos de una manera más sencilla. Este fenómeno se muestra de forma gráfica en la figura 4.

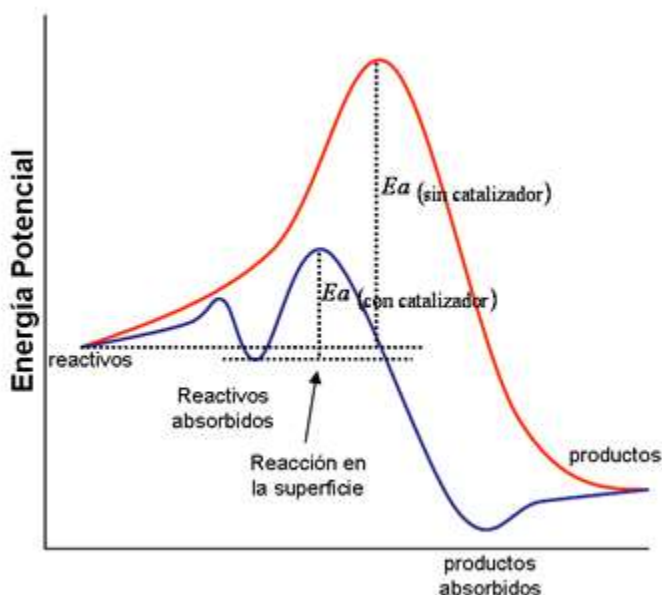


Figura 4. Diagrama energético de una reacción química con catalizador y sin catalizador [15].

Según el estado de agregación del catalizador y de los reactantes, la catálisis puede clasificarse como homogénea, heterogénea y enzimática. La catálisis homogénea es aquella en la que el catalizador y reactantes se encuentran en la misma fase de agregación, por ejemplo, líquido-líquido, sólido-sólido o gas-gas. En la catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en diferente fase que los reactantes, es decir: sólido-líquido, gas-líquido, sólido-gas, entre otras combinaciones. La catálisis enzimática es aquella en la que el catalizador es una enzima que modificará algún proceso biológico [15, 16].

1.7.1.1. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

La catálisis heterogénea es la que se usa por excelencia para el tratamiento de los distintos productos del petróleo, debido a sus enormes ventajas.

La catálisis heterogénea tiene como ventaja que el catalizador sea fácil de separar de los reactantes, por tanto, se puede recuperar, se pueden realizar reacciones a condiciones extremas de temperatura y presión y permite procesos con alto flujo de reactivos.

Los catalizadores heterogéneos se encuentran en distinto estado de agregación que los reactivos. A partir de este punto se mantendrá el concepto de catalizador heterogéneo solo dirigido a los catalizadores sólidos que se utilizan con otras fases de agregación.

Los catalizadores heterogéneos se dividen en dos grandes grupos, los catalizadores másicos, auto soportados o no soportados y los soportados [17, 18].

Los catalizadores auto soportados son aquellos que se encuentran de forma pura como moléculas que interactuarán con los reactantes. Estos poseen la ventaja de que son muy activos, muy estables y de costos bajos de producción. Sus desventajas son: bajas áreas superficiales y que no todo el compuesto interactuará con el reactante. [18] La figura 5 muestra un ejemplo de un catalizador no soportado, un cristal de disulfuro de molibdeno MoS_2 (esferas moradas átomos de Mo y esferas amarillas átomos de S).

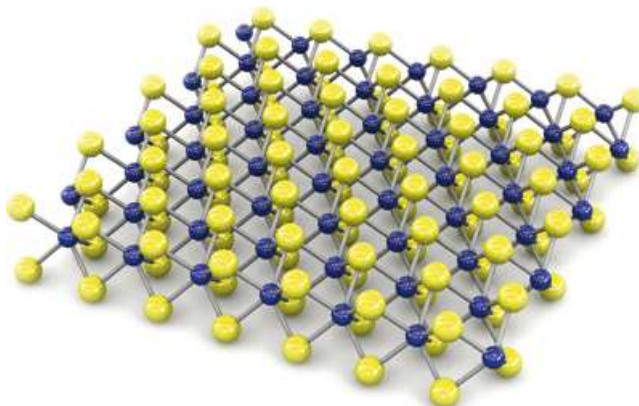


Figura 5. Estructura de MoS_2 , un catalizador no soportado.

Los catalizadores soportados son aquellos en los que se utiliza un compuesto que es capaz de adsorber la fase activa distribuyéndola a lo largo de su superficie, aumentando así el área superficial, la porosidad y los sitios activos. La desventaja de estos catalizadores es que se contaminan fácilmente y el soporte puede perder parte de la fase activa. [17] La figura 6 muestra un catalizador de MoS_2 soportado en alúmina (esferas rojas átomos de azufre y esferas blancas átomos de oxígeno).

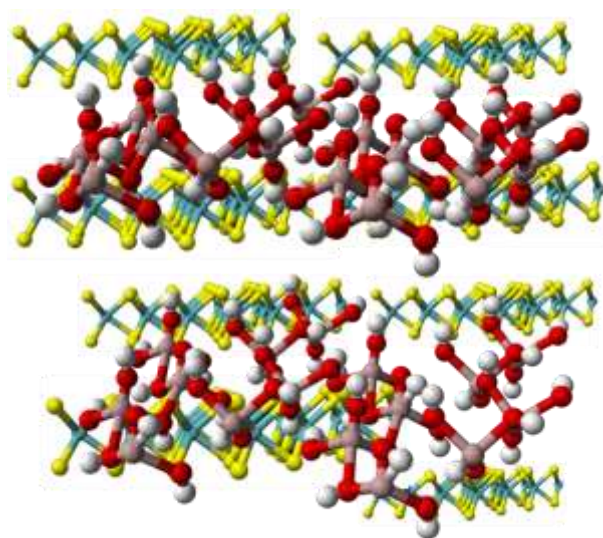


Figura 6. Estructura de MoS_2 en alúmina.

1.8. HIDROTRATAMIENTOS

Los procesos de hidrotreatment se llevan a cabo con hidrógeno gaseoso y un catalizador y consisten básicamente en la hidrogenólisis de compuestos nitrogenados, oxigenados, sulfurados y la hidrogenación de olefinas y compuestos aromáticos con el fin de obtener una mejor calidad del petróleo o de alguna de sus fracciones. Según el átomo que se elimine se le otorgará el nombre a cada hidrotreatment:

- Hidrodesnitrogenación: para eliminar nitrógeno
- Hidrodesoxidación: para eliminar oxígeno
- Hidrodesulfuración: para eliminar azufre

Los hidrotreatment se llevan a cabo antes que otros procesos (como la reforma catalítica), para que los catalizadores subsecuentes no se contaminen con alguna traza de los elementos anteriormente mencionados [19].

1.8.1.1. HIDRODESULFURACIÓN

La hidrodesulfuración (HDS) es el proceso por el cual se elimina el azufre de los compuestos de azufre presentes en las distintas fracciones del petróleo; esto se lleva a cabo a presiones y temperaturas elevadas.

La HDS se ha utilizado ampliamente desde 1970 para remover el azufre en la carga del petróleo y es de gran utilidad en las industrias petroleras para obtener gasolinas limpias que cumplan con las especificaciones y normativas ambientales.

El principal residuo o producto de esta reacción es el ácido sulfhídrico (H_2S), el cual se obtiene y recupera para neutralizarlo con aminas y posteriormente enviarlo a una planta de azufre.

El principio en el que se basa la HDS, es que los enlaces C-C y C-H son más estables que los enlaces C-S, por tanto, el compuesto azufrado reacciona fácilmente con el hidrógeno. Para tener una idea clara de la HDS, se han llevado a cabo esta reacción con compuestos modelo que sean representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y 3-metiltiofeno. Así mismo es importante mencionar que la reactividad de los compuestos puede cambiar dependiendo de las condiciones de reacción, la estructura de la molécula y el tipo de catalizador utilizado [20, 21,22]. A continuación, se describe la reacción que se plantea en la figura 7.

- Generalmente la reacción de HDS de los compuestos azufrados siguen dos rutas paralelas, se presenta en la figura 7 el caso del 3-metil-tiofeno (3MT). [23] La desulfuración directa (DSD): donde el azufre del 3MT es retirado directamente sin la hidrogenación de los dobles enlaces, de esta manera se genera el isopreno, posteriormente ocurrirán la primera hidrogenación (1 HYD) de un doble enlace generando 3 isómeros posibles 3-metil, 1-buteno (3M1B), 1-metil,1-buteno (1M1B) y 2-metil, 2-buteno (2M2B) y finalmente una segunda hidrogenación (2 HYD) para generar 2-metil, butano (2MB).
- La hidrogenación: sin la remoción del azufre, sucede la hidrogenación de los dobles enlaces de la molécula de 3MT generando así el 3-metil tetrahidrotiofeno (3MTHT)

y posteriormente el azufre toma un hidrogeno y el carbono también generando 3 metil butano 1-tiol (3MB1T).

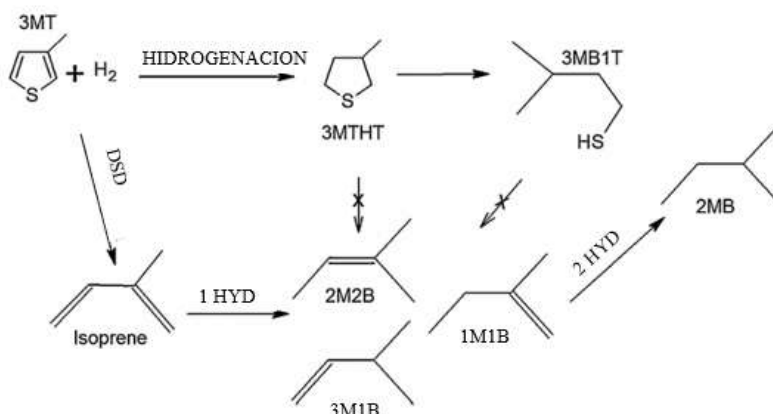


Figura 7. Reacción de HDS del 3-metil tiofeno [adaptado de 23]

Por otra parte, se ha encontrado que los sulfuros de metales de transición son especialmente útiles como catalizadores en la reacción de HDS [24].

1.9. SULFUROS DE METALES DE TRANSICION (SMT)

Debido a que la alúmina como soporte no contribuye a incrementar las propiedades catalíticas del sistema [25], se ha estudiado la actividad de los sulfuros de metales de transición (SMT) no soportados en la reacción de HDS [20], como una función de la posición del metal en la tabla periódica. Para ello utilizaron una molécula de dibenzotiofeno a una temperatura de 673 K y altas presiones, obteniendo una curva tipo volcán como se observa en la figura 8.

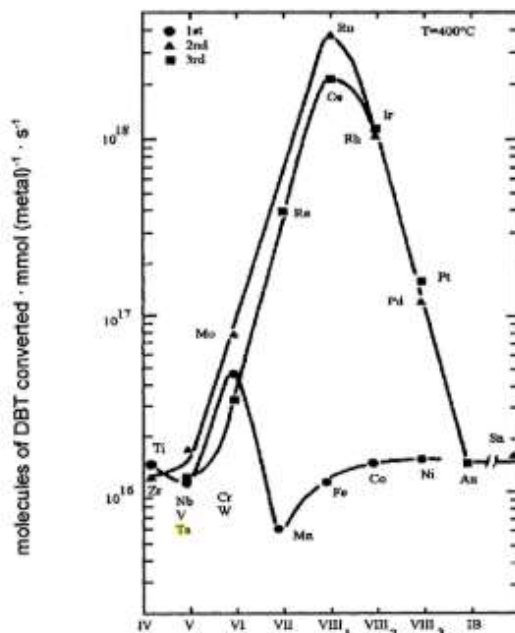


Figura 8. Variación de la actividad catalítica de la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición [20].

Los SMT más activos son los que tienen carácter 4d y 5d, con un máximo para los de la familia VIII B. Mientras que los de carácter 3d fueron los menos activos.

El mecanismo de reacción de los sulfuros de metales de transición se muestra en la figura 9 donde se observa que la HDS se lleva a cabo en las vacancias de azufre del MoS_2 en este caso. Como se observa en el mecanismo, primeramente, el hidrogeno reacciona en los azufrada de la superficie el catalizador (en este caso MoS_2) para generar un sitio activo en donde el azufre de la molécula azufrada (dibenzotiofeno) puede reaccionar para eliminar el azufre.

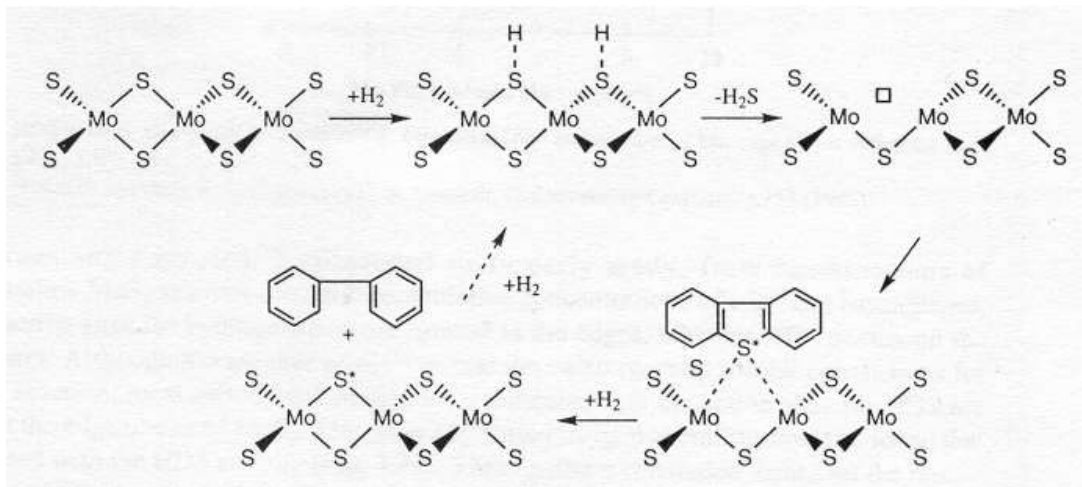


Figura 9. Mecanismo de reacción de HDS de DBT en Vacancias de S en MoS_2 .

1.9.1.1. DISULFURO DE TUNGSTENO WS_2

El disulfuro de tungsteno WS_2 pertenece a un grupo de materiales que cristalizan en forma de láminas apiladas en la dirección (001) al igual que el MoS_2 , cada una de estas laminas se encuentra compuesta por una capa de átomos de tungsteno y dos capas de átomos de azufre (intercalándose tipo sándwich), con enlaces covalentes entre ellos como se observa en la figura 10, mientras que entre cada lamina existen interacciones o enlaces tipo Van Der Waals [26].

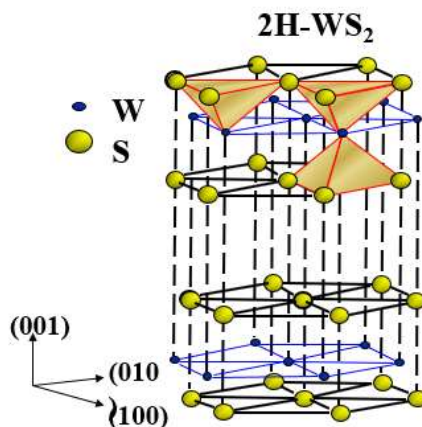


Figura 10. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W.

En general estas laminas presentan un átomo de tungsteno rodeado por una coordinación prismática trigonal de seis átomos de azufre. El apilamiento de las capas de azufre es hexagonal y los defectos en su estructura son comunes.

La estructura cristalina de WS_2 presenta un patrón de difracción de rayos X bien definido que se muestra en la figura 11 y como se mencionó antes el WS_2 se encuentra en la naturaleza en forma de láminas hexagonales con los siguientes parámetros de red $a=0.315\text{nm}$ y $c=1.236\text{nm}$.

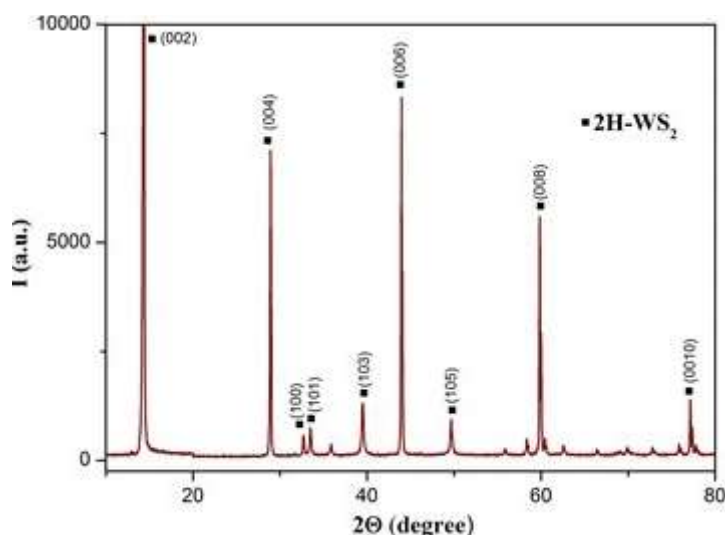


Figura 11. Patrón de Difracción del 2H- WS_2 [27].

1.9.1.2. WS_2 EN LA HIDRODESULFURACION

Las estructuras cristalinas de WS_2 presentan una actividad catalítica baja en la reacción de hidrodesulfuración en comparación de las estructuras pobremente cristalinas del mismo WS_2 . Lo anterior se debe a que en la estructura cristalina no existen defectos en cuanto a las vacancias de azufre en la superficie de los catalizadores. Se ha reportado que no hay una correlación directa entre el área superficial BET y la actividad catalítica del WS_2 , debido a que la reacción de hidrodesulfuración se lleva a cabo en los bordes y no en los planos basales, es por ello que la actividad catalítica se puede relacionar con los sitios activos que se encuentran en los defectos del material [28].

De esta forma, la baja cristalinidad del WS_2 , pueden presentar un mayor número de vacancias de azufre debido a las distorsiones, deslizamiento de las capas y defectos en la red pobremente cristalina [29].

1.9.1.3. METODOS DE SINTESIS DE WS_2

Existen diversos métodos de preparación de catalizadores de SMT específicamente de WS_2 :

- Método de comaceración (CM) [30].
- Método de precipitación homogénea de sulfuros, en este método se obtienen

sulfuros no soportados, puros y mixtos con mayor superficie expuesta y mayor uniformidad que en el primer método [31].

- Método de sulfuración de catalizadores no soportados y soportados a 400°C por 4 horas en una atmósfera de H_2S/H_2 . [32].
- Método de precipitación de sulfuros amorfos a baja temperatura. En este método se obtienen estructuras pobremente cristalinas tipo “rag” [33].
- Método de descomposición de tiosal impregnada. [una sal catiónica de tiotungstato de amonio es impregnada y sulfhidrada por 4 horas a 400 °C [34].
- Método de síntesis rápida por estado sólido [35].
- Método de preparación in-situ a partir de tiometalatos de tetraalquilamonio [36].

1.10. MODELO “ARISTA-BORDE” PROPUESTO POR DAAGE Y CHIANELLI

Existen varios modelos que nos permiten explicar cómo los compuestos organoazufrados se adsorben y reaccionan en la superficie de los SMT. Daage y Chianelli propusieron un modelo sencillo para la adsorción de DBT en el MoS_2 , el modelo se denomina arista-borde, el catalizador se propone como una pila de n capas de diámetro d (figura 12) y proponen que existen 2 tipos de sitio.

- “Sitios arista”: situados en las capas exteriores, adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccionante como se muestra en la figura 12, en estos sitios puede ocurrir la hidrogenación y la DSD.
- “Sitios bordé”: situados en las capas interiores, los cuales no tienen superficies de planos basales expuestos. En estos sitios solo ocurre la desulfuración directa. Los planos basales son inertes debido a la saturación de S en la superficie.

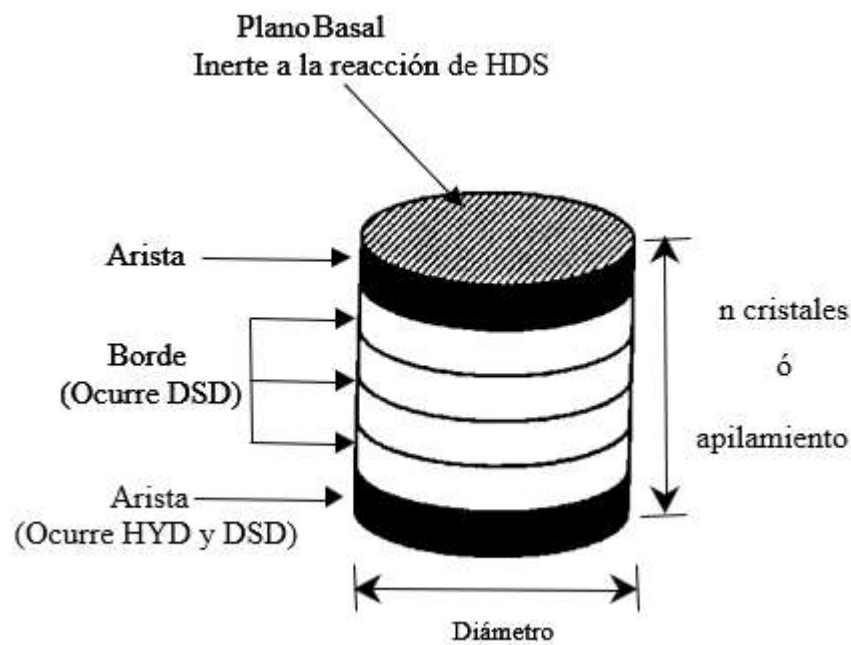


Figura 12. Modelo “arista-borde” propuesto por Daage y Chianelli [adaptado de 37].

En este estudio proponen que el porcentaje de sitios activos no depende del diámetro del cristal sino del apilamiento de los cristales, por tal motivo este modelo se relaciona con la selectividad y actividad, por lo que un parámetro importante a considerar es el apilamiento de las capas de WS₂ en la dirección (001) [37].

1.11. EXFOLIACION Y RUPTURA

La actividad catalítica de las estructuras cristalina de sulfuro de tungsteno se puede aumentar si se disminuye la cristalinidad de estas, para ello se pueden utilizar dos métodos para disminuirla, por exfoliación de capas y/ o por la ruptura normal al plano de las estructuras laminares (figura 13).

- La exfoliación consiste en dispersar las capas laminares para que se encuentren en un apilamiento casi o completamente nulo.
- La ruptura normal al plano consiste en incrementar el número de planos borde a partir de dividir la estructura.

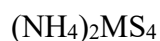


Figura 13. Modelo de ruptura (izquierda) y de exfoliación (derecha) [adaptado de 37]

Según el modelo “arista-borde” la exfoliación no incrementara los sitios activos pues solo aumentan los planos basales y no necesariamente los defectos, en el caso de la ruptura, los bordes y los defectos en los cristales de WS₂ aumentaran por tanto esto puede mejorar la actividad catalítica [38]. Otro método para generar estructuras de baja cristalinidad y con gran cantidad de sitios activos para llevar a cabo las reacciones catalíticas, es la preparación de catalizadores a partir de precursores organometálicos previamente sintetizados, ya que al descomponerse el precursor, se generan catalizadores de SMT con menor cristalinidad y más activos.

1.12. SINTESIS DE WS₂ POR EL METODO DE DESCOMPOSICION TERMICA DE TIOSALES

Las tiosales normalmente son materiales cristalinos que presentan un patrón de difracción con picos relativamente intensos, presentan baja área superficial, bajo punto de fusión y son inestables en el ambiente. La fórmula general de las tiosales es la siguiente:



Donde M puede ser tungsteno o molibdeno, y se denominan como tiotungstato de amonio (TTA) o tiomolibdato de amonio (TMA) respectivamente. Estos materiales pueden generar materiales catalíticos de SMT más o menos activos dependiendo del método de descomposición, también el área superficial de estos materiales puede aumentar considerablemente debido al método que se use para la preparación, esto se debe a que en el

transcurso de la descomposición ocurre un desprendimiento vigoroso de productos volátiles (NH_3 y H_2S), este método se lleva a cabo por medio de la descomposición térmica de las tiosales de molibdato hasta $450\text{ }^\circ\text{C}$ en un horno tubular y con una corriente de gas reductor (H_2 o $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 20% en volumen), obteniéndose disulfuro de molibdeno pobremente cristalino. En la figura 14 se muestra el patrón de difracción de rayos X, y se observa que todos los picos excepto el 002 se encuentran ensanchados y menos intensos [39].

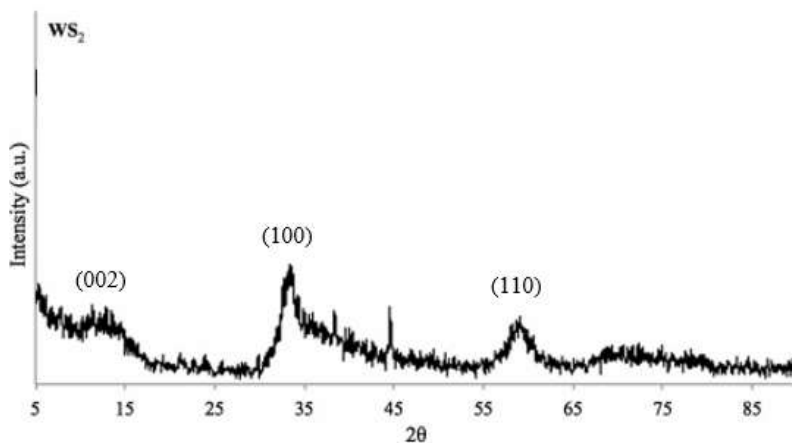
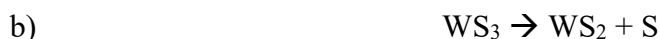


Figura 14. Patrón de Difracción del WS₂ pobremente cristalino [adaptado de 27]

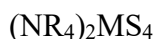
Siguiendo este método, otros autores han reportado la obtención de MoS_2 y WS_2 a partir de diferentes tiosales, obteniendo áreas superficiales relativamente altas [40, 41, 42]. Sin embargo, no han llegado a obtener áreas considerablemente altas como las que se obtienen por descomposición *in situ* de tiosales precursoras.

En [43] se proponen las reacciones “a” y “b” para la descomposición térmica del tiotungstato de amonio de acuerdo a un análisis termogravimétrico, donde la reacción “a” ocurre de $170\text{ }^\circ\text{C}$ a $280\text{ }^\circ\text{C}$ y “b” de $330\text{ }^\circ\text{C}$ a $470\text{ }^\circ\text{C}$



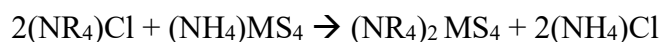
Wang sintetizo MoS_2 a partir de TMA con ácido sulfúrico diluido [44], también se ha reportado que catalizadores de MoS_2 y WS_2 pueden ser obtenidos *in situ* a partir de diferentes tiosales, las cuales se han sometido a altas presiones mecánicas. (la reacción *in situ* se lleva a cabo por medio de colocar la tiosal junto al reactivo en el reactor, el cual es cargado a 450 psi de H_2 a $350\text{ }^\circ\text{C}$) [45,46].

Así mismo, se han realizado trabajos de investigación de catalizadores de MoS_2 y WS_2 preparados *in situ* a partir de diferentes tiosales de Mo y W, intercambiando el NH_4 de las tiosales por aminas cuaternarias con sustituyentes R, la formula general de estas tiosales es:



Donde R= Hidrogeno, Metilo, Butilo, etc. y M= Mo o W.

Estos son sintetizados y caracterizados en el laboratorio a partir de TMA y TTA en solución acuosa. [47] En la síntesis se utilizan sales de aminas cuaternarias en solución acuosa, las cuales reaccionan con TMA o TTA por intercambio iónico como se muestra a continuación:



Así mismo se reporta que se generan catalizadores con alta área superficial y resultando en estructuras de WS_2 nanoestructuradas por el fenómeno de exfoliación y ruptura que causan los grupos cuaternarios.

Tiosales similares a las anteriores han sido reportadas por algunos investigadores, los cuales usaron estos compuestos como modelos biológicos [47, 48, 49, 50]. Estas sales se denominan complejos de Müller o líquidos iónicos [51, 52].

1.13. DESULFURACION EXTRACTIVA (EDS)

La desulfuración extractiva (EDS, por sus siglas en inglés) consiste en una vertiente a la HDS donde se utiliza una temperatura menor, no se utiliza hidrogeno y presiones menores. Esta consiste en separar las fracciones con S por medio de la diferencia de solubilidad. [53]

1.14. LIQUIDOS IONICOS

Los líquidos iónicos son fluidos constituidos por iones, son consideradas sales a una temperatura por debajo del punto de ebullición del agua y son hidrolíticamente estables. Estos compuestos tienen una estructura conformada por un catión orgánico y un anión inorgánico (poliatómico o no), existe un gran número de estos compuestos debido a las combinaciones posibles, por lo que es relativamente sencillo sintetizar nuevos compuestos de este tipo, sin embargo, la dificultad se encuentra en hallar la aplicación a estos. [54,55]

Un líquido iónico se encuentra formado por iones muy asimétricos y voluminosos, es por ello que las fuerzas iónicas atractivas son débiles.

Por lo general se encuentran compuestos por un catión orgánico, con un heteroátomo (P, N o B) el cual se asocia a un anión inorgánico para compensar la carga.

Entre las propiedades de estos se encuentra que poseen un bajo punto de fusión, presión de vapor muy baja, alta estabilidad térmica, alto calor específico, elevada estabilidad química, pH variable, buenas propiedades electroquímicas y elevada densidad [56].

Estos normalmente se utilizan como disolventes debido a sus propiedades de baja inflamabilidad, baja volatilidad, estabilidad térmica y alta conductividad iónica. Por lo que se utilizan como disolventes, sustituyendo a los orgánicos convencionales en reacciones bifásicas y procesos de separación [57].

Algunos procesos industriales que involucran líquidos iónicos son:

- Difasol: en la dimerización de alquenos como disolvente de un catalizador de níquel.
- BASIL (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids): proceso para la formación de alcoxifenilfosfinas.
- Recientemente se ha reportado que los líquidos iónicos como el [3-mebupy]N(CN)₂, [4-mebupy]N(CN)₂, N-ethyl-N-methylimidazolium diethylphosphate, N-butyl-N-methylimidazolium dibutylphosphate, entre otros tienen aplicación en las reacciones de desulfuración por extracción EDS del DBT como agentes extrayentes [58].

Otro ejemplo de líquidos iónicos son los compuestos de tetraalquilamonio utilizados por Alonso et al [20].

1.14.1. SALES DE TETRAALQUILFOSFONIO

Las sales de tetraalquilfosfonio son líquidos iónicos que poseen variadas estructuras físicas, propiedades ópticas no lineales, alta viscosidad y a diferencia de los compuestos de tetraalquilamonio son térmicamente más estables. Estos compuestos han sido ampliamente utilizados en tribología, electroquímica y reacciones de transferencia y extracción [59, 60].

1.14.2. ESTE TRABAJO

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nuevos compuestos que se pueden denominar como líquidos iónicos, a partir de una reacción de intercambio iónico con sales de tetraalquilfosfonio y tiotungstato de amonio como se muestra en la ecuación 2. En este caso en particular los llamamos precursores catalíticos órgano metálicos.



Generando tiotungstatos de tetraalquilfosfonio. Esta síntesis se asemeja a la del método de tiosales de tetraalquilamonio [43].

En base a los resultados de propiedades físicas, estructurales y de actividad catalítica del trabajo de síntesis de catalizadores de WS₂ utilizando tiosales de tetraalquilamonio [20] se busca evaluar si los nuevos compuestos tiotungstatos de tetraalquilfosfonio al utilizarlos como precursores catalíticos generan catalizadores de WS₂ con propiedades físicas, estructurales y de actividad catalítica similares.

2. HIPOTESIS

- El intercambiar iónicamente en medio acuoso el grupo amonio en el TTA por grupos tetraalquilfosfonio dará lugar a nuevas estructuras de líquidos iónicos que pueden ser utilizadas como precursores catalíticos.
- El utilizar el método de descomposición térmica de tiosales con líquidos iónicos tiotungstos de tetraalquilfosfonio, dará lugar a la obtención de catalizadores másicos de WS₂ con propiedades físicas, estructurales y catalíticas similares a los sintetizados a partir de tiotungstos de tetraalquilamonio.
- Los nuevos catalizadores de WS₂ serán pobremente cristalinos y tendrán un alto grado de ruptura y exfoliación, esto es debido a los grupos tetraalquilfosfonio que se eliminarán del precursor, por lo que el catalizador de WS₂ obtenido tenderán hacia la ruta de desulfuración directa en la reacción de HDS.

3. OBJETIVOS

GENERAL

Este proyecto tiene como finalidad sintetizar nuevos compuestos tiotungstos de tetraalquilfosfonio y evaluarlos como precursores catalíticos para la reacción de hidrodesulfuración del 3-metil-tiofeno.

ESPECIFICOS

- Caracterizar y confirmar las estructuras de los compuestos tiotungstos de tetraalquilfosfonio.
- Caracterizar los materiales catalíticos mediante difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM), Microscopia electrónica de transmisión (TEM), Área superficial BET.
- Determinar la actividad catalítica a diferentes temperaturas (280 °C, 300 °C y 320 °C) para la reacción de hidrodesulfuración del 3 metil tiofeno.

4. MARCO TEORICO

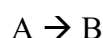
4.1. CINETICA QUIMICA

La cinética química es el estudio dinámico de las reacciones químicas, en dicho estudio se toma en cuenta el mecanismo de reacción a nivel molecular de tales transformaciones [61].

4.1.1. VELOCIDAD DE REACCION

La velocidad de reacción es la rapidez con la cual se produce una reacción química. Esta se mide durante la transformación y es la variación de concentración de uno de los reactivos que aparece o desaparece respecto al tiempo.

Para una reacción:



La ley de velocidad de formación es la siguiente:

$$v_r = - \frac{dc_A}{dt}$$

Donde v_r es la velocidad de reacción, $(-dc_A)$ la disminución de la concentración del reactivo A en un tiempo dt .

La velocidad de aparición del producto es igual a la velocidad de desaparición del reactivo. De este modo, la ley de la velocidad se puede escribir de la siguiente forma:

$$v_r = - \frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt}$$

Por otra parte, el orden de reacción se define como el orden de magnitud en que las partículas colisionan para producir un producto. El orden de reacción global es la suma de los órdenes de reacción de cada especie. De esta forma la velocidad de reacción se puede expresar en función del producto de la concentración de cada especie elevada a su respectivo orden de reacción.

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

Donde k es la constante cinética y tiene unidades que dependen del orden de reacción de las especies presentes.

La velocidad de reacción se puede ver afectada por la temperatura, la presión, la concentración y la presencia de un catalizador [61].

4.1.2. BALANCE DE MATERIA

El balance de materia es un método utilizado en la ingeniería química que se basa en la ley de conservación de la materia, que establece que la masa de un sistema cerrado siempre permanece constante, que la masa que entra en un sistema debe salir o acumularse dentro de él y que si en este sistema tenemos una reacción tendremos un factor de producción [61]. De forma que la ecuación de balance de materia para un sistema en general se muestra en la siguiente ecuación.

$$\text{entradas} + \text{producción} = \text{salidas} + \text{acumulación}$$

4.2. TECNICAS DE CARACTERIZACION

4.2.1.1. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS)

La espectroscopia ultravioleta visible (UV/Vis) es una técnica espectroscópica de fotones y es una espectrometría. Utiliza radiación electromagnética de las regiones visible y ultravioleta del espectro electromagnético, dichas regiones de longitud de onda están comprendidas entre los 100 y 800 nm (Figura 15).

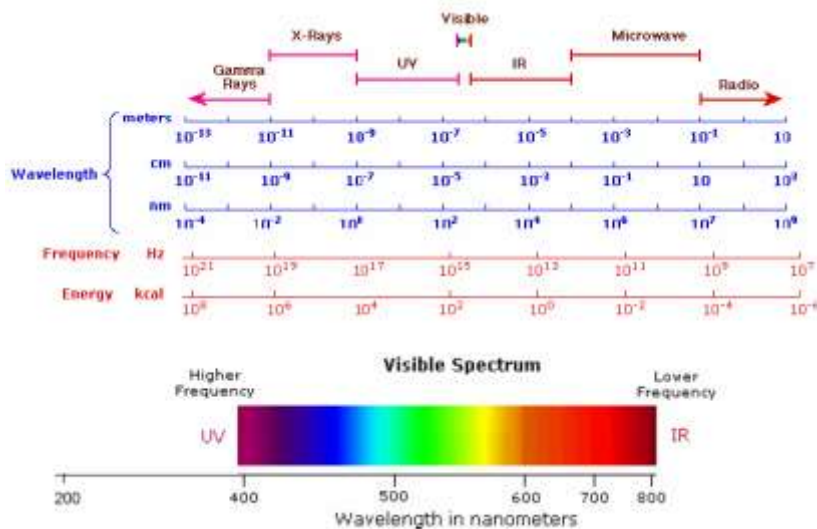


Figura 15. Espectro electromagnético y región ultravioleta visible [adaptado de 62].

La radiación que absorben las moléculas en esta región del espectro electromagnético provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas y permiten identificar algunos grupos funcionales (en el caso de las moléculas con parte orgánica) y determinar el contenido de alguna sustancia. Así mismo, al saber la longitud de onda en la que las transiciones electrónicas absorben es posible saber en qué longitud de onda emiten, con lo cual se puede conocer el color de la molécula (mientras se encuentre en el visible, en otro caso será incolora). [62]

Las transiciones electrónicas se dan entre orbitales llenos de la capa de valencia (HOMO) y los orbitales vacíos de menor energía (LUMO). Existen cinco tipos de transiciones electrónicas características dentro de los orbitales moleculares de los compuestos; las sigmas enlazantes σ a sigma de anti-enlace σ^* , las sigmas enlazantes σ a pi de anti-enlace π^* , las de

no enlace n a sigma de anti-enlace σ^* , las no enlazantes n a pi de anti-enlace π^* y las de pi enlazante π a pi de anti-enlace π^* . Cada una de estas transiciones presenta un rango de longitud de onda característico en las que suceden como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Rangos de longitudes de onda en las que ocurren las transiciones electrónicas.

Transición electrónica	Rango de longitud de onda
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	100-150 nm
$\sigma \rightarrow \pi^*$	150-200 nm
$\pi \rightarrow \pi^*$	200-250 nm
$n \rightarrow \sigma^*$	250- nm
$n \rightarrow \pi^*$	250-nm

En otras palabras, ocurren a distintos niveles de energía como se muestra en la figura 16 [63].

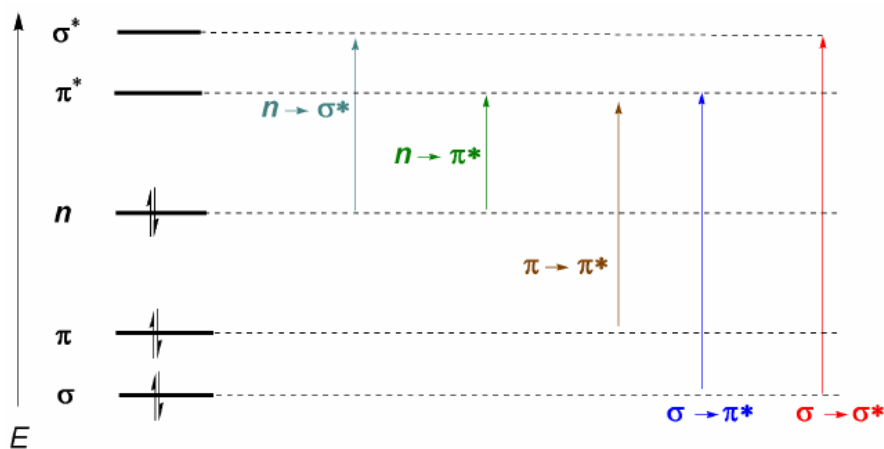


Figura 16. Transiciones electrónicas. [adaptado de 63]

Debido a que se conoce el tipo de transición electrónica que ocurre a cierto nivel energético es posible determinar con el espectro UV-Vis cuales son los posibles grupos funcionales presentes en una molécula. Algunos ejemplos de grupos funcionales presentes en distintas transiciones electrónicas se muestran en la figura 17.

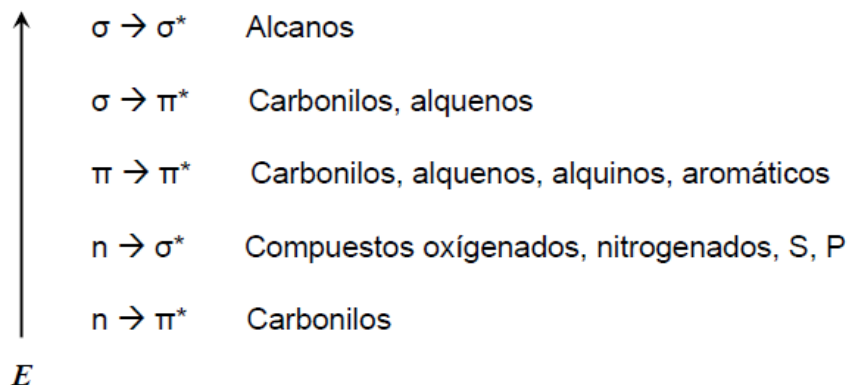


Figura 17. Algunos grupos funcionales en los tipos de transiciones electrónicas [adaptado de 64].

En el caso de los metales de transición, estos se pueden encontrar como complejos de coordinación, los cuales tienen bastantes electrones para interactuar con fotones, lo que da lugar a posibles transiciones electrónicas. Estas transiciones involucran al metal en su forma iónica y a los ligandos unidos a este. Una transición común son las transiciones de transferencia de carga que se dan cuando el ligando transfiere un electrón de un orbital sigma o pi al metal y viceversa. También existe la posibilidad de que los electrones puedan cambiar de un nivel a otro en el metal ionizado, estas son transiciones del tipo $d \rightarrow d$, $n \rightarrow \pi^*$, cabe mencionar que estas últimas son ineficientes capturando fotones. En comparación las transiciones entre ligandos y metal se dan de una forma más eficiente que las anteriores, lo que determina el color de ciertos complejos metálicos. De forma que las transiciones de ligando y metal serán las que se podrán detectar en el espectro UV-Vis [64].

4.2.1.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJO (IR)

La espectroscopia infrarroja es el estudio de la interacción de la luz infrarroja con la materia. La luz infrarroja comprende el rango de longitud de onda de 800 a 1000000 nm en el espectro electromagnético de la luz o bien de 250 cm^{-1} a 10000 cm^{-1} y se divide en infrarrojo próximo, medio y lejano como se muestra en la figura 18.

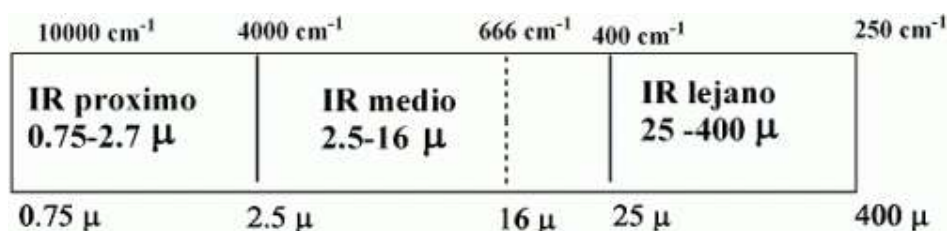


Figura 18. Rango de infrarrojo próximo, medio y lejano. [adaptado de 65]

La medida fundamental que se obtiene en espectroscopia infrarroja es un espectro infrarrojo, el cual es la medida gráfica de la intensidad de la luz contra la longitud de onda. El instrumento que sirve para obtener este espectro se le conoce como espectrofotómetro infrarrojo. El espectrofotómetro infrarrojo más utilizado es el espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés).

Esta espectroscopia es sensible a la presencia de grupos funcionales en una muestra. Un grupo funcional es un fragmento de la estructura de una molécula con determinadas disposiciones espaciales y elementos. Los grupos funcionales mantienen sus propiedades químicas entre una molécula y otra. De forma que, si se sabe la posición de la banda en el número de onda de un grupo funcional, se podrá utilizar esta información para identificarlo en diferentes moléculas en las que se encuentre presente.

La luz tiene la particularidad de tener un comportamiento dual partícula-onda. En este caso consideraremos a la luz una onda. Los rayos de luz están compuestos por ondas electromagnéticas, es decir, una parte conformada por ondas eléctricas y otra por ondas magnéticas y oscilan de forma perpendicular entre ellas. La parte eléctrica de la luz llamada vector eléctrico interactúa con las moléculas causando absorción infrarroja. Cuando la radiación infrarroja interactúa con la materia y es absorbida, causa que los enlaces químicos en los materiales vibren.

La presencia de enlaces químicos es una condición necesaria para que la absorción infrarroja exista. Como se mencionó antes los grupos funcionales tienden a absorber la radiación infrarroja en el mismo rango de número de onda sin importar el resto de la estructura de la molécula en la que se encuentren. Esta condición permite que la estructura de una molécula desconocida pueda ser determinada con espectroscopia infrarroja. Cabe mencionar que la relación entre la posición de las bandas y la estructura química es lo que hace a la espectroscopia infrarroja una herramienta sumamente útil [65].

4.2.1.3. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico por sus siglas en inglés (TGA) es utilizado para determinar los cambios de peso en una muestra, que pueden ser resultado de transformaciones químicas o físicas en función de la temperatura o el tiempo.

Los materiales en estado líquido o sólido pueden ser examinados utilizando hasta un miligramo de muestra.

TGA es una técnica que mide y automáticamente registra cambios en el peso como función de la temperatura. Las mediciones obtenidas proveen información de la estabilidad térmica, composición y comportamiento de descomposición de la muestra. Este análisis puede llevarse a cabo en distintas condiciones de presión, composición atmosférica y diferentes rangos de temperatura que van de temperatura ambiente hasta 1500 °C [62].

4.2.1.4. ESPECTROSCOPIA RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN)

La espectroscopia resonancia magnética nuclear (RMN) provee información estructural detallada de materiales con átomos que poseen un momento magnético neto (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , entre otros) [62].

Cuando una muestra que contiene núcleos atómicos con un momento magnético diferente de cero se coloca en un campo magnético, \mathbf{H}_0 , el momento magnético del núcleo comenzará a comportarse como una peonza en movimiento libre (este comportamiento se denomina momento magnético de precesión, ver figura 19) debido al campo \mathbf{H}_0 con una frecuencia $\nu = \gamma \mathbf{H}_{\text{eff}} / 2\pi$ donde γ es el radio giro magnético (una constante característica particular del núcleo) y \mathbf{H}_{eff} que es el campo magnético efectivo que experimenta el núcleo. Este \mathbf{H}_{eff} es el resultado del campo magnético que realmente llega al núcleo, el cual es más débil que el campo externo. Lo anterior se debe a que en cualquier molécula la nube electrónica que existe alrededor de cada núcleo actuará como una corriente eléctrica que, como respuesta al campo magnético externo, generará una pequeña corriente inducida que se opone a dicho campo, a este fenómeno se le conoce como apantallamiento.

Al aplicar un pulso de una radiofrecuencia (RF) cercana a la frecuencia ν y perpendicular al campo \mathbf{H}_0 , causará que el ángulo del momento magnético cambie con respecto a \mathbf{H}_0 e inducirá una señal al detector del instrumento, la cual comenzará a decaer y se denominará señal de inducción libre de caída (FID por sus siglas en inglés) [62].

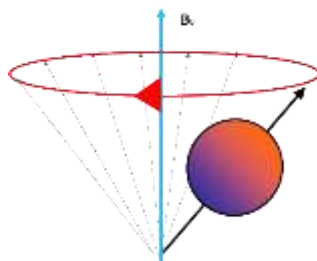


Figura 19. Momento magnético de precesión [adaptado de 66].

La FID es modulada por el momento magnético de precesión y la intensidad magnética que decae al mismo tiempo que el momento magnético se desorienta y vuelve a su posición de equilibrio. Una transformada de Fourier convierte la FID dependiente del tiempo a un espectro de frecuencia, el cual contiene información del núcleo. Debido a que H_{eff} es sensible al entorno inmediato del núcleo en la molécula, otros núcleos en diferentes posiciones del entorno resonarán a una frecuencia diferente y se obtendrá información estructural de la molécula. Es decir, el apantallamiento generará la posibilidad de entornos electrónicos diferentes, lo que generará diferentes frecuencias de resonancia. El resultado es un espectro con diferentes frecuencias que da origen a una señal única de RMN. De esta forma un espectro de RMN será una gráfica de intensidad de señal contra la frecuencia de energía electromagnética que liberan los diversos núcleos. Así al comparar una frecuencia particular de resonancia con la de un material de referencia, se observará una frecuencia de absorción de resonancia magnética nuclear diferente de resonancia, estas variaciones se definirán como desplazamientos químicos (expresado en partes por millón, ppm).

Como consecuencia el apantallamiento de los núcleos será proporcional a la intensidad de campo magnético que generen los átomos del entorno, donde la intensidad de campo magnético será inversamente proporcional a la frecuencia de resonancia. Como ejemplo los protones cerca del átomo de bromo electrón-atrayente experimentan un efecto de desapantallamiento y aparecen desplazados a la izquierda en el espectro del 1-bromo-2,2-dimetilpropano, en la figura 20.

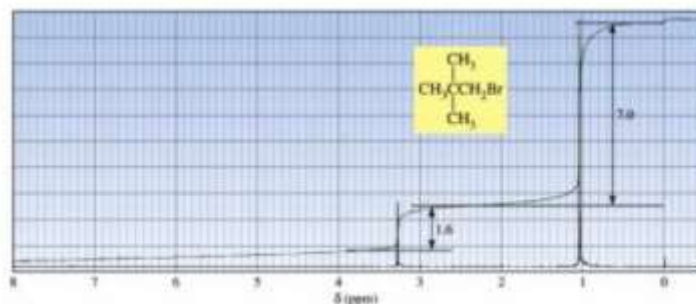


Figura 20. Espectro RMN-H del 1-bromo-2,2-dimetilpropano [adaptado de 66].

La intensidad de resonancia será proporcional al número de núcleos que cumplan con las mismas condiciones magnéticas del entorno, esto permitirá un análisis cuantitativo. En el caso de ^1H , se le denominará curva de integración a una curva sobrepuesta a las señales del espectro. La altura del escalón que se forme permitirá calcular el número de átomos de hidrogeno que dan origen a cada señal. De esta forma en la figura 20 del espectro del 1-bromo-2,2-dimetilpropano se puede observar la presencia de dos señales de distinta

intensidad por lo que se mide una altura para cada escalón 7.0 cm y 1.6 cm. Para calcular el número de átomos se procede del siguiente modo:

1. Se suman las dos integraciones y se divide por el número total de hidrógenos de la estructura:

$$7.0 \text{ cm} + 1.6 \text{ cm} = 8.6 \text{ cm}$$

$$\text{n}^\circ \text{ de hidrógenos del 1-bromo-2,2-dimetilpropano} = 11 \text{ H}$$

por tanto:

$$8.6 \text{ cm} / 11 \text{ H} = 1.28 \text{ H/cm}$$

2. Para saber el número de hidrógenos de cada señal se multiplica su integración por el valor anterior

$$7.0 \text{ cm} \times 1.28 \text{ H/cm} = 9 \text{ H}$$

$$1.6 \text{ cm} \times 1.28 \text{ H/cm} = 2 \text{ H}$$

Así pues, la señal más intensa se debe a 9 protones (tres metilos de la estructura) mientras que la menos intensa se debe a tan sólo dos protones (metileno).

Las interacciones entre núcleos que no son que magnéticamente equivalentes se observan como múltiples de resonancia para cada núcleo. Esta interacción se denomina acoplamiento spin-spin y genera multipletes debido al desdoblamiento de señales. El denominado desdoblamiento de espín se origina cuando los espines magnéticos de dos tipos diferentes de protones interaccionan. El desdoblamiento de espín-espín se explica teniendo en cuenta todos los posibles espines individuales de los protones y es una propiedad recíproca, es decir, si un protón desdobra a otro, el segundo protón debe desdoblar al primero, lo cual genera señales en los extremos del primer pico (multipletes). La multiplicidad o número de picos de una señal, viene dada por la regla N+1, donde N es el número de protones equivalentes que desdoblan una señal y las áreas relativas vienen dadas por el triángulo de pascal [67].

Tabla 6. Multiplicidad de una señal según el número de picos.[adaptada de 67]

N. protones equivalentes	Número de picos (multiplicidad)	Relaciones de área (triángulo de Pascal)
0	1 (singulete)	1
1	2 (doblete)	1 1
2	3 (triplete)	1 2 1
3	4 (cuadruplete)	1 3 3 1
4	5 (quintuplete)	1 4 6 4 1
5	6 (sextuplete)	1 5 10 10 5 1

El número de resonancias y la magnitud de la separación de estas (en Hz) provee información de la estructura molecular y las relaciones espaciales de la molécula. En la figura 21 se muestra el esquema de un espectrofotómetro RMN.

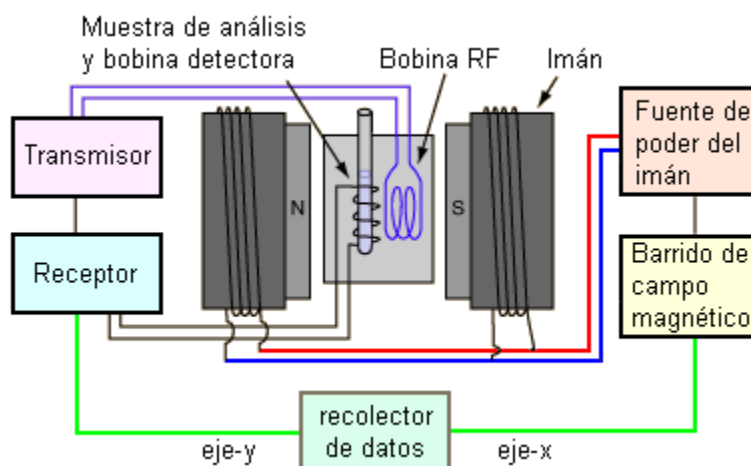


Figura 21. Esquema de un espectrofotómetro RMN [adaptado de 67].

En general los pasos para interpretar un espectro de RMN se citan a continuación:

- 1) A partir de la fórmula molecular:
 - a. Calcular el número de insaturaciones que posee el compuesto cuya estructura se quiere elucidar. Este número de insaturaciones puede indicar la presencia de anillos, dobles o triples enlaces. El número de insaturaciones se calcula según la siguiente expresión:

$$g = N^{\circ} \text{ átomos de C} + 1 - 2 \text{ n}^{\circ} \text{ átomos H} + \text{n}^{\circ} \text{ átomos halógeno} - \text{n}^{\circ} \text{ átomos N}$$
 - b. Relacionar las áreas de integración de los picos con el número de totales de protones de la estructura para obtener el número de protones que representa cada pico individual.
- 2) La presencia de un singulete ancho en el espectro podría deberse a protones de NH o -OH. Si el singulete ancho se encuentra más allá de 10 ppm es probable que se trate de un -OH de ácido.
- 3) Las señales entre 10 y 9 δ son indicativas de la presencia de un aldehído.
- 4) Las señales que aparecen entre 8 y 7 δ indican la presencia de un anillo aromático.
- 5) Las señales entre 6 y 5 δ indican la presencia de protones olefinicos. Mediante el valor de la constante de acoplamiento se puede deducir si la olefina es cis o trans.
- 6) Las señales entre 4 y 3 δ indican que hay protones en un carbono unido a un grupo electronegativo como es el oxígeno o un halógeno.
- 7) La presencia de una señal alrededor de 2.5 δ se debe al protón de un alquino terminal.

Por otra parte, la resonancia magnética nuclear de ^{13}C es complementaria a la de ^1H . Esta es menos sensible que la de protón debido a la abundancia isotópica, no existen desdoblamientos y los desplazamientos son 15-20 mayores que los del hidrogeno, sin embargo, esta técnica determina el entorno magnético de los átomos de carbono.

Se anexan tablas de desplazamientos químicos en RMN de ^1H y ^{13}C de diferentes tipos de compuestos orgánicos [62].

Tabla 7. Desplazamientos químicos en RMN-1H de diferentes tipos de compuestos orgánicos [adaptado de 67].

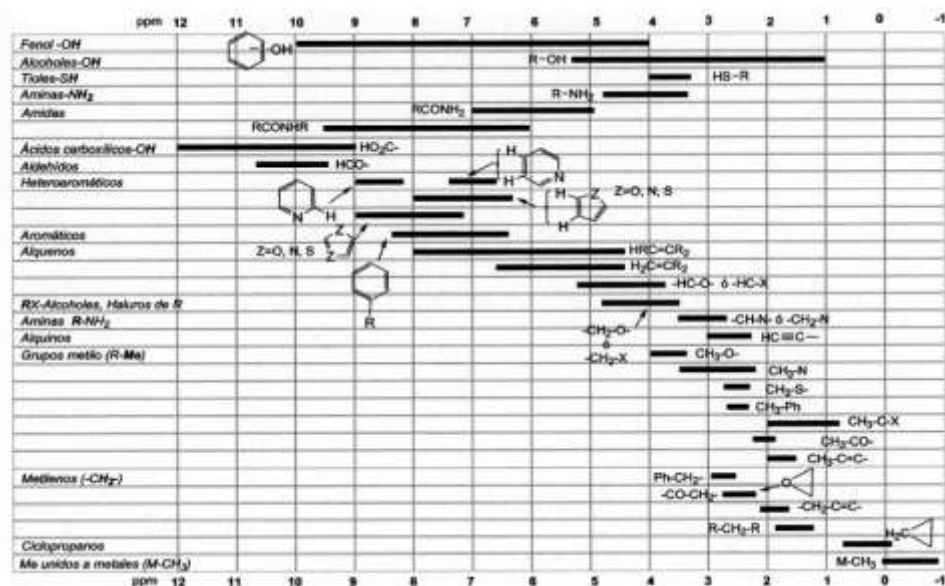
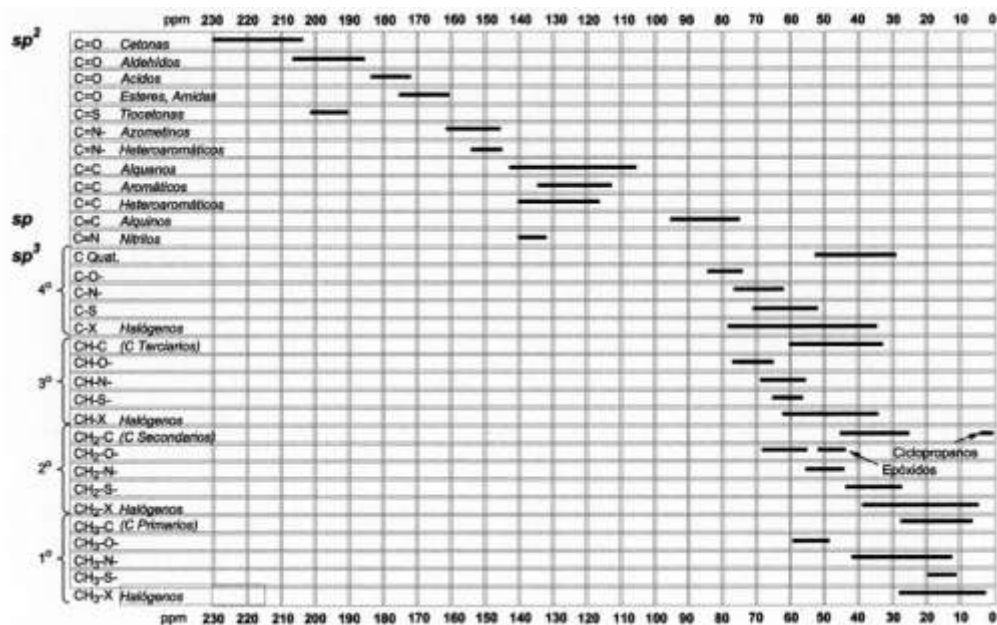


Tabla 8. Desplazamientos químicos en RMN-13C de diferentes tipos de compuestos orgánicos [adaptado de 67].



4.2.1.5. MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión es un instrumento que permite observar objetos o partículas con una resolución de hasta .001 nm esto depende de la cantidad de energía que se le suministre y de la potencia que tenga el instrumento. El TEM puede alcanzar esta resolución debido a que en lugar de usar luz visible como su predecesor (el microscopio óptico) este usa electrones, los cuales tienen una longitud de onda menor que la de la luz visible.

El TEM (figura 22) consta de un cañón de electrones, unos lentes electromagnéticos una platina para muestra, una pantalla fluorescente que recibe los electrones y así mismo un sistema que controla la intensidad de las lentes.

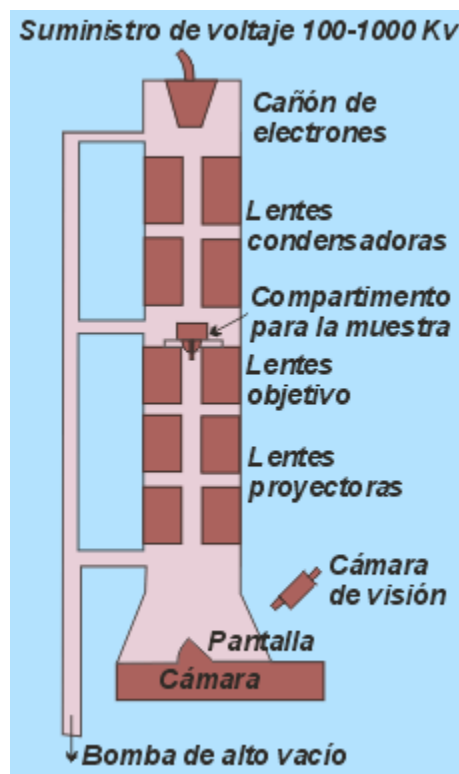


Figura 22. TEM y sus partes.[adaptado de 68]

La preparación de muestra en la técnica de caracterización TEM es un factor determinante en la obtención de alta calidad en las imágenes. Es por ello que estas tienen que ser delgadas, este último término se refiere a que sean transparentes para los electrones, es decir la muestra tiene que ser lo suficientemente delgada para transmitir suficientes electrones con la intensidad suficiente para que caigan en la película fluorescente. Normalmente el límite de grosor se encuentra en 100 nm.

Para colocar las muestras existen diversos tipos de rejilla. En el caso de la preparación de polvos se utilizan las rejillas con malla y para películas delgadas se utilizan las rejillas con ranura (Figura 23).



Figura 23. Esquemas de rejillas para preparación de polvos (izquierda) y de películas (derecha) [adaptado de 68].

En el caso de la preparación de muestras, cuando estas son polvos tales como nanotubos de carbono, cerámicas, catalizadores, nanopartículas, etc. Es necesario suspender estas muestras de tal forma que se depositen en la película de carbono de la rejilla de malla sin que se deposite un gran cumulo que dificulte que los electrones atraviesen la muestra [68].

4.2.1.6. MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz. Los electrones son los que recrean la imagen al rebotar o penetrar la muestra según el tipo de electrón que sean, electrones retro dispersados y electrones secundarios. Los electrones secundarios son el resultado del contacto de los electrones del haz de electrones (primarios) con el espécimen. Los electrones primarios brindan energía a los electrones de los átomos del espécimen sólido, los electrones excitados pueden subir de nivel y brincar a capas exteriores de los átomos. Si éste salto entre capas los lleva a la capa de conducción, los electrones escapan de la fuerza que ejercía la carga positiva del átomo sobre ellos (electronegatividad o carga nuclear efectiva) y salen del espécimen. Pero el manejar un haz de electrones no es tan fácil como se menciona anteriormente, para ello se requiere un equipo especial como lo son los componentes del SEM; lentes electromagnéticas, ánodo, fuente de electrones, cámara de vacío, detector de electrones secundarios y un lugar donde depositar la muestra.

El uso del SEM puede ser tan especializado como se necesite agregando aditamentos. Sin embargo, los componentes esenciales del SEM son los anteriormente mencionados. Primero se deposita la muestra en un porta muestras que se ajusta según el tamaño de esta, después se sella el SEM y se enciende la cámara de vacío, esta se utiliza por la dificultad para trabajar con electrones, es por ello que se debe tener un área de trabajo bien controlada para que el haz de electrones no se difracte antes de llegar a la muestra. El cañón de electrones se presenta en forma de columna de metal, dentro del cañón encontramos las lentes electromagnéticas, el ánodo y la fuente de electrones. Las lentes electromagnéticas constan de un embobinado, que, al pasar corriente eléctrica a través de este, se generan campos magnéticos, los cuales dirigen los electrones que, anteriormente fueron acelerados en el ánodo. La fuente de electrones suele ser un filamento de Tungsteno o Hexaboruro de Lantano (Siendo el filamento de Tungsteno es el más utilizado), Este se coloca en la parte superior de la columna, al inicio del cañón. El filamento se coloca en forma de V invertida de manera que el pico apunte hacia la muestra. Al pasar una corriente por el filamento, se aprovecha el efecto de punta y se genera una nube de electrones alrededor de la misma y al aplicar un voltaje lo suficientemente alto entre el ánodo y el filamento, los electrones son acelerados en dirección al ánodo y dirigidos por campos magnéticos hacia la lente. Una vez en la lente los electrones

son dirigidos por esta mediante campos magnéticos hacia la siguiente lente o a la muestra, dependiendo de su localización dentro de la columna. A lo largo de la columna el haz de electrones se genera y es dirigido, al salir del cañón el haz pasa por una apertura, la cual focaliza el haz en un punto sobre la muestra. En cuanto el haz impacta con la muestra, se generan electrones retro dispersados y secundarios. Un detector de electrones secundarios se coloca cerca de la muestra, al detectar electrones secundarios se genera una señal, la cual se amplifica si la cantidad de electrones secundarios detectados es grande. Así al escanear la muestra, se obtienen imágenes mediante digitalización de las señales observando imágenes con puntos más brillante que otros, lo que le da tres dimensiones a la imagen

El SEM es un instrumento que resulta muy útil cuando se visualizan muestras en las cuales se requiere conocer su morfología y topología. Una de las claras ventajas que ofrece este instrumento, es la capacidad de moldear una imagen en tres dimensiones lo que facilita la interpretación de las muestras.

La emisión de rayos X es la señal secundaria generada más importante del espécimen. Con ellos podemos encontrar elementos que constituyen la parte del espécimen que interactúa con el haz.

Un electrón de alta energía debe penetrar a través de la banda de conducción/valencia e interactuar con los electrones de la capa más interna. Si se transfiere más energía de la necesaria a un electrón de la capa interna, este escapa del campo de atracción que ejerce el núcleo sobre él y deja un hueco en su lugar. Este hueco provoca que el átomo se desestabilice y para regresar a un estado más estable, uno de los electrones de las capas externas baja a ocupar el lugar que se había generado. Esta transición se encuentra acompañada de la emisión de un rayo X característico de una capa interna. Cada línea de rayo X característico tiene una energía o longitud de onda específica. Los grupos de líneas que surgen de las transiciones a una capa K, L o M específica normalmente son llamadas familias. Y cada una de estas emisiones son características y diferentes para cada elemento de la tabla periódica [69].

4.2.1.7. DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X es un método que se utiliza para obtener información de la estructura, composición y el estado cristalino de los materiales. Estas muestras pueden ser polvos, sólidos o películas delgadas.

Los rayos X se producen por bombardeo de un anticátodo metálico con un haz de electrones de alto voltaje. Esto se efectúa en el interior de un tubo de vacío, y los rayos X saldrán por medio de una ventana o mica de berilio en forma de una onda bien definida. La elección del anticátodo metálico y del voltaje aplicado determinará la longitud de onda de los rayos X producidos. Los rayos X se detectarán por medio de una película, placa fotográfica o bien un contador de radiación y un amplificador electrónico que alimente un registrador.

Si un haz de radiación X monocromática es dirigida a un material cristalino, se observará la reflexión o difracción de los rayos X en distintos ángulos respecto al haz primario. Un esquema del funcionamiento se puede observar en la figura 24 [62,66].

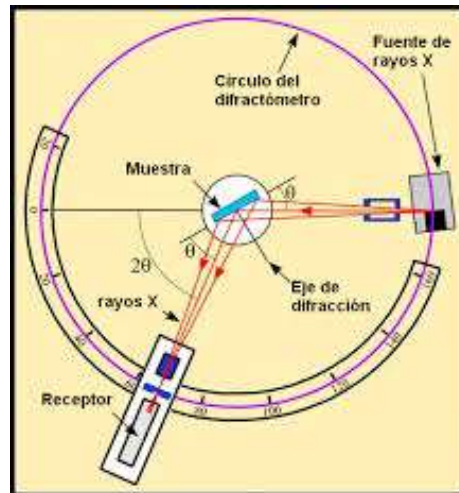


Figura 24. Esquema de funcionamiento y montaje de un difractómetro [adaptado de 66].

La relación entre la longitud del haz de rayos x (λ), el ángulo de difracción (2θ) y la distancia interplanar de la red cristalina (d), se encuentra dada por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde n representa el orden de difracción. De esta ecuación podemos calcular las distancias interplanares de los materiales cristalinos que se están estudiando. Los espacios interplanares dependen de las dimensiones de la celda unitaria mientras que las intensidades de los rayos x difractados se encuentran en función del arreglo atómico de la celda unitaria [62,66].

4.2.1.8. ANALISIS SUPERFICIAL (BET)

En el proceso de adsorción, las moléculas se adhieren a una superficie en determinados sitios los cuales pueden estar directamente encima de un átomo, en puente, en tres o cuatro centros, etc. También es necesario tomar en cuenta la región donde están ubicados dichos sitios, la cual puede ser: los bordes de un grano, un escalón, defectos superficiales, el plano de una superficie cristalina, etc. La fuerza de la adsorción de estos sitios es medida por la cantidad de energía que se desprende cuando la adsorción se produce y experimentalmente se reporta en términos de calores de adsorción. De acuerdo a estos valores, la adsorción puede clasificarse como fisisorción y quimisorción.

La fisisorción se caracteriza por ser siempre reversible y sus fuerzas moleculares son las mismas que en el caso de la condensación de un gas a líquido. En cambio, en la quimisorción se produce un enlace químico entre el adsorbato y la adsorbente teniendo un calor de adsorción mucho mayor que en la fisisorción [66].

En la fisisorción, las fuerzas de van der Waals son las fuerzas de interacción entre el fluido u el sólido. Si las fuerzas de atracción intermolecular entre el sólido y el fluido son mayores que las del propio fluido, éste se concentrará en la superficie del sólido. Cuando la adsorción se produce en poros de pequeño tamaño, la energía implicada aumenta considerablemente.

Las técnicas adsorción de gases como la técnica BET (Burnauer, Emmett, Teller) pueden dar información de área superficial, tamaño de poros y distribución de poros en materiales sólidos. Estos parámetros se utilizan para obtener información de actividad catalítica, adsortividad, permeabilidad, fiterabilidad y compresibilidad.

Para poder caracterizar por medio de la técnica BET (Burnauer, Emmett, Teller) es necesario que la muestra sea un sólido a la temperatura del nitrógeno líquido.

El principio está basado en el fenómeno de fisorción de una película monomolecular de nitrógeno gaseoso en la superficie de un sólido, donde se mide el volumen de gas adsorbido mientras que la presión se va incrementando por pequeños cambios de temperatura. La ecuación BET relaciona el volumen de gas adsorbido, la presión aplicada P y la saturación de la presión de vapor P_0 . lo anterior se grafica en una función, lo que origina una gráfica como la que se muestra en la figura 25, este tipo de graficas se denominan isotermas [62].

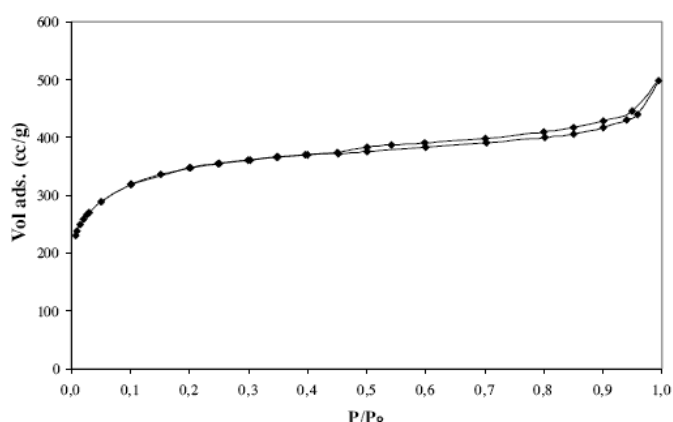


Figura 25. Volumen adsorbido en función de la presión. Adaptado de [66]

La mayoría de isotermas, pueden ser agrupadas en seis clases según la clasificación de la IUPAC (Figura 26). Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuesto originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. conocida como la clasificación BDDT. La isoterma Tipo VI se le conoce como isoterma escalonada.

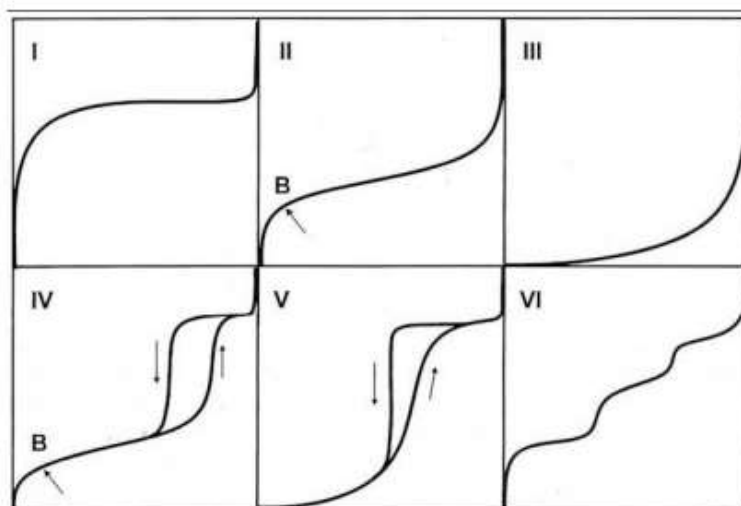


Figura 26. Tipos de Isotermas. [Adaptado de 66]

Cada una de estas isothermas nos dará a conocer distintas propiedades texturales del sólido analizado.

- Tipo I: Sólidos microporosos
- Tipo II: Sólidos no porosos o macroporosos
- Tipo III: Adsorción Débil
- Tipo IV: Sólidos Mesoporosos
- Tipo V: Sólidos Mesoporosos pero con adsorción débil
- Tipo VI: Adsorción por capas

De la pendiente y el punto de intersección del gráfico, el volumen de gas adsorbido puede ser calculado, de forma que a partir de este dato se puede conocer el área superficial por medio de saber el grosor de la película de gas adsorbida.

El desorber un gas de una superficie completamente cubierta por este mientras que la presión disminuye, genera un mapeo de la distribución de poros y el tamaño de estos en la superficie. Esto se debe a que el gas adsorbido se encuentra sujeto a los poros más pequeños con mayor fuerza. La teoría de adsorción relaciona la cantidad de gas desorbido de un poro, lo que se interpreta como el tamaño de este [62, 66].

Los poros se pueden clasificar por su tamaño como:

- Microporos: menores a 2 nm
- Mesoporos: entre 2 a 50 nm
- Macroporos: mayores a 50 nm

4.3. CROMATOGRAFIA DE GASES

La cromatografía de gases es utilizada para el análisis cuantitativo y cualitativo de mezclas complejas de gases, líquidos y algunos sólidos. Normalmente es la primera elección para la cuantificación de muestras volátiles.

Una muestra vaporizada es transportada por un gas inerte a través de una columna de una longitud considerable para que la mezcla de gases se separe. La columna puede ser empacada o capilar. Las columnas capilares son más utilizadas recientemente por su rapidez y eficiencia, generalmente están constituidas por sílica fundida. Posteriormente los componentes de la mezcla gaseosa son separados como resultado de sus presiones de vapor relativas y sus afinidades relativas a la fase líquida. Es común observar que los componentes más volátiles emergen en periodos de tiempo más cortos que aquellos con presiones de vapor más bajas. La salida de cada elemento de la mezcla es marcado y señalado por un detector y se graba en un sistema. Existen diversos tipos de detectores y se utilizan según lo que se necesite observar [62, 66].

- Detector de ionización de llama (FID, Flame Ionization Detector).
- Detector de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detector).
- Detector termoiónico (TID, ThermoIonic Detector).
- Detector de captura de electrones (ECD, Electrón-Capture Detector).
- Detector fotométrico de llama (PFD)

En la figura 27 se muestra la configuración de un cromatógrafo de gases.

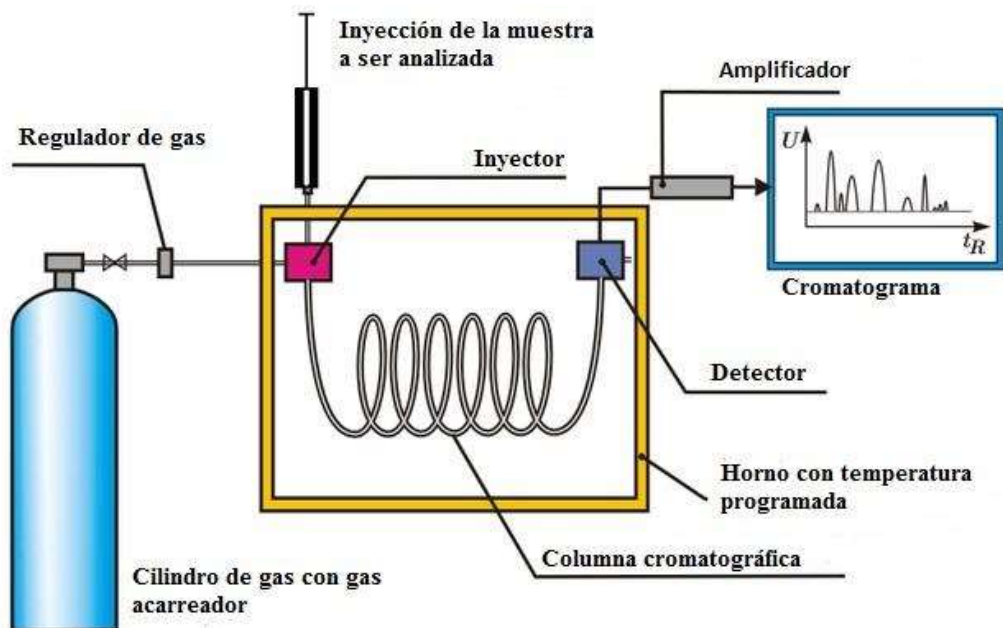


Figura 27. Esquema de la configuración de un Cromatógrafo de gases [adaptado de 67].

4.4. REACTORES QUIMICOS

En general un reactor químico es un equipo donde se realizará una reacción química. Estos reactores se encuentran diseñados para maximizar la conversión y la selectividad de alguna reacción con el menor coste posible.

El diseño de un reactor químico requiere de conocimientos de termodinámica, cinética química, transferencia de masa y energía y balance de materia y energía. En términos generales se busca conocer el tipo y el tamaño de reactor, para determinar correctamente el método de operación de este.

Existen distintos tipos de reactores y se clasifican:

- Según el modo de operación: continuo o discontinuo
- Según el flujo interno: ideales y no ideales.
- Según las fases que albergan: Homogéneos y heterogéneos.

Se pueden suponer los siguientes tipos de reactores homogéneos: Reactor continuo de tanque agitado, reactor Batch y reactores de flujo pistón (PFR) [61].

4.4.1.1. REACTOR CATALITICO

Un reactor catalítico es un reactor químico que necesita un catalizador y suelen ser de dos tipos fluidizado o de lecho empacado [61].

4.4.1.2. REACTOR DE LECHO EMPACADO

Un reactor de lecho empacado es aquel que cumple con las características físicas de un PFR, sin embargo, a diferencia del PFR el reactor de lecho empacado es un reactor heterogéneo y el cálculo de la velocidad de reacción se basa en la masa del catalizador y no en el volumen del reactor [61]. Para un sistema heterogéneo fluido sólido, la velocidad de reacción está dada de la siguiente manera:

$$-v_A = g \text{ de mol de } a \text{ que reaccionaron/s} * \text{ masa del catalizador}$$

La ecuación de diseño para un reactor catalítico de lecho empacado se obtiene de la siguiente forma:

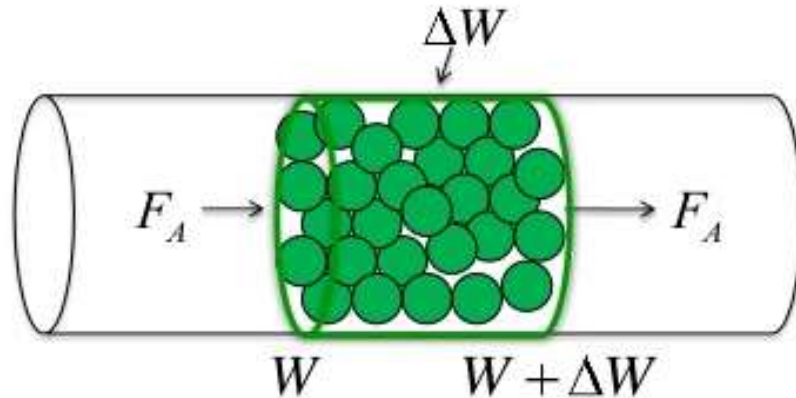


Figura 28. Modelado de un Reactor Catalítico de Echo Empacado [adaptado de 61]

El balance generalizado de una especie A sobre una masa de catalizador W da la ecuación:

Entrada - salida + generación = acumulación

$$F_A(W) - F_A(\Delta W) + v_A \Delta W = 0$$

Despejando y colocando términos de velocidad:

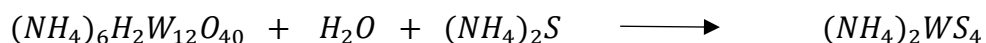
$$\frac{dF_A}{dW} = v_A$$

5. METODOLOGIA

5.1. SINTESIS DE TIOTUNGSTATOS DE TETRAALQUILFOSFONIO COMO PRECURSORES CATALITICOS

5.1.1. TIOTUNGSTATO DE AMONIO

El tiotungstato de amonio (TTA) se sintetizo por medio de la ruta propuesta por Alonso et al (X) a partir de metatungstato de amonio y sulfuro de amonio (40-48% Sigma Aldrich).



El procedimiento de síntesis consiste en un sistema de recirculación, en el cual se coloca en un matraz bola el metatungstato de amonio, agua y el sulfuro de amonio en agitación a 70°C por veintisiete horas. Una vez terminada la reacción, los cristales de TTA se recrystalizaron a 5°C por 2 días y se filtraron, estos se lavaron repetidamente con alcohol isopropílico. El producto obtenido se almaceno para su posterior uso.

5.1.2. PRECURSORES DE TIOTUNGSTATOS DE TETRAALQUILFOSFONIOS

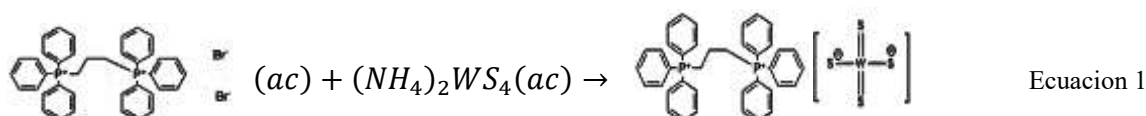
Para llevar a cabo la síntesis de los compuestos precursores de tiotungstatos de tetra alquilfosfonio, se utiliza el TTA previamente sintetizado y este se hace reaccionar con tres sales de organofosfonios (sigma aldrich): 1) Dibromuro de Trifenil [3(trifenil fosfonio) propil] fosfonio (TFP), 2) Cloruro de Benciltrifenilfosfonio (BTF) y 3) Bromuro de tributil hexadecil fosfonio (THF), la estructura química de estas 3 sales se presenta en la tabla 9.

Tabla 9. Nombre y la estructura química de los tiotungstatos de tetra alquilfosfonio.

Nombre	Estructura
<i>Dibromuro de Trifenil [3(trifenil fosfonio) propil]fosfonio (TFP)</i>	
<i>Cloruro de benciltrifenil fosfonio (BTF)</i>	
<i>Bromuro de Tributil hexadecil fosfonio (THF).</i>	

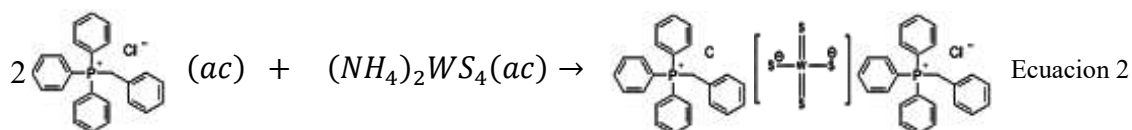
5.1.2.1 TIOTUNGSTATO DE TRIFENIL [3(TRIFENIL FOSFONIO) PROPIL] FOSFONIO (T-TFP)

La síntesis de T-TFP, se llevó a cabo primeramente disolviendo 2 g (2.75×10^{-3} mol) de TFP en 10 mL de agua desionizada, por otra parte se disolvieron 0.9574 g (2.75×10^{-3} mol) de TTA en 10 mL agua des ionizada, estas dos soluciones se mezclaron estequiométricamente como se indica en la reacción que se muestra en la ecuación 1 produciendo inmediatamente un precipitado naranja amarillento correspondiente al T-TFP, este material se filtró en un embudo Buchner con una bomba de vacío y un matraz Kitasato.



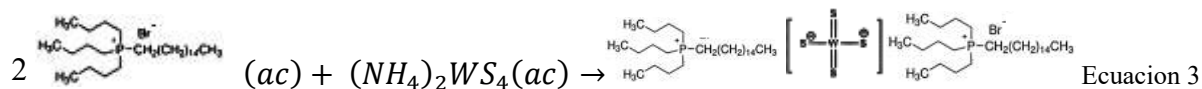
5.1.2.2 SÍNTESIS DE TIOTUNGSTATO DE BENCILTRIFENIL FOSFONIO (T-BTF)

La síntesis de T-BTF, se llevó a cabo primeramente disolviendo 5 g (1.2×10^{-2} mol) de BTF en 10 mL de agua desionizada, por otra parte se disolvieron 2.0928 g (6×10^{-3} mol) de TTA en 10 mL agua des ionizada, estas dos soluciones se mezclaron estequiométricamente como se indica en la reacción que se muestra en la ecuación 2 produciendo inmediatamente un precipitado amarillo correspondiente al T-BTF, este material se filtró en un embudo Buchner con una bomba de vacío y un matraz Kitasato.



5.1.2.3 SÍNTESIS DE TIOTUNGSTATO DE BROMURO DE TRIBUTIL HEXADECIL FOSFONIO (T-THF)

La síntesis de T-THF, se llevó a cabo primeramente disolviendo 5 g (9.89×10^{-3} mol) de BTF en 10 mL de agua desionizada, por otra parte se disolvieron 1.7198 g (4.945×10^{-3} mol) de TTA en 10 mL agua des ionizada, estas dos soluciones se mezclaron estequiométricamente como se indica en la reacción que se muestra en la ecuación 3 produciendo inmediatamente un aceite café correspondiente al T-BTF, este material se dejó reposar y precipitar para después decantar el agua en exceso.



5.2. CARACTERIZACION DE LOS LIQUIDOS IONICOS TIOTUNGSTATOS DE TERTAALQUILFOSFONIOS: TTPF, TBTF y THF.

Los tiotungstatos se caracterizaron mediante espectroscopia de Ultravioleta-Visible, Infra Rojo por Transformadas de Fourier, Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno y Análisis Termo gravimétrico.

5.2.1.1. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS)

Los espectros electrónicos de los tiotungstatos de tetra alquilsfosfonio, se determinaron con un espectrofotómetro UV-vis Agilent Technologies Cary Series. Los espectros de los precursores T-TFP y T-BTF se obtuvieron midiendo absorbancia contra longitud de onda, para ello, las muestras en polvo se colocaron en una base de cuarzo y teflón para medir espectros de muestras sólidas.

Para obtener el espectro electrónico del compuesto T-THF se utilizó una celda de cuarzo y se colocó un blanco de acetona para posteriormente medir una solución 3×10^{-2} M de T-THF en acetona.

5.2.1.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJO (IR)

Los tiotungstatos de tetra alquilsfosfonio se analizaron usando un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, Agilent Technologies Cary 600 Series. Las muestras solidas T-TFP y T-BTF se midieron en reflectancia difusa y el compuesto T-THF en absorbancia, en este último caso se impregno una pastilla de KBr con T-THF disuelto en acetona.

5.2.1.3. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

El análisis termo gravimétrico se llevó a cabo en un equipo SDT-Q600, utilizando un flujo de Aire Extra seco de 10 mL/s en un intervalo de temperatura que comprende de 25°C a 800°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

5.2.1.4. ESPECTROSCOPIA RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear ^1H a 200 MHz de los tiotungstatos de tetra alquilsfosfonio se obtuvieron en un equipo Varian Mercury 200 MHz, utilizando agua deuterada y dimetilsulfoxido como disolventes.

5.3. SINTESIS DE LOS CATALIZADORES DE Px-WS_2

Los catalizadores P1- WS_2 , P2- WS_2 y P3- WS_2 se obtuvieron a partir de los compuestos T-TFP, T-BTF y T-THF respectivamente mediante un sistema hidrotermal seguido de un tratamiento térmico en horno tubular como se describe a continuación:

Los compuestos T-TPF (2 g), T-BTF (5g) y T-THF (5g) se adicionaron con 10 mL de Tolueno en una autoclave de 50 mL de capacidad a 180 °C por 12 horas en una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Posteriormente se separa del tolueno de los precursores y se secan a 80°C por 45 minutos en una estufa. Posteriormente, cada uno de los líquidos iónicos tiotungstatos de tetra alquilfosfonio se colocó en una canoa y se introdujeron en un horno tubular para descomponerlos a 400°C en un flujo de argón durante 4 horas y con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. El procedimiento se ilustra en la figura 29. Finalmente se obtuvieron los catalizadores P1-WS₂, P2-WS₂ y P3-WS₂, y se almacenaron en atmosfera de argón para evitar que se oxidaran.



Figura 29. tratamiento hidrotermal y descomposición térmica de los compuestos T-TPF, T-BTF y T-THF para obtener P1-WS₂, P2-WS₂ y P3-WS₂.

5.4. CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE Px-WS₂

5.4.1.1. DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)

Los difractogramas de los catalizadores de Px-WS₂ se obtuvieron mediante un difractor de polvos Panalytical X'pert Pro MRD. El análisis se obtuvo en un parámetro de 10 a 100 en 2θ, un tamaño de paso de 0.5 en 2θ, con un tiempo de paso de 0.01s en un arreglo bragg brentano.

5.4.1.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM) Y ANALISIS ELEMENTAL EDX

En un microscopio electrónico de barrido JEOL JIB-4500 se observó la morfología de los catalizadores de Px-WS₂. Para observar los catalizadores estos se colocaron en una cinta adhesiva de carbono en la platina de muestras del SEM. Posteriormente se introdujeron en el microscopio y se realizó vacío en la cámara del microscopio, posteriormente se cargó con electrones el filamento al subir la corriente y se procedió a disparar en distintas zonas de la muestra para su observación.

El análisis elemental EDX se realizó para cada muestra enfocando una zona y se obtuvo la composición de las muestras.

5.4.1.3. MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION (TEM)

La estructura cristalina de los catalizadores de $Px-WS_2$ se observaron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010. las muestras se pulverizaron con un mortero y cada una se colocó en un vial con alcohol isopropilico y se sonicaron. Se tomó una gota de las suspensiones obtenidas y cada una se colocó una rejilla de cobre. La rejilla se colocó en el porta muestras del TEM y se introdujo en este. Posteriormente se elevó la corriente, se enfocaron y se observaron las muestras a distintas magnificaciones.

5.4.1.4. ANALISIS SUPERFICIAL (BET)

El análisis superficial de los catalizadores se realizó en un equipo Autosorb. Primeramente, las muestras se secaron a $200^\circ C$ por 8 horas, posteriormente se introdujeron de 0.1 a 0.2 g de muestra en una celda de vidrio. El análisis se llevó a cabo con nitrógeno gas y nitrógeno líquido, usando la isoterma Brunauer-Emmet y Teller.

5.4.1.5. ANALISIS DE ACTIVIDAD CATALITICA

La actividad catalítica se evaluó en la reacción de hidrodesulfuración del 3-metil tiofeno en un reactor tubular de flujo continuo de cama empacada. Los catalizadores se tamizaron en una medida de tamizado 80-120 μm y se colocaron en una base dentro del reactor tubular y se sulfuraron a $400^\circ C$ en una atmosfera de H_2 y H_2S . Posteriormente, la reacción se llevó a cabo a $280^\circ C$, $300^\circ C$ y $320^\circ C$ con un flujo de $H_2/3$ metiltiofeno a $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ y presión atmosférica. El procedimiento se ilustra gráficamente en la figura 30.

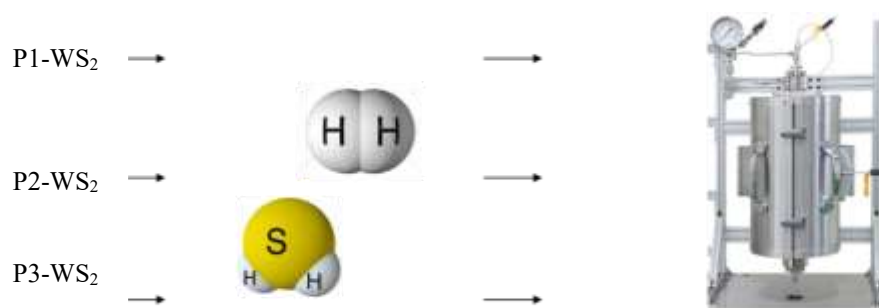


Figura 30. diagrama de flujo de la sulfuración de los catalizadores y condiciones de reacción de hidrodesulfuración del 3 metiltiofeno en el reactor tubular de cama empacada de los catalizadores.

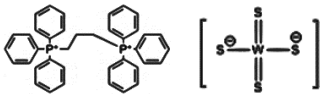



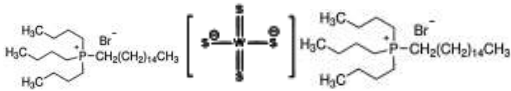

En un cromatógrafo de Gases Agilent 7820A se midió la actividad catalítica, la concentración y las especies producidas a lo largo de la reacción de hidrodesulfuración del 3 metil tiofeno.

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1. SINTESIS DE PRECURSORES ORGANOMETALICOS

Se obtuvieron los tiotungstos de tetra alquilfosfonio T-TPF, T-BTF y T-THF con las siguientes estructuras propuestas:

Tabla 10. Nombre estructura y aspecto de los 3 compuestos precursores.

Nombre	Estructura	Aspecto
Tiotungstato de Trifenil [3(trifenil fosfonio) propil] fosfonio (T-TPF)		
Tiotungstato de Benciltrifenilfosfonio (T-BTF)		
Tiotungstato de Tributyl hexadecil fosfonio (T-THF)		

Los dos primeros compuestos T-TPF y T-BTF fueron polvos de tonalidades amarillas mientras que el compuesto T-THF tiene una consistencia aceitosa y es de tonalidad café. La consistencia de T-THF puede deberse a la longitud del radical hexadecilo presente en su molécula, el cual es una parte no polar de la molécula y que además cuenta con una parte polar, la cual es el ion fosfonio interactuando iónicamente con el catión tetratitotungstato.

6.2. CARACTERIZACION DE NUEVOS COMPUESTOS TIOTUNGSTATOS DE TETRA ALQUILFOSFONIO

6.2.1.1. CARACTERIZACION POR UV-VIS: T-TPF, T-BTF y T-THF

El espectro electrónico del compuesto T-TPF se muestra en la figura 31, presenta tres longitudes de onda maxima, a 230, 270, 420 nm, la banda ancha a 230 nm se puede asignar a las transiciones electrónicas del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ presentes en los grupos aromáticos de la molecula T-TPF [64], la banda a 270 nm se puede deber a transiciones electrónicas del tipo $n \rightarrow \sigma^*$ y la banda ancha a 420 nm que se encuentra en el espectro visible, se atribuye a las transiciones electrónicas que se pueden dar entre el azufre-tungsteno [52] generando el color amarillo en la molécula.

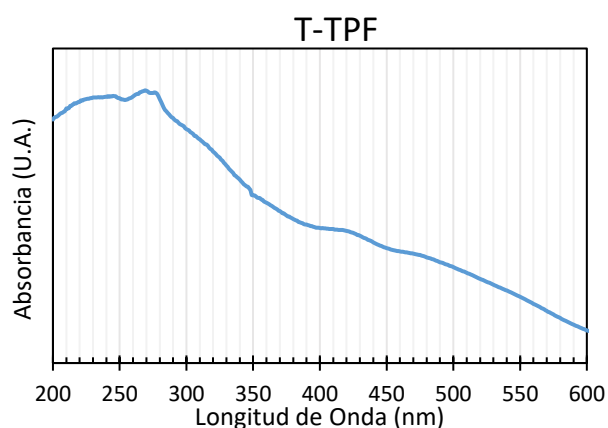


Figura 31. Espectro electrónico de T-TPF.

El espectro electrónico del compuesto T-BTF se muestra en la figura 32, el cual presenta tres longitudes de onda maxima a 230, 270 y 390 nm, la banda debil y ancha a 230 nm se puede asignar a las transiciones electrónicas del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ que estan presentes en los grupos aromáticos de la molecula T-BTF [64], la bandas a 275 nm y a 390 nm, se atribuyen a las transiciones electrónicas que presenta el grupo tiotugnstato $(WS_4)^{-2}$ [52].

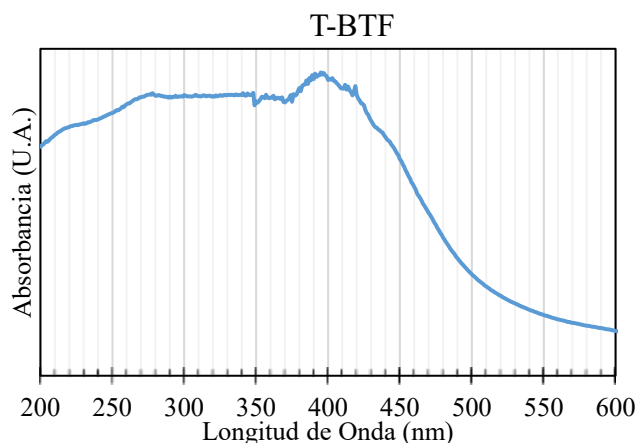


Figura 32. Espectro electrónico de T-TPF.

El espectro electrónico del compuesto T-THF se muestra en la figura 33, este compuesto presenta dos longitudes de onda máxima a 210 y 330nm, la banda a 230 nm se puede asignar a las transiciones electrónicas en las cadenas lineales de carbono de la molécula T-THF [64] y la banda a 330 nm se atribuye a las transiciones electrónicas azufre y el tungsteno [52].

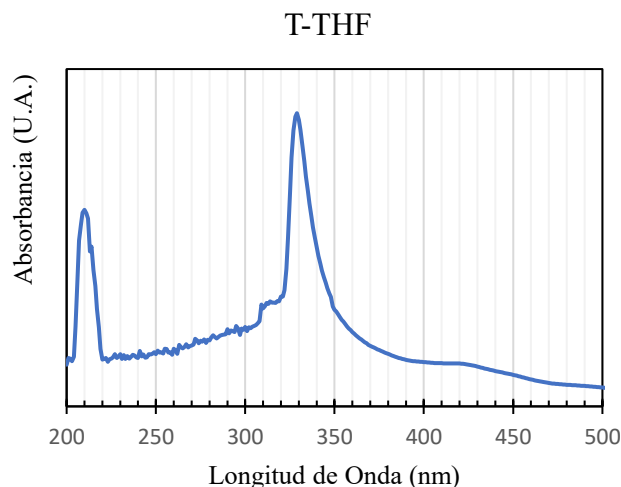


Figura 33. Espectro electrónico de T-THF.

Cabe mencionar, que pueden existir más zonas de absorción dentro de los espectros mostrados anteriormente. Estas zonas, que no se observan claramente por el ancho del espectro, pueden ser las tres zonas de transiciones electrónicas características que menciona McDonald et al [52] y Alonso et al [47] para las tiosales de W en el grupo tetraédrico WS_4^{2-} ; $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$.

Así mismo, McDonald et al [52] reporta máximos de absorción en 277nm, 393nm y 397 nm, zonas que coinciden en la región que absorben los compuestos T-BTF y T-TPF.

Por otra parte, Alonso et al [47] reporta para sus tiosales de tungsteno triadas de zonas de máxima absorción en 214, 277, 393 nm, 226, 283 y 398 nm, que son zonas cercanas a donde absorben los compuestos que se reportan en este trabajo.

Según McDonald et al [52], el desplazamiento de picos se puede deber a los grupos funcionales del catión de tetraalquilamonio con los que interactúa el anión WS_4^{2-} (tetraalquilfosfonio en este caso), además del solvente en los que se observa la muestra, como lo que ocurre en el espectro electrónico de la molécula de T-THF que se disolvió en acetona.

Es importante observar que el ancho del espectro de los compuestos T-BTF y T-TPF puede deberse a la densidad electrónica que presentan los grupos funcionales del catión de tetraalquilfosfonio [59, 64].

6.2.1.2. CARACTERIZACION POR IR

Los espectros infrarrojos de los tiotungstatos de tetraalquilfosfonio obtenidos se muestran en las figuras 34-36.

El espectro de IR que corresponde al compuesto T-TPF se observa en la figura 34, de 3100 a 3000 cm^{-1} se observan las bandas características para los modos vibracionales de tensión para C-H que corresponden a los grupos aromáticos, de 1200 a 1000 cm^{-1} las bandas características de las vibraciones de flexión C-H en el plano (tijereo y balanceo) de los anillos, de 1000 a 700 cm^{-1} las bandas características de C-H fuera de plano (aleteo y torsión) en los anillos aromaticos y a 693 cm^{-1} una la banda característica de flexión C-H de los fenilos mono sustituidos [65,70], por otra parte, se presentan los modos vibracionales simétricos y asimétricos de tensión para C-H alifáticos (CH_2) a 2900 a 2800 cm^{-1} , de 1600 a 1450 cm^{-1} se observan las bandas características de los modos vibracionales de tensión C=C y C-C respectivamente, a 600 cm^{-1} aparece el modo vibracional tensión para P-C [70] y a 450 cm^{-1} aparece el modo vibracional de tensión para W-S [47].

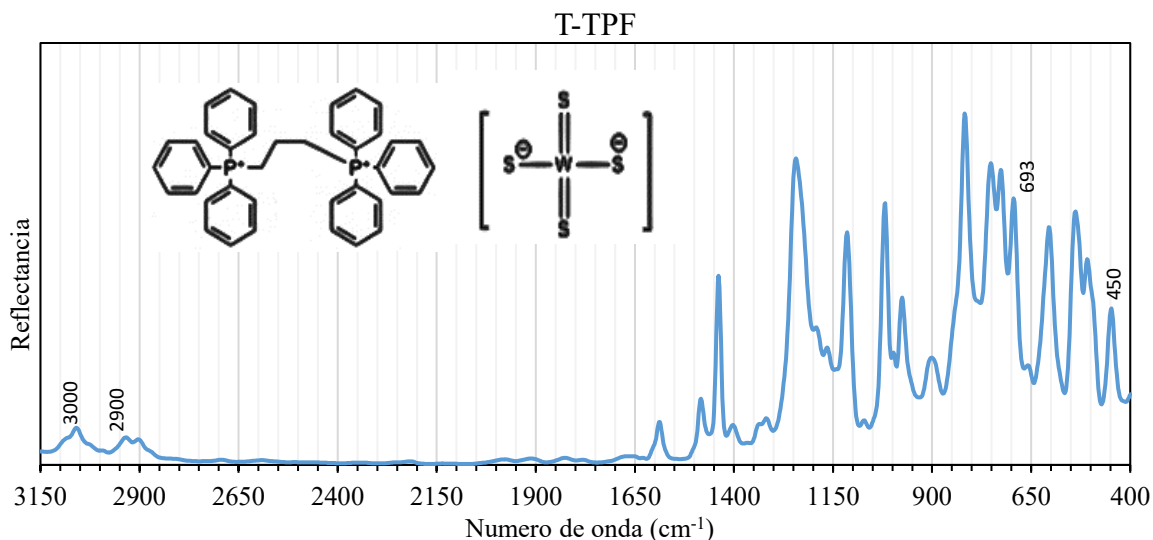


Figura 34. Espectro infrarrojo de T-TPF.

El espectro de IR que corresponde al compuesto T-BTF se observa en la figura 35, de 3100 a 3000 cm^{-1} se observan las bandas características para los modos vibracionales de tensión para C-H que corresponden a los grupos aromáticos, también de 1200 a 1000 cm^{-1} las bandas características de las vibraciones de flexión C-H en el plano (tijereo y balanceo) de los anillos, de 1000 a 700 cm^{-1} las bandas características de C-H fuera de plano (aleteo y torsión) en los anillos aromaticos y a 693 cm^{-1} una la banda característica de flexión C-H de los fenilos mono sustituidos [65,70], por otra parte, se presentan los modos vibracionales simétricos y asimétricos de tensión para C-H alifáticos (CH_2) a 2900 a 2800 cm^{-1} , de 1600 a 1450 cm^{-1} se observan las bandas características de los modos vibracionales de tensión C=C y C-C respectivamente, a 600 cm^{-1} aparece el modo vibracional tensión para P-C [70] y a 450 cm^{-1} aparece el modo vibracional de tensión para W-S [47].

T-BTF

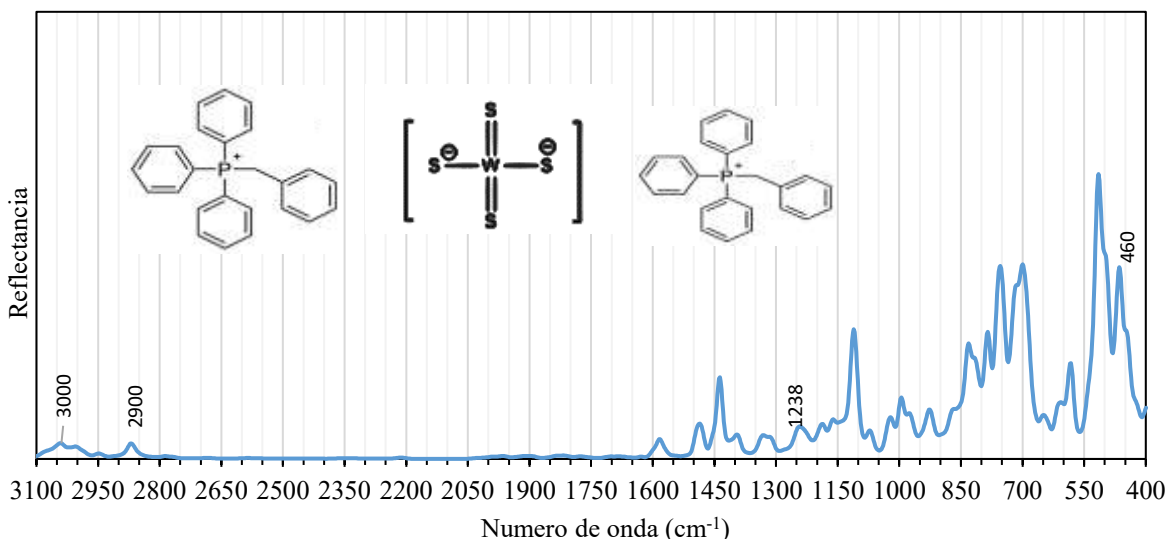


Figura 35. Espectro Infrarrojo de T-BTF.

El espectro de IR que corresponde al compuesto T-THF se observa en la figura 36, de 2950 a 2800 cm⁻¹ los modos vibracionales simétricos y asimétricos de tensión C-H correspondientes a los metilos y metilenos (CH₃ y CH₂), a 1450 y a 1405 cm⁻¹ aparecen las bandas característica de flexión (tijera y balanceo) asignadas C-H de los CH₃ y a 1020 cm⁻¹ la banda característica del modo vibracional C-H de balanceo de los CH₂ y a 970 cm⁻¹ se observa la banda del modo vibracional de tensión C-C alifático[65]. Al igual que en los otros dos compuestos, en el compuesto T-THF a 600 cm⁻¹ aparece el modo vibracional tensión para P-C [70] y a 450 cm⁻¹ aparece el modo vibracional de tensión para W-S [47].

T-THF

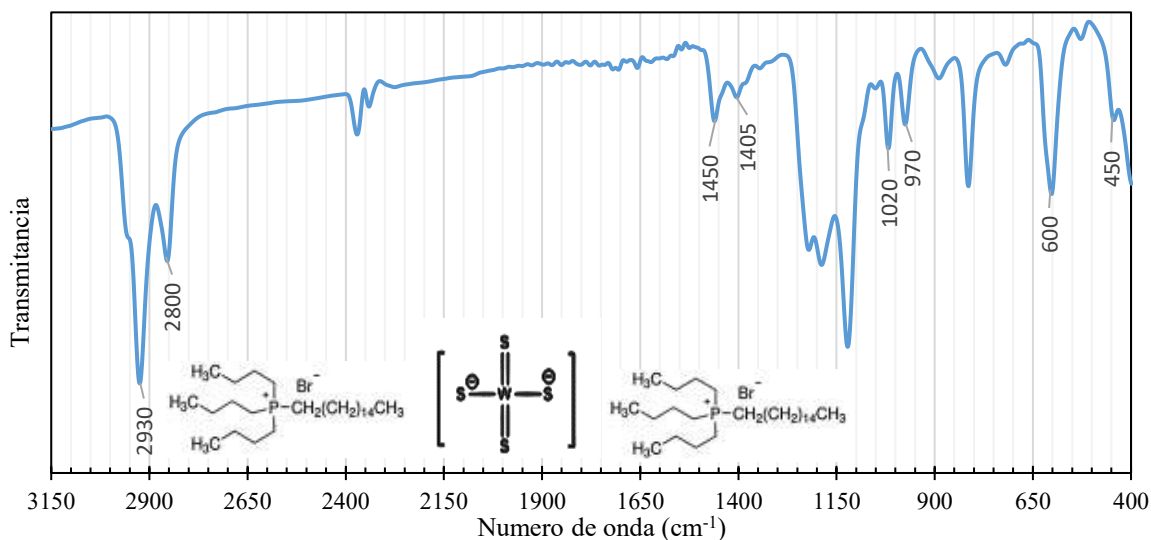


Figura 36. Espectro infrarrojo de T-THF.

6.2.1.3. CARACTERIZACION POR TGA

Los termogramas y datos obtenidos del análisis termogravimétrico (ATG) de los diferentes compuestos se muestran en las Figuras 37, 38 y 39 y en la tabla 11, respectivamente.

El compuesto T-TPF con PM: 877 g/mol se analizó mediante ATG, el termograma de este análisis se muestra en la figura 37 y el análisis de pérdida del % en peso en la tabla 11. Primeramente se puede observar una pérdida de peso del 2% en el intervalo de 50°C a 100°C que corresponde a la humedad y disolventes en la muestra. Por otra parte, se observan pérdidas de peso del material entre 100°C a 550°C que corresponde a un 74 % de peso en 2 intervalos de temperatura de acuerdo a las reacciones propuestas 1A, 1B. De acuerdo a la gráfica X, el primer intervalo 1A) ocurre una pérdida de peso entre 100 °C y 480 °C, que corresponde a un 63% en peso molecular, por lo que se propone el desprendimiento de la 6 fenilos y 2 azufres. En el intervalo 1B) ocurre una pérdida de peso entre 480°C y 550 °C, que corresponde a un 11%, quedando un 24 % de material remanente y que es asignado a la estructura de WS₂.

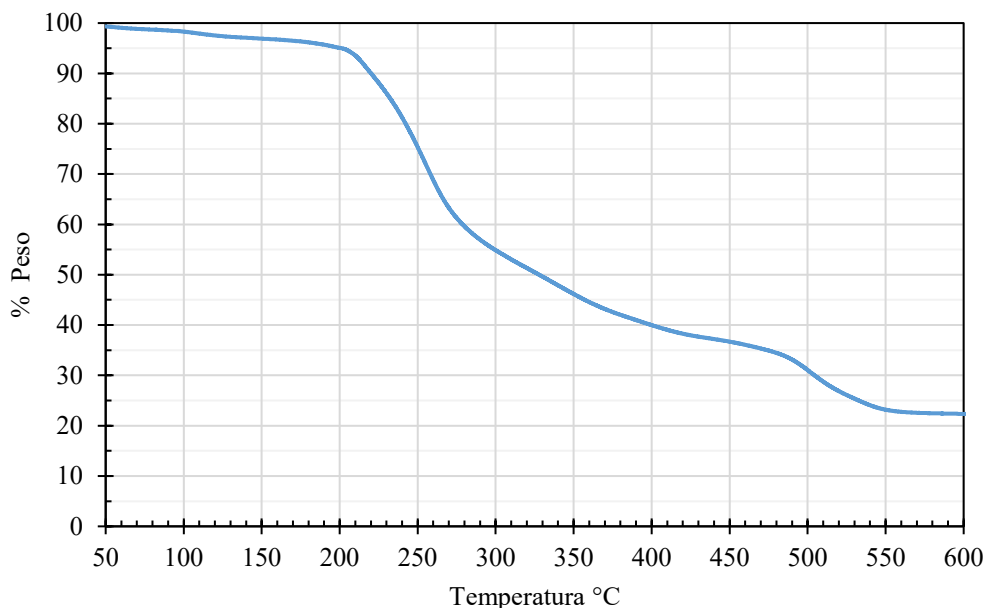
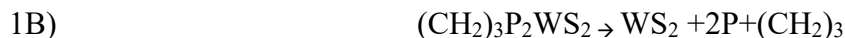
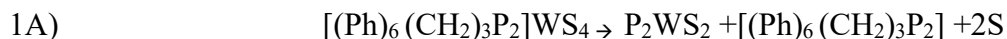


Figura 37. Termograma ATG del compuesto T-TPF.

En la Figura 38, se observa el termograma del compuesto T-BTF con PM: 1017 g/mol y en la tabla 11 se reporta el análisis del % de la pérdida de peso del material. Se observa que este compuesto no presenta humedad, por lo que se inicia la pérdida de peso desde 150°C hasta 600°C con un 75 % en pérdida total. En este intervalo ocurren 2 etapas de descomposición de la muestra de acuerdo a las reacciones propuestas 2A y 2B.

En la reacción 2A se propone una pérdida de peso entre 150 °C y 325 °C, que corresponde a un 67% asignada los fenilos y un fosforo. En la reacción 2B ocurre una pérdida de peso entre 325°C y 600 °C, que corresponde a un 9% y se propone la pérdida de dos metilos, un fósforo y dos azufres. Finalmente queda un 25 % de remanente, el cuan se atribuye al disulfuro de tungsteno.

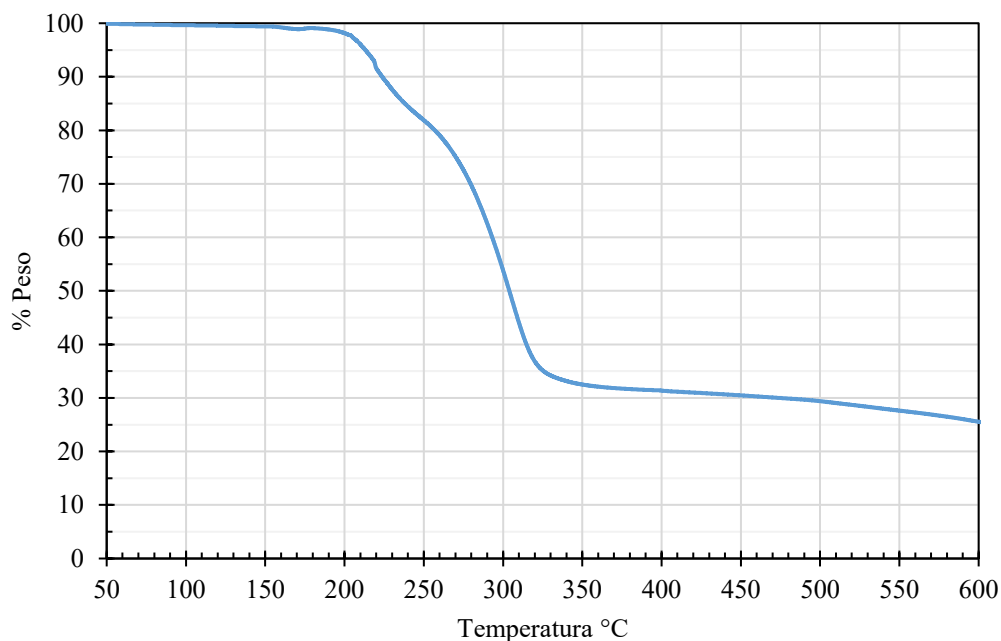
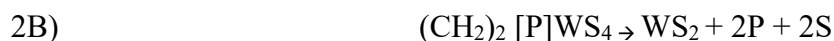
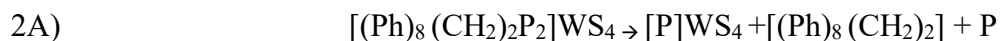
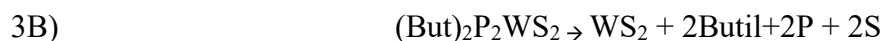


Figura 38. Termograma ATG del compuesto T-BTF.

En la Figura 39 se muestra el termograma del compuesto T-THF con PM: 1166 g/mol y en la tabla 11 se muestra el análisis porcentual de la pérdida de peso. Se proponen 2 intervalos de descomposición de la muestra entre 150°C y 640°C con un 80 % de pérdida de peso que se presentan en las reacciones 3A, y 3B. En el intervalo 3A, de 150 °C 420 °C, se propone una pérdida del 62% que se atribuye al desprendimiento de 2 moléculas de hexadecil, 2 azufres y 4 moléculas de Butil. Posteriormente se observa una segunda pérdida de peso en el intervalo 3B de 420 °C a 640°C que se asigna a la pérdida de 2 fosforos, y dos butilos que corresponde a una pérdida de 17% en peso. El 20 % remanente se atribuye al WS₂.



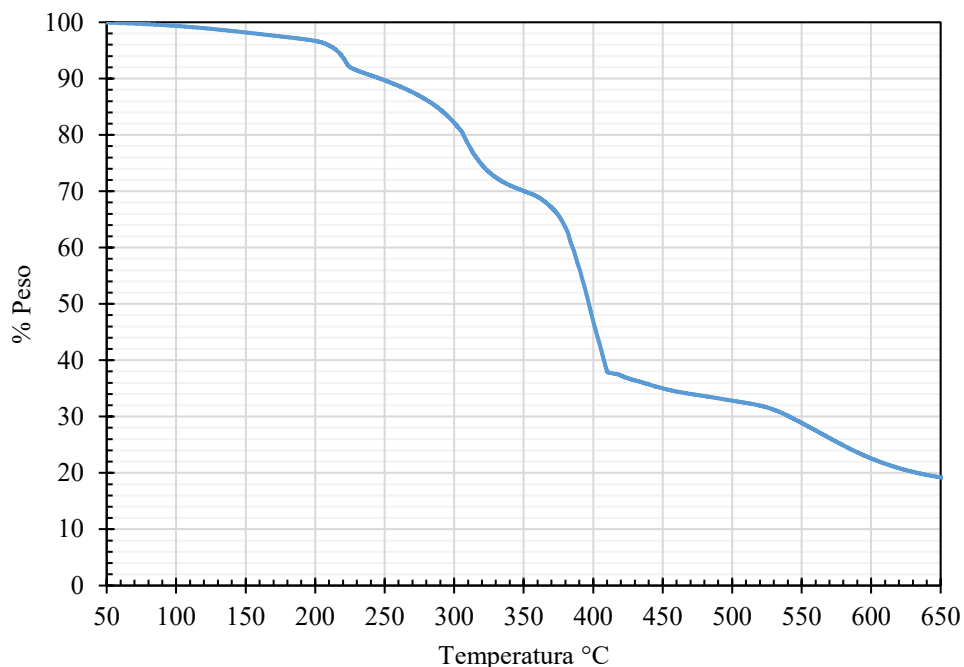


Figura 39. Termograma ATG del compost T-THF.

Tabla 11. Resultados de ATG para los Líquidos Iónicos tiotungstatos de tetraalquilfosfonio durante la descomposición térmica.

	T-TPF	T-BTF	T-THF
$\Delta x_0, \%(exp, H_2O)$	2	-	-
$T_1 (C^\circ)$	150	150	150
$T_2 (C^\circ)$	480	325	420
$\Delta x_1, \%(exp)$	63	67	62
$\Delta x_1, \%(teo)$	63	62	63
$T_3 (C^\circ)$	550	600	640
$\Delta x_2, \%(exp)$	11	25	17
$\Delta x_2, \%(teo)$	10	25	16
$\Delta \Sigma, \%(exp)$	74	75	80
$\Delta \Sigma, \%(teo)$	76	75.5	79
Residuo, %(exp)	24	25	20
Residuo, % (teor, WS ₂)	28	24.5	21

Δx_1 y Δx_2 , son las pérdidas en peso respectivas de las muestras durante la primera etapa (en un intervalo de temperaturas entre T_1 y T_2), la segunda etapa (en un intervalo de temperaturas entre T_2 y T_3) y Δx_0 la pérdida de humedad en la descomposición térmica.

6.2.1.4. CARACTERIZACION POR RMN

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno y Carbono 13 (RMN de ^1H y ^{13}C) para los compuestos T-TPF, T-BTF y T-THF se muestran en las figuras 40-45.

El espectro de RMN de ^1H del T-TPF se muestra en la figura 40 y presenta 5 tipos de hidrogeno correspondientes a las letras "A" a "E". Primeramente, se presenta un doblete a 3.6 ppm que integra para 4 protones, los cuales se asignan a los hidrógenos del metileno tipo "A" de la molécula de T-TPF. Estos hidrógenos se ven afectados por el fosforo que se encuentra próximo, el cual disminuye el apantallamiento del protón causando que se emita una señal a mayor frecuencia (3.6 ppm) de lo que normalmente aparecen (1.5 ppm) [67]. A 1.7 ppm se presenta la señal tipo "B" que se asigna a un quintuplete, el cual integra para 2 protones, además no presentan desplazamiento químico debido al apantallamiento de fosforo, así mismo presenta la mitad de altura de los metilenos tipo "A"

Los hidrógenos aromáticos se presentan en el intervalo de 7 a 8 ppm, en este espectro aparecen 3 tipos de protones aromáticos, primero a 8 ppm aparece un doblete que corresponde a los hidrógenos tipo "C" y que se asigna a una integración para 12 protones, estos protones solo tienen un hidrogeno vecino, y además debido a que se encuentra cercano al fosforo presentan un desplazado a mayor frecuencia. La señal a 7.5 ppm de presenta un triplete que se asigna a los protones tipo "D" e integra para 12 protones y finalmente la señal a 7 ppm presenta un triplete y se asigna a los protones tipo "E" que integra para 6 protones, lo cual es coherente pues existen el doble de hidrógenos tipo D respecto a los de tipo E.

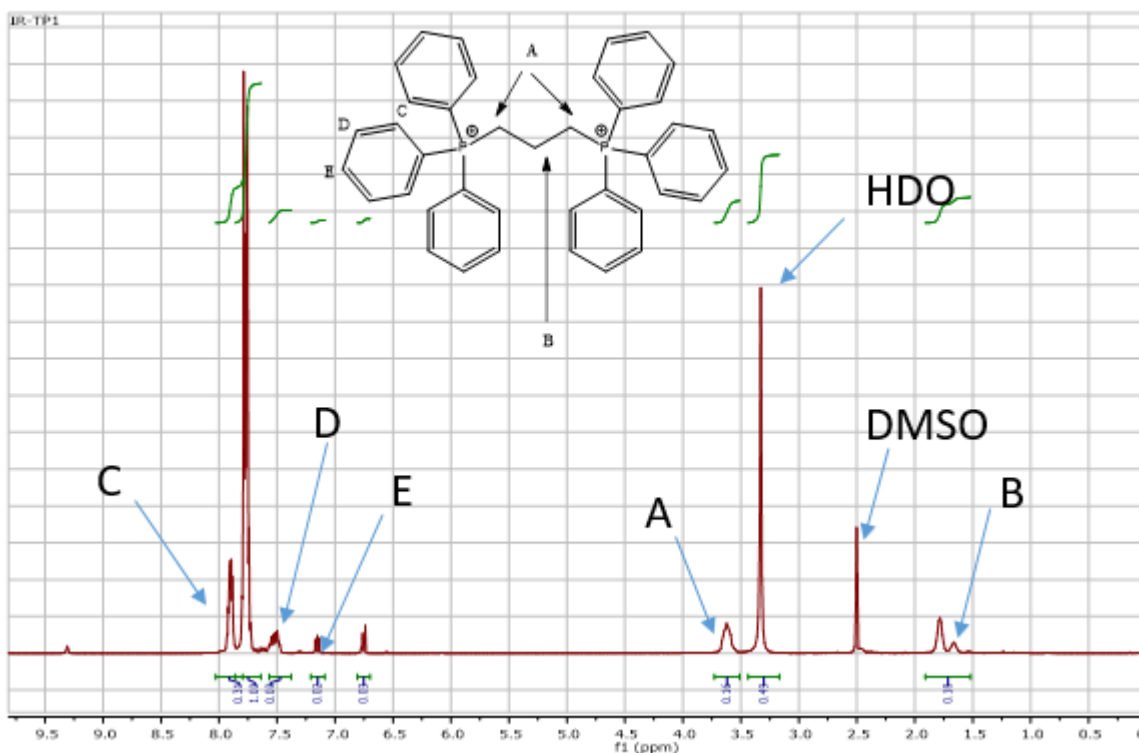


Figura 40. Espectro de RMN de ^1H del T-TPF

El espectro de RMN de ^{13}C se muestra en la figura 41 y presenta seis señales que corresponden a los 6 tipos de carbono presentes en la molécula. En cuanto a los carbonos de tipo alifático, la primera señal a 40 ppm corresponde a los carbonos tipo A próximos al fósforo, lo que influye en el desplazamiento a mayor frecuencia. La segunda señal a 20 ppm se atribuye a los carbonos tipo B pues no están próximos al fósforo por lo que no se encuentran desplazados.

Con relación a los carbonos aromáticos, cabe señalar que debido al desapantallamiento que genera el fósforo sobre los núcleos de carbono, estos disminuyen su frecuencia a medida que se alejan del fósforo, por lo tanto, la señal a 135 ppm se atribuye a los carbonos tipo C, la señal a 130 ppm se atribuye a los carbonos tipo D, la señal a 120 ppm al tipo E, finalmente la señal a 137 ppm se atribuye a los carbonos tipo F que se encuentran cercanos al P. Cabe mencionar que la señal tipo C y D integran al doble que las señales tipo E y F.

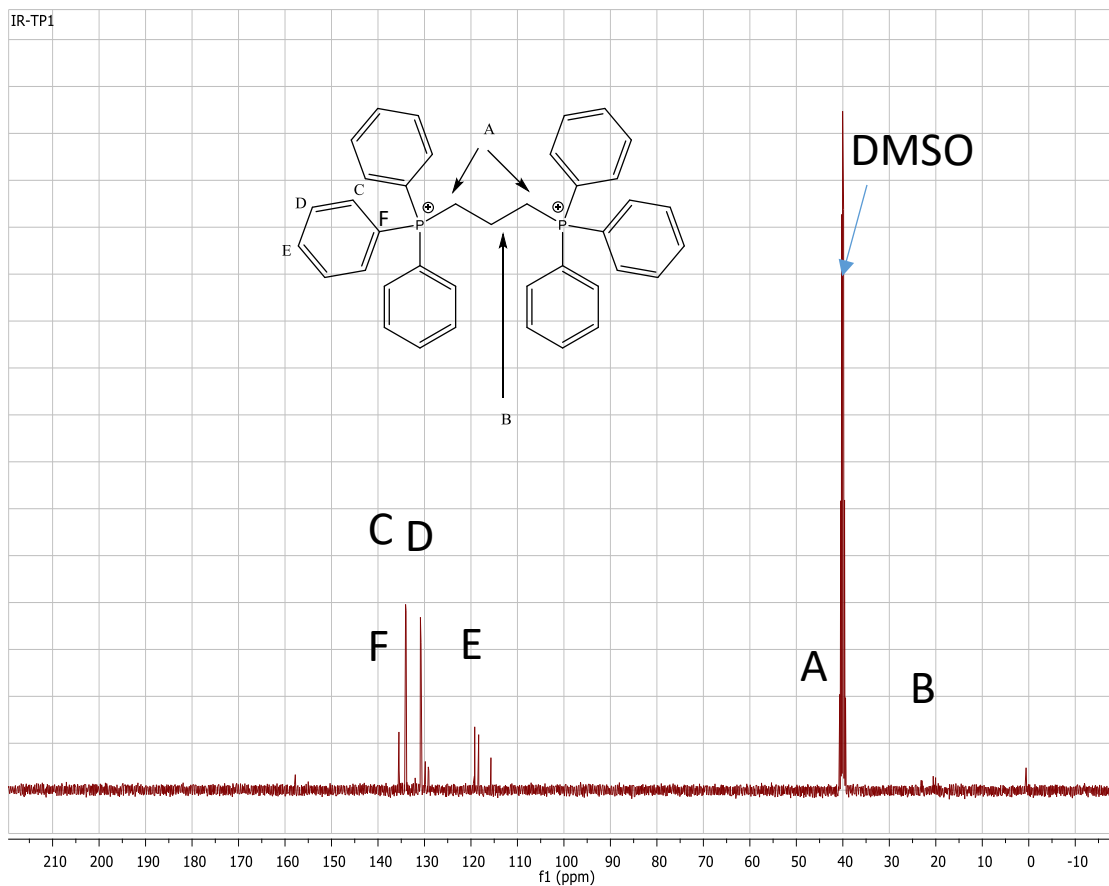


Figura 41. Espectro de RMN de ^{13}C del T-TPF

El espectro de RMN de ^1H del T-BTF se muestra en la figura 42 y presenta hidrógenos de tipo alifático y aromático, correspondientes a las letras “A” y “B”. Primeramente, se presenta un singulete a 5.2 ppm, el cual se asigna a los hidrógenos alifáticos del metileno tipo “A” de la molécula de T-BTF. Del mismo modo que en el compuesto T-TPF los hidrógenos se ven afectados por el efecto de desapantallamiento del fósforo, causando un desplazamiento químico.

La señal de los hidrógenos aromáticos tipo “B” se presentan en el intervalo de 7 a 8 ppm, y se asigna los grupos fenólicos de la molécula T-BTF, indicados como “B” en la figura Y.

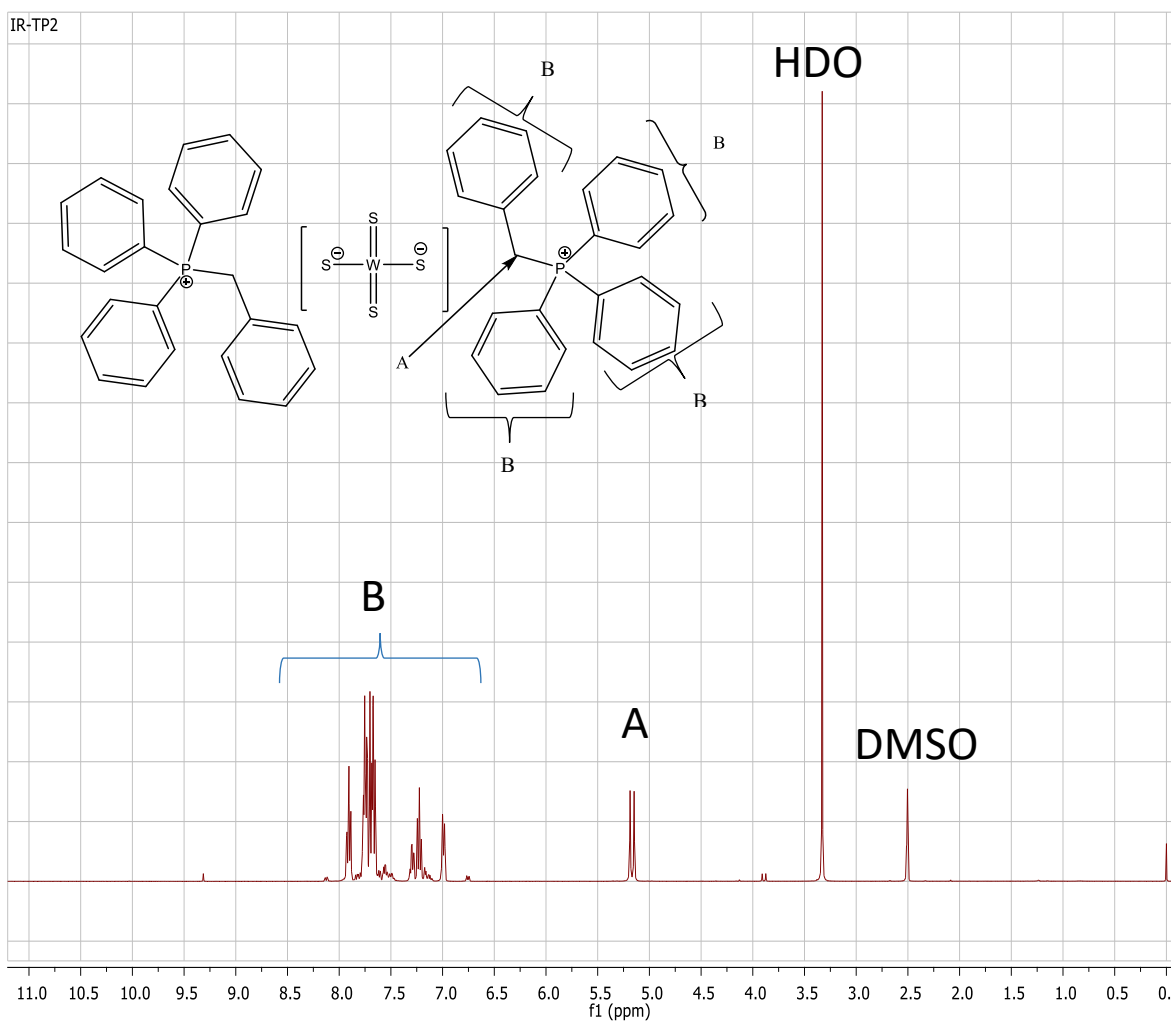


Figura 42. Espectro de RMN de ^1H del T-BTF

El espectro de RMN de ^{13}C se muestra en la figura 43 y presenta señales que corresponden a carbono del tipo alifático y aromático que están presentes en la molécula T-BTF. En cuanto a los carbonos de tipo alifático, la primera señal aparece a 30 ppm y se asigna a los carbonos tipo A próximos al fosforo.

En el caso de los carbonos aromáticos, se observa un grupo de señales de 110 a 140 ppm y se asignan a los carbonos tipo "B" en la molécula T-BTF, esto se debe a que en esta zona aparecen carbonos aromáticos [67].

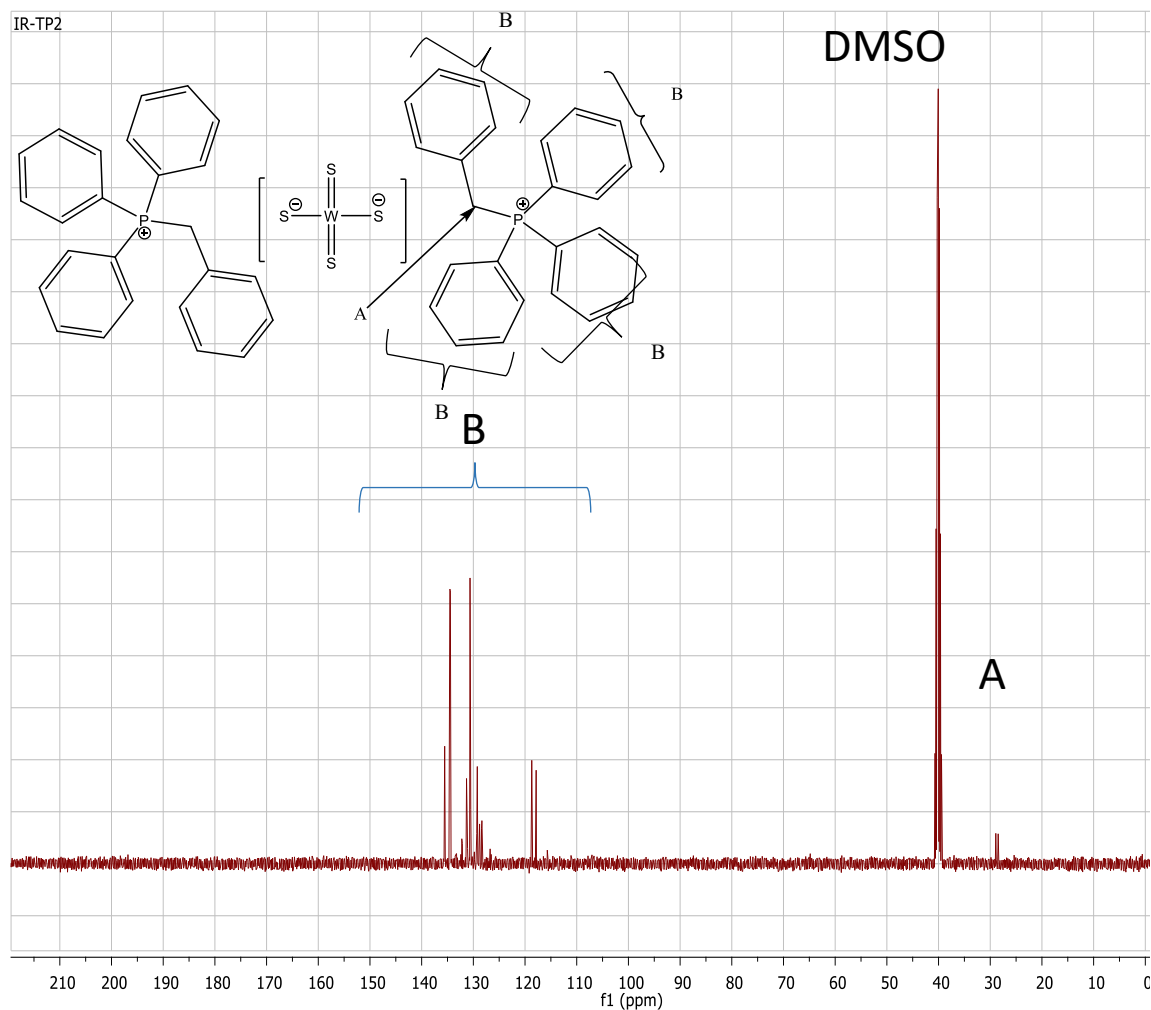


Figura 43. Espectro de RMN de ^{13}C del T-BTF

El espectro de RMN de ^1H del T-THF se muestra en la figura 44 y presenta hidrógenos de tipo alifático, correspondientes a las letras “A”, “B”, “C”; “D” y “E”.

Debido al efecto inductivo del fosforo sobre los núcleos de carbono, estos disminuyen su frecuencia a medida que se alejan del este, por lo tanto, el triplete a 2.2 ppm se atribuye a los hidrógenos del metileno tipo “A”, el quintuplete a 1.5 ppm se atribuye a los hidrógenos del metileno tipo B, la señal a 1.2 ppm debido a su intensidad se atribuye a los tipo C, el sextuplete a 0.8 ppm a los tipo D, finalmente el sextuplete a 0.7 ppm se atribuye a los hidrógenos de los metilenos tipo E ya que son los más lejanos del P.

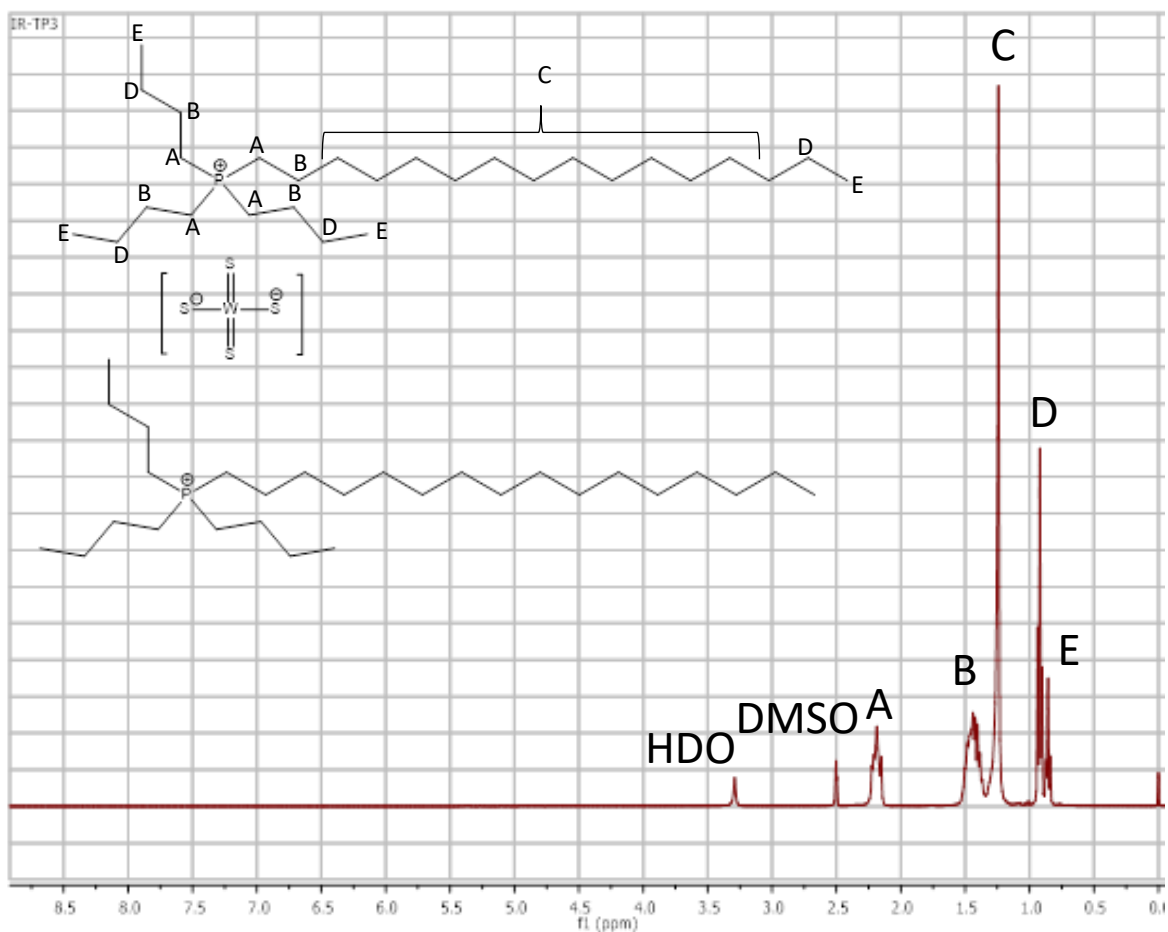


Figura 44. Espectro de RMN de ^1H del T-THF

El espectro de RMN de ^{13}C se muestra en la figura 45 y presenta señales que corresponden a carbonos del tipo alifático en la molécula T-THF. Es importante señalar que las señales aparecen a una mayor cantidad de ppm al estar más próximos del P, por tanto la primera señal a 33 ppm se asigna a los carbonos tipo A, los carbono tipo B se asignan al conjunto de señales a 30 ppm, los carbonos tipo C se asignan al grupo de señales que aparecen a 25 ppm, los tipo D se asignan a las señales a 18 ppm y finalmente los tipo E se asignan a las señales que aparecen a 15 ppm.

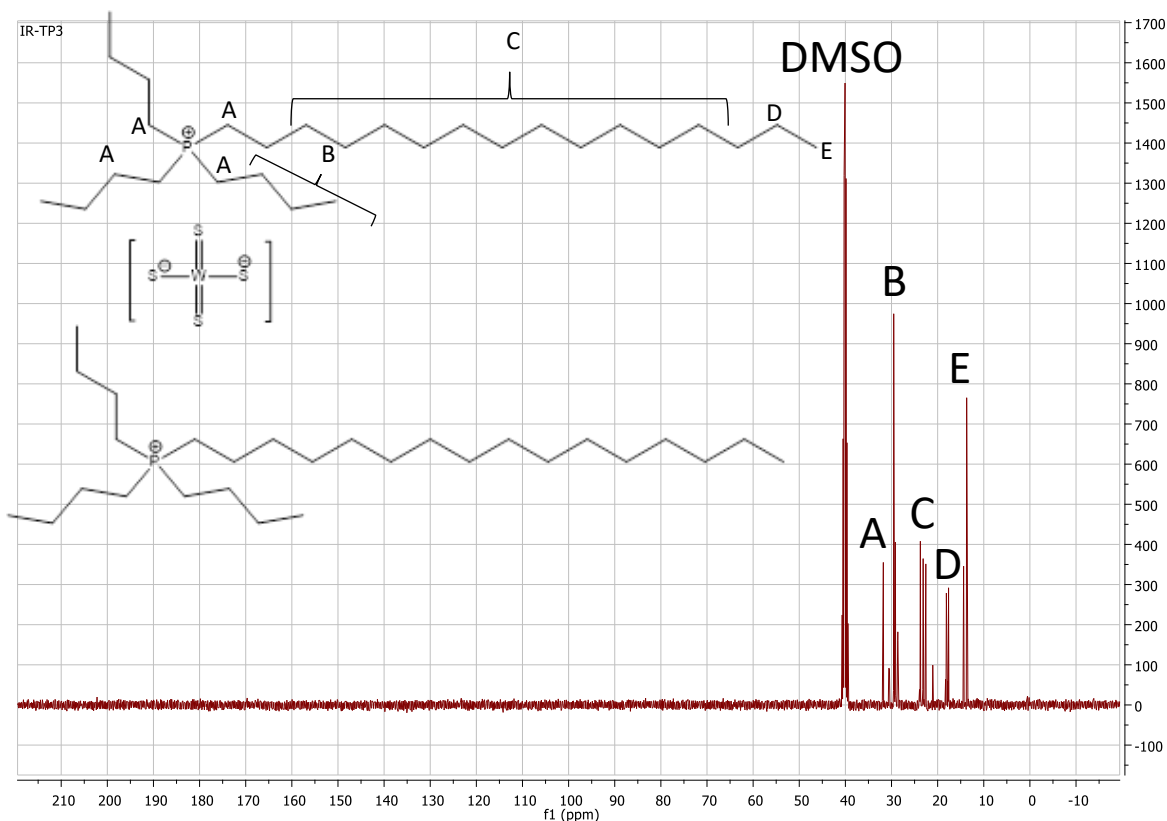


Figura 45. Espectro de RMN de ^{13}C del T-THF

6.2.1.5. DISCUSION DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES

Al observar las bandas de absorción de los espectros infrarrojos se pueden confirmar los enlaces que describen las estructuras propuestas de las moléculas T-TPF, T-BTF y T-THF.

Así mismo, el análisis termogravimétrico es coherente con los porcentajes de las especies que conforman las moléculas T-TPF, T-BTF y T-THF, por lo que se puede inferir que esta es su composición.

Al analizar los espectros de RMN de ^1H se confirman las estructuras y la localización y cantidad de hidrógenos presentes, así mismo, los espectros de RMN de ^{13}C confirman lo que se observó en la RMN de H.

6.3. CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE P_x-WS₂

Una vez sintetizados y caracterizados los compuestos tiorungstos de tetraalquilfosfonio se procedió a descomponerlos y evaluar sus propiedades físicas, estructurales y de actividad catalítica.

6.3.1.1. CARACTERIZACION POR SEM

Los cambios morfológicos de la superficie de los catalizadores P1-WS₂, P2-WS₂ y P3-WS₃, preparados a partir de los compuestos tiorungstos de tetraalquilfosfonio, se observan por microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en ingles) en las figuras 46-48.

Las micrografías de SEM del catalizador P1-WS₂ se muestran en la figura 46 a diferentes magnificaciones. En la micrografía (a) se observan cavidades redondeadas de hasta 400 μm de diámetro en la superficie del material, la formación de estas cavidades se atribuye al desprendimiento del material orgánico durante el tratamiento térmico del precursor órgano metálico, quedando así el catalizador de WS₂. En las figuras (b, c) que están a mayor magnificación que en la superficie de estas cavidades se encuentran partículas dispersas irregulares con un tamaño de hasta 20 μm , también se observan grietas en la estructura amorfa, a mayor magnificación (d) se observan gránulos amorfos de partículas redondeadas en el interior de las cavidades y revelan una estructura tipo esponja.

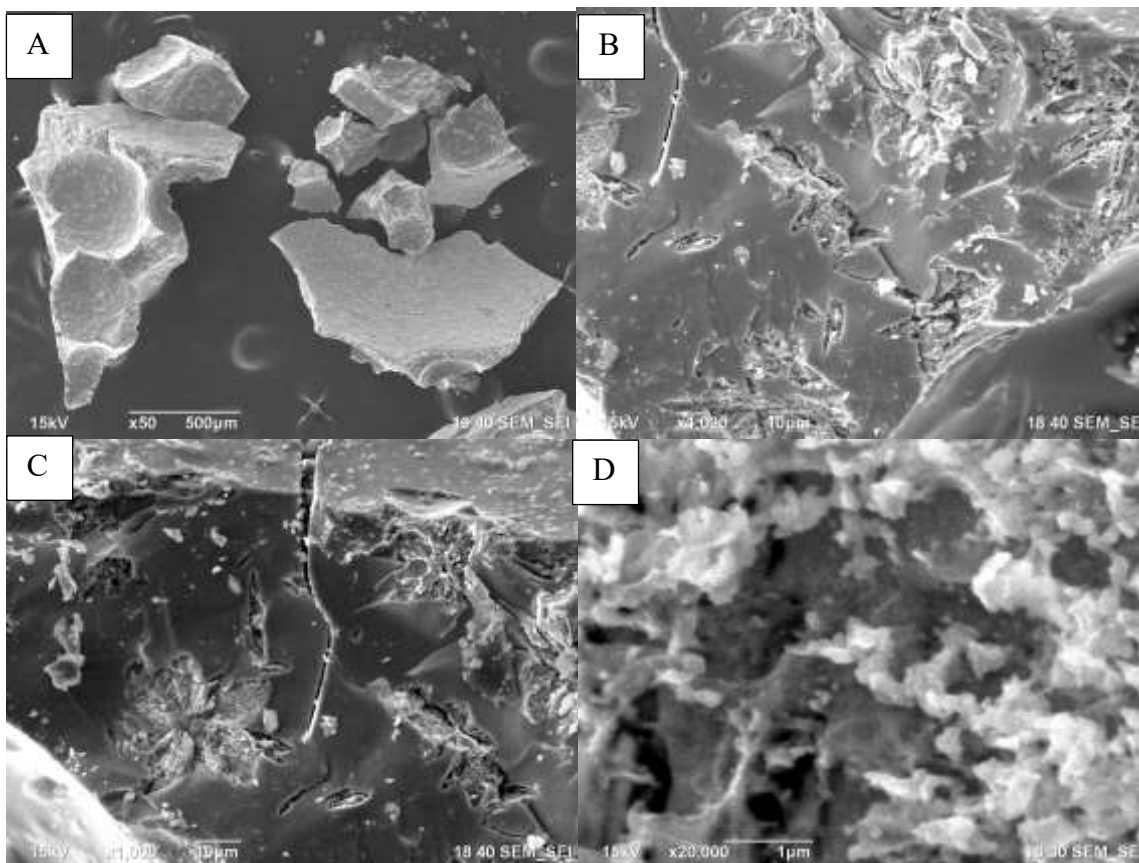


Figura 46. Micrografías del Catalizador P1-WS₂ a X50 (a), X1000 (b, c) y X20,000(d) magnificaciones.

Las micrografías de SEM del catalizador P2-WS2 se muestran en la figura 47 a diferentes ampliaciones. En la micrografía (a) se observa que el material se encuentra conformado por aglomerados de partículas entre 200 a 300 μm del catalizador de WS2, esto debido al tratamiento térmico del precursor catalítico, estas partículas se encuentran conformadas por estructuras más pequeñas como se muestran en las imágenes (b, c y d) a mayores ampliaciones, estas partículas pequeñas son de un tamaño de 0.5 a 3.0 μm .

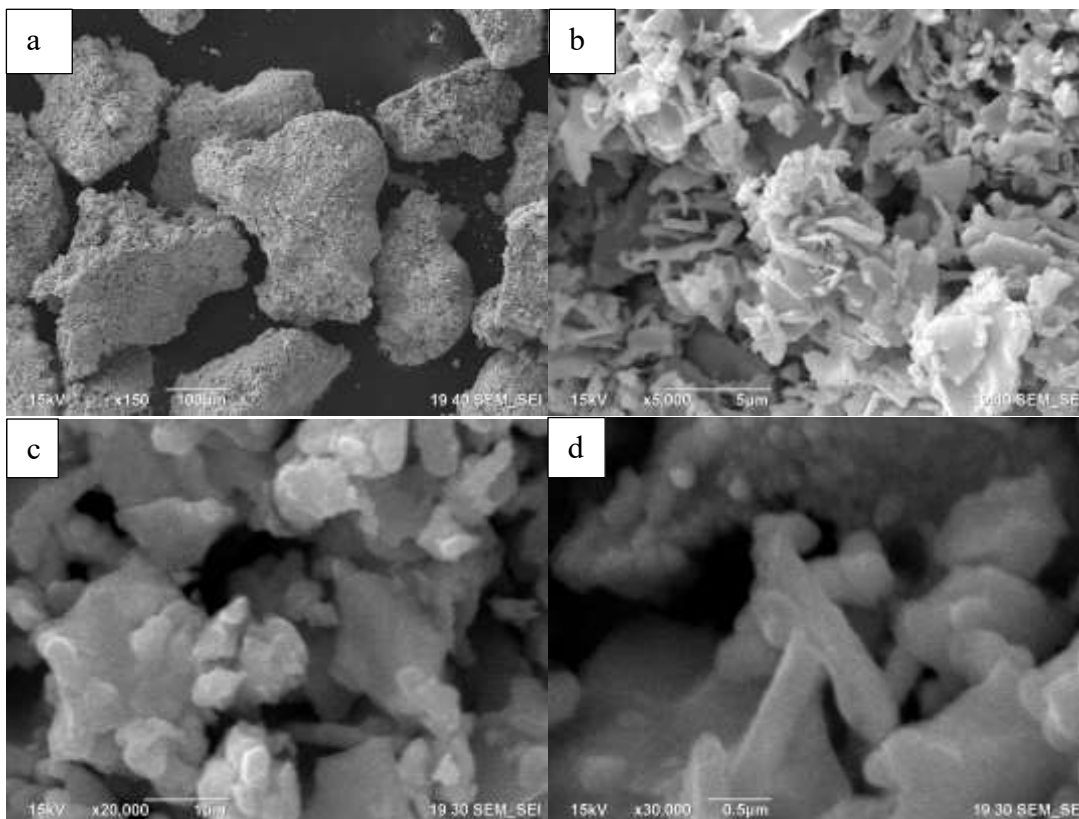


Figura 47. Micrografías del Catalizador P2-WS2 a X150 (a), X5,000 (b), X20,000 (c) y X30,000(d) magnificaciones.

Las micrografías de SEM del catalizador P3-WS2 se muestran en la figura 48. En general estos aglomerados de partículas del WS2 son relativamente más grandes que los de los anteriores catalizadores P1-WS2 y P2-WS2, en la micrografía de la figura (a) está tomada de un extremo del material catalítico de WS2, y en la figura (b) se presenta una magnificación de la parte rugosa y se aprecia que está conformada por partículas aglomeradas, la micrografía (c) está tomada de un extremo de la imagen (b) para distinguir la morfología del catalizador la cual presenta hojuelas tipo “escamas”, por ultimo a mayor ampliación en la figura (d) se observa que estas hojuelas son menores a una micra.

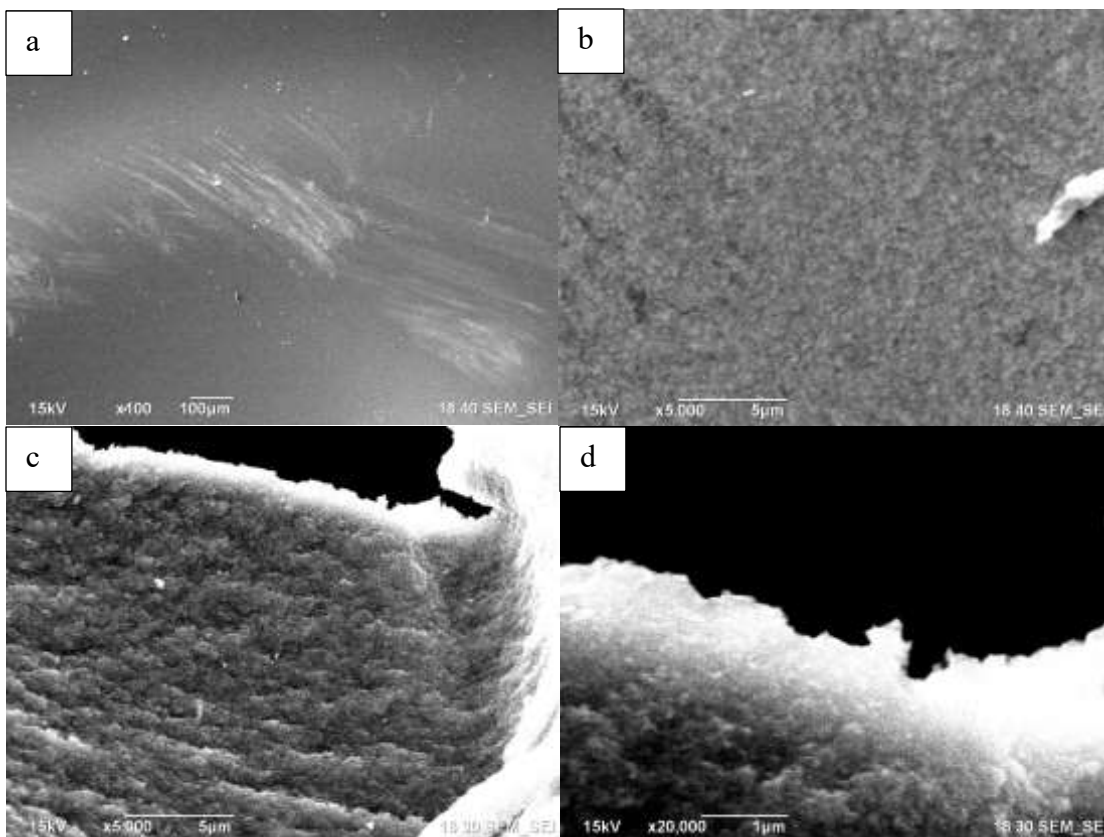


Figura 48. Micrografías del Catalizador P3-WS2 a X100 (a), X5,000 (b y c) y X20,000(d) magnificaciones.

Es posible observar que estos materiales son conformados por pequeñas partículas otorgando una estructura esponjosa y una morfología irregular. Lo anterior se puede deber a la liberación de gases debido a la descomposición de la parte orgánica, así mismo, la morfología de estos catalizadores a esta escala es semejante a las reportadas para los catalizadores formados por los compuestos de tetraalquilamonio que reporta Alonso et al [36, 47].

6.3.1.2. CARACTERIZACION POR EDX

El análisis cualitativo por energía dispersiva de rayos-X (EDX, por sus siglas en ingles) para los catalizadores P1-WS2, P2-WS2 y P3-WS3, se presentan en las Figuras 49-51. Estos análisis confirman la presencia de tungsteno, azufre, fósforo, carbono y oxígeno. La presencia de tungsteno y azufre se debe a la formación de WS₂ u otras especies de sulfuros de tungsteno presentes. La presencia de carbono y fósforo se debe a los residuos de calcinación de la parte orgánica de los precursores T-TPF, T-BTF y T-THF. El oxígeno en las muestras puede deberse a la formación de óxidos cuando las muestras entraron en contacto con el aire del medio ambiente durante la manipulación de éstas.

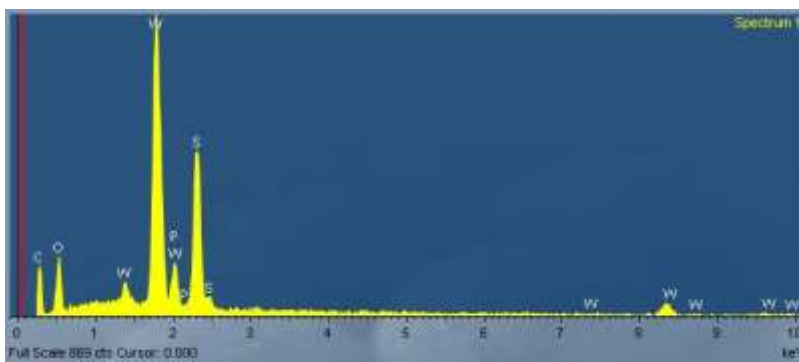


Figura 49. Análisis por EDX del Catalizador P1-WS2.

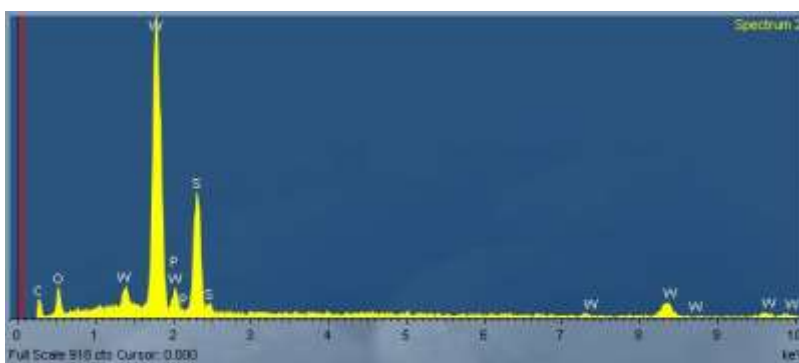


Figura 50. Análisis por EDX del Catalizador P2-WS2.

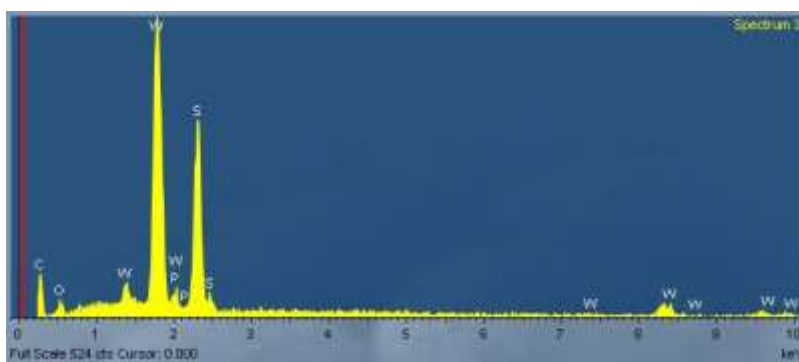


Figura 51. Análisis por EDX del Catalizador P3-WS2.

El análisis cuantitativo cualitativo por energía dispersiva de rayos-X (EDX, por sus siglas en inglés) para los catalizadores P1-WS2, P2-WS2 y P3-WS3, se presenta en la tabla 12 en forma de % atómico.

Tabla 12. porcentajes atómicos de cada elemento en cada catalizador.

<i>Catalizadores</i>	<i>P1-WS2</i>	<i>P2-WS2</i>	<i>P3-WS2</i>
<i>Elemento</i>	(% atómico)		
<i>P</i>	3.1 %	2 %	1.1 %
<i>C</i>	44.7 %	35.7 %	64.66 %
<i>S</i>	15.5 %	18.8 %	12.81 %
<i>W</i>	8.6 %	14.59 %	5.81 %
<i>O</i>	28.0 %	28.9 %	15.58 %

De acuerdo a la tabla 12 los elementos de los catalizadores de WS₂ presentan las siguientes relaciones atómicas:

- W₁S_{1.8}C_{5.2}O_{3.25} para P1-WS2
- W₁S_{1.3}C_{2.44}O_{1.97} para P2-WS2
- W₁S_{2.2}C_{11.1}O_{2.9} para P2-WS2

6.3.1.3. CARACTERIZACION POR XRD

En la Figura 52 se muestran los patrones de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en ingles) de WS₂ para los catalizadores P1-WS2, P2-WS2 y P3-WS3 preparados a partir de los precursores T-TPF, T-BTF y T-THF.

En general, las reflexiones que se muestran en los difractogramas son anchas y con intensidades débiles en los 3 catalizadores, esto implica que se trata de materiales pobremente cristalinos. El pico (002) que se muestra generalmente en los patrones de difracción del WS₂ y que de acuerdo a la intensidad indica el grado del apilamiento de las láminas del WS₂ en la dirección “c”, en este caso, casi no se observa, esto implica que aparentemente se trata de materiales monolaminares de WS₂, sin embargo, si se observan otros planos cristalinos (100, 110) que indican alta distorsión y defectos de los planos de las láminas de WS₂ [20, 27, 47].

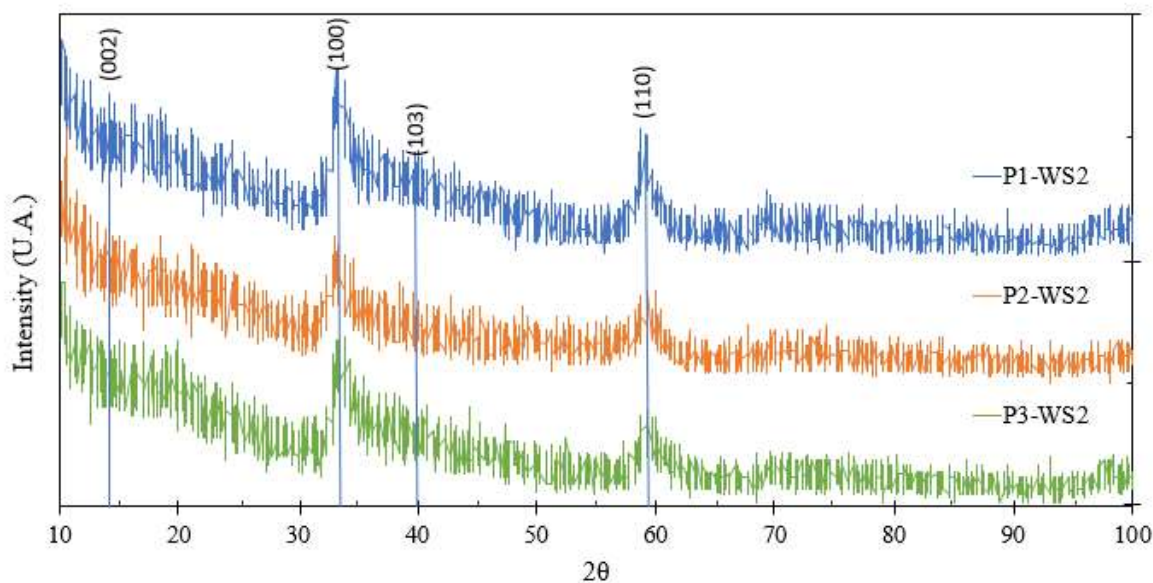


Figura 52. Patrones de difracción de rayos X de WS₂ para los catalizadores P1-WS2, P2-WS2 y P3-WS3

6.3.1.4. CARACTERIZACION POR TEM

El análisis de la estructura a nivel nanométrico y para determinar el apilamiento y la longitud de las láminas de la estructura del WS₂, se llevó a cabo por medio de la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

En la figura 53, se presentan las micrografías representativas a), b) y c) de los catalizadores P1-WS₂, P2-WS₂ y P3-WS₃ respectivamente. El análisis estadístico de apilamiento y longitud de cada catalizador se obtuvo de un análisis de 5 micrografías de cada catalizador y se presentan en la figura 54.

Las micrografías de los 3 catalizadores revelan la estructura típica del WS₂ con una distancia interplanar en la dirección (002) de 0.62 nm. Primeramente, la micrografía (a) correspondiente al catalizador P1-WS₂ presenta una estructura con un conjunto de planos (002) en todas direcciones. El análisis estadístico de apilamiento (A) y longitud (B) de este catalizador, se muestra en la figura Y, de acuerdo a la estadística, revela que existe un apilamiento casi nulo de las laminillas de WS₂ y que en su mayoría presentan longitudes que van de 5 a 11 nm. Por otra parte, la micrografía (b) del catalizador P2-WS₂ presenta una estructura aparentemente más cristalina que el catalizador P1-WS₂, ya que se observa mayor apilamiento en la dirección (002), esto se puede corroborar en el análisis estadístico de apilamiento (C) y longitud (D) que se muestran en la figura Y, existe un mayor apilamiento de las láminas (entre 2 a 6) de la estructura de WS₂, la mayoría de las láminas presentan longitudes desde 7 hasta 17 nm, sin embargo el apilamiento de este catalizador no se refleja en el patrón de difracción de rayos-X, por lo que se sugiere que las láminas se encuentran distorsionadas que generan un mayor número de defectos o sitios activos, por lo que pudieran tener mayor actividad catalítica, Finalmente, se muestra la micrografía (c) del catalizador P3-WS₂ con una estructura que presenta un conjunto de planos (002) en todas direcciones. El análisis estadístico de apilamiento (E) y longitud (F) se muestra en la figura Y, la mayoría de las laminillas de WS₂ están entre 1 a 3 en apilamiento y presentan longitudes de 1 hasta 7 nm mayormente.

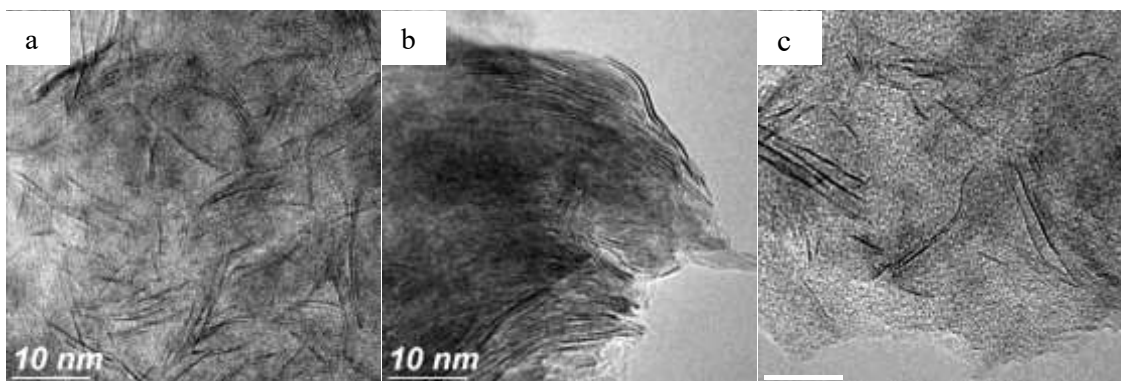


Figura 53 . Micrografías TEM del Catalizador (a) P1-WS₂, (b) P2-WS₂ y (c) P3-WS₃.

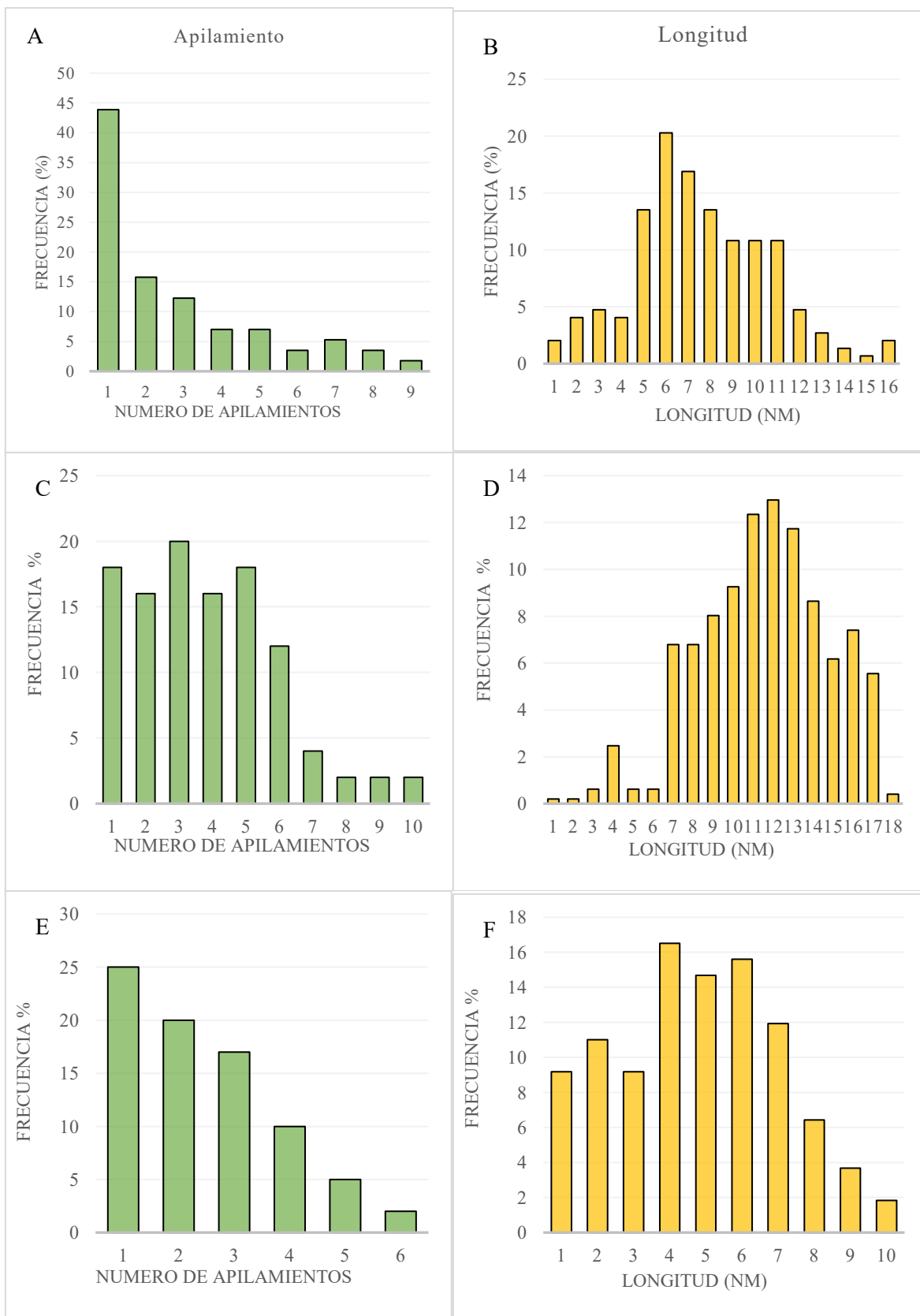


Figura 54. Análisis estadístico TEM de apilamiento y longitud de los catalizadores (A y B) P1-WS2, (C y D) P2-WS2 y (E y F) P3-WS3.

6.3.1.5. CARACTERIZACION POR BET

Los resultados de área superficial de los catalizadores P1-WS2, P2-WS2 y P3-WS3 se presentan en la tabla 13.

En general el área superficial que se presenta en los 3 catalizadores es baja, esto se puede deber a especies de carbono remanentes durante la descomposición a 400°C, ya que de acuerdo al análisis termogravimétrico, los materiales organometálicos necesitan mayor temperatura de descomposición (mínimo 600 °C) para obtener los catalizadores de WS2 sin carbono. Estos compuestos de carbono obstruyen los sitios activos y los poros de la estructura del catalizador.

Tabla 13. Área superficial de los catalizadores P1-WS2, P2-WS2 y P3-WS3.

Catalizador	Área BET (m ² /g)
P1-WS2	4
P2-WS2	7
P3-WS2	14

6.3.1.6. ANALISIS DE ACTIVIDAD CATALITICA

En la Tabla 14, se presentan los resultados de actividad catalítica con un máximo de actividad a 320°C para los catalizadores P1-WS2, P2-WS2 y P3-WS3 de 3.883×10^{-8} mol/l.g.s, 3.96×10^{-8} mol/l.g.s y 2.59×10^{-8} mol/l.g.s respectivamente.

Se observa que los 3 catalizadores presentaron actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración del 3-metiltiofeno con una conversión máxima a 320 °C de 1 % para el catalizador P2-WS2 y de .8% para los catalizadores P1-WS2 y P3-WS3, los 3 materiales presentaron preferencia hacia la ruta de desulfuración directa, teniendo mejor efectividad el catalizador P2-WS2. En general los 3 catalizadores presentaron arriba del 97% de productos de desulfuración directa respecto a todos sus productos en hidrogenación y desulfuración de la reacción del 3-metiltiofeno.

Se observa que para los 3 catalizadores en la desulfuración directa se obtiene alrededor de 80% de producto, el cual está comprendido por el 2-metil buta-1, 3-dieno. En la primera hidrogenación que genera la especie 2-metil, 1-buteno y sus isómeros los cuales comprende del 17 al 19 % de productos, mientras que en la segunda hidrogenación se genera el producto 2-metilbutano el cual comprende el 2 %. El producto de la ruta de hidrogenación 2-metil butanotiol comprende como máximo el 3%.

Tabla 14. Actividad catalítica de los catalizadores P1-WS2, P2-WS2 y P3-WS3.

	P1-WS2			P2-WS2			P3-WS2		
	280 C°	300 C°	320 C°	280 C°	300 C°	320 C°	280 C°	300 C°	320 C°
X	.3%	.4%	.8%	.4%	.5%	1%	.27%	.4%	.8%
DSD/ HYD	355	393	414	218	733	1077	126.8	290	354
SDDS	99.68	99.7	99.75	99.76	99.86	99.9	99.21	99.65	99.71
HYD	0.28	0.25	0.24	0.14	0.13	0.09	0.78	0.33	0.28
DSD	80.87	79.28	79.27	80.06	80.02	79.21	81.5	81.89	79.75
1 HYD	19.12	20.71	18.59	19.97	19.97	19.72	18.4	18.15	19.34
2 HYD	0	0	2.12	0	0	1.062	0	0	0.90
-rA *10 ⁸	1.347	1.87	3.883	1.152	2.146	3.96	.931	1.37	2.59

Cabe mencionar que estos resultados de actividad catalítica son bajos comparados con los catalizadores reportados por Alonso et al [47], sugerimos que la baja actividad se debe a la descomposición térmica incompleta de estos de estos materiales, por lo que es posible aumentar la actividad con una descomposición a mayor temperatura para eliminar la mayor cantidad de carbono, por otra parte también aumentar la concentración de WS2 en el reactor catalítico, sin embargo es importante mencionar que la ruta preferencial es de la desulfuración directa para obtener mayor cantidad de compuestos olefinicos.

A diferencia de los catalizadores generados de los precursores sintetizados en este trabajo, se sugiere que los catalizadores de Alonso et al [47] fueron más efectivos debido que al ser sometidos a una reacción *in situ* con el DBT, al estar en contacto continuo con él DBT estos funcionaron como líquidos iónicos en una EDS [58], siendo afines al azufre y al momento de comenzar a descomponerse comenzaron a reaccionar de manera efectiva.

Por otra parte, debido a que la descomposición de los catalizadores P1-WS2, P2-WS2 y P3-WS3 no fue completa se sugiere utilizar presiones mas altas y/ o temperaturas más altas. De esta forma se podría aumentar la actividad catalítica y el área superficial [20, 27].

Al observar el análisis elemental EDX es posible inferir que a mayor cantidad de carbono presente en la muestra menor actividad catalítica, o bien como se mencionó antes la fase orgánica no se completó de descomponer.

Así mismo, se observa que los catalizadores generados de los precursores con estructuras fenólicas presentaron mayor actividad y menor carbono remanente que aquel con compuestos orgánicos lineales.

A pesar del que el catalizador P2-WS2 aparentemente tiene laminas más largas, se puede sugerir que al ser curvas presentan más defectos y por ello presenta mayor actividad catalítica.

5. CONCLUSIONES

- Según la caracterización de los compuestos T-TPF, T-BTF y T-THF Uv-Vis, IR, RMN de ^1H y ^{13}C , se confirmaron las estructuras propuestas de estas nuevas moléculas de tiotungstato de tetraalquilfosfonio.
- Según el análisis de actividad catalítica, XRD y TEM, el descomponer los compuestos T-TPF, T-BTF y T-THF generados a partir de intercambiar iónicamente en medio acuoso el grupo amonio en el TTA por grupos tetraalquilfosfonio genero estructuras que pueden ser utilizadas como precursores catalíticos.
- Como se observa en los análisis de actividad catalítica SEM, TEM y XRD, con el método de descomposición térmica de tiosales con líquidos iónicos tiotungstatos de tetraalquilfosfonio, se obtuvieron catalizadores másicos de WS_2 con propiedades estructuras esponjosas, laminillas cortas, con defectos y sin apilar y actividad catalítica con preferencia hacia la DSD, similares a los sintetizados a partir de tiotungstatos de tetraalquilamonio.
- Según XRD y TEM nuevos catalizadores de WS_2 fueron pobremente cristalinos y presentaron ruptura y exfoliación, por lo que el pico 002 no aparece en los difractogramas de rayos X, esto es debido a los grupos tetraalquilfosfonio que se eliminarán del precursor, por lo que el catalizador de WS_2 obtenido genero la ruta de desulfuración directa en la reacción de HDS del 3MT.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1]. Osborne, D., "The origins of petroleum", The Atlantic, febrero de 1986
- [2]. Susana Chow Pangtay "Petroquímica y sociedad.", Fondo de cultura Económica, México, 1998.
- [3]. Lanuza, J. A., Petróleo, Editorial Offset, México, 1986.
- [4]. Secretaría de Energía. "Tipos de Petróleo" en Instituto Mexicano del Petróleo. México, (2014). en: <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos> [30 de abril de 2018].
- [5]. Kraus, R., "Prospección, perforación y producción de petróleo y gas natural" en Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo Volumen III. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales Subdirección General de Publicaciones. 1998. en: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/Enciclopedia OIT/tomo3/75.pdf> [30 de Abril de 2018]
- [6]. Secretaría de Energía. "Refinación" en Instituto Mexicano del Petróleo. México en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/6977/Refinacion_Web.pdf (30 de Abril del 2018)
- [7]. Gary James H y Handwerk Gleen E., "Petroleum Refining, Technology and Economics", Third Edition, Marcel Dekker, New York, pages 441, 1994.
- [8]. Henley E. J. y Seader J. D., "Operaciones de Separación por Etapas de Equilibrio en Ingeniería Química", Edit. Reverté, Barcelona España, 2000.
- [9]. Smith Robin, "Chemical Process Design", McGrae Hill, New York, pages 459, 1995.
- [10]. The International Council on Clean Transportation (ICCT). Refinación del petróleo y producción de gasolina y diesel con contenido ultra bajo de azufre. Bethesda, Maryland: The International Council on Clean Transportation. 2011
- [11]. Petróleos Mexicanos (PEMEX). (2010). Términos usados en la industria petrolera. México: PEMEX. En: http://ebdi.pemex.com/bdi/docs/Diccio_marzo_2006_-4_en.pdf (30 de abril de 2018)
- [12]. Secretaría de Energía (SENER). Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2016-2030. México: Secretaría de Energía. En: http://www.olade.org/realc/docs/doc_103522_20170501101247.pdf (30 de abril) 2016
- [13]. Inegi. "El Petróleo" Economía 2017 en: <http://cuentame.inegi.org.mx/economia/petroleo/tipos.aspx?tema=E> (30 de abril del 2018)
- [14]. Secretaría de Energía (SENER). "Normas" en: <http://www.anpact.com.mx/m>

arco/normas/NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.pdf (30 de abril del 2018)

- [15]. Sergio Fuentes, Gabriela Diaz, "CATALIZADORES. ¿LA PIEDRA FILOSOFAL DEL SIGLO XX?" Segunda edición, Fondo de cultura Económica, México, 1997.
- [16]. Gadi Rothenberg. Catalisis. Alemania: Wiley VCH. 2008
- [17]. J.M. Thomas, W.J. Thomas. Principles and practice of heterogeneous catalysis. Alemania: Wiley VCH. 1997
- [18]. Esther, G. M. (Universidad M. de S. N. de H. Catalizadores Másicos Trimetálicos Ni-WMo: influencia de la composición de W:Mo y evaluación en la reacción conjunta HDS-HDN. 2011
- [19]. Inamura, K., Uchikawa, K., Matsuda, S., & Akai, Y. Preparation of active HDS catalysts by controlling the dispersion of active species. Applied Surface Science, 121-122, 468–475.1997 doi:10.1016/S0169-4332(97)00331-0
- [20]. Pecoraro, T.A., and Chianelli, R.R. Hydrodesulfuration catalysis by transition metal sulfides. Journal of catalysis 67: 430-445.
- [21]. Ishihara, A., Itoh, Hino, T., Masatoshi, N., Qi, P., and Kabe, T. Effects of solvents on deep hidrosulfuration of benzotiphen and dibenzotiphen. Journal of Catalysis 140: 184-189. 1993
- [22]. Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M., Vrinat, M. Hydrodesulfuration of methylidibenzotiphen: a detailed mechanistic study. Applied Catalysis A: General 187: 179-186. 1999
- [23]. Díaz de León, J. N. Binary γ -Al₂O₃- α -Ga₂O₃ as supports of NiW catalysts for hydrocarbon sulfur removal. Applied Catalysis B: Environmental 181, 524–533. 2016 doi:10.1016/j.apcatb.2015.08.028
- [24]. Chianelli, R.R. Fundamental studies of transition metal sulfide Hydrodesulfuration Catalyst, Catal. Rev. Eng 26 (3&4)361-396. 1984.
- [25]. Voorhoeve, R.JH. Electron Spin Resonance Study of Active Centers in Nickel-Tungsten Sulfide Hydrogenation Catalysts, J. of catal. 23: 236-242. 1971.
- [26]. Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W. Introduction to Hydrodesulfuration and hydrodenitronigenation. Hydrodesulfuration and Hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering. Kodansha and Wiley-VCH. Tokyo, 4-16, 36-37, 350-352. 1999.
- [27]. An V, Irtegov Y, Khaskelberg M. Tribological properties of nanolamellar tungsten disulfide doped with zinc oxide nanoparticles. SpringerPlus. 2015

- [28]. Liang, K. S., R.R. Chianelli, F.Z. Chien and S.C. Moss. Structure of poorly Crystalline MoS₂. A modeling Study. Journal of Non- Crystalline Solids 79: 251-273. 1986.
- [29]. Roxlo, C. B., M. Daage, A. F. Ruppert y R.R. Chianelli. Optical Absorption and catalytic activity of Molybdenum sulfide Edge Surfaces. J. Catal 100: 176-184. 1986
- [30]. Hagenbach, G., Courty P, Delmon B, J. Catal. 23, 295. 1971.
- [31]. Candia, R. B.J. Clausen y H. Topsøe. On the Role of Promoter Atoms in Unsupported Hydrodesulfuration Catalysts: Influence of Preparation Methods. Bull. Soc. Chim Belg. 90 (12) p.1225.1981
- [32]. Chianelli, R.R. Molybdenum Disulfide in the poorly Crystalline "Rag" Structure, Science 203, p. 1105-1107.1979
- [33]. Candia, R. et al. The origin of catalytic synergy in unsupported Co-Mo HDS. J. of Catal. 77, 567-566. 1982
- [34]. Fuentes S.G., F. Pedraza, H. Rojas y N. Rosas. The influence of a new preparation method on the catalytic prepared of CoMo and NiMo sulfides, J. Catal. 113: 535-539. 1988
- [35]. Bonomi, F., S. Iametti, D.M. Kurtz, Jr. Acceleration by Fe (ii) of thiomolybdate formation from aqueous molybdate and sulfide. A simplified synthesis. Inorganica Chimica Acta 193, p. 125-128. 1992
- [36]. Alonso, G., M. Del Valle, J. Cruz y S. Fuentes. Study of MoS₂ Catalyst Prepared *in situ* for Hydrodesulfurization Reactions. American Institute of Physics conference Proceedings 378: 552-555. 1996
- [37]. Daage, M., R.R. Chianelli y F. Ruppert. Structure-function relation in layered transition Metal sulfide Catalysts. En: Guzzi et al (eds) Proceedings of 10th Int. Congress on Catalysis, 19-24, July 1992, Budapest, Hungary. Elsevier Science Publisher p. 571-580. 1993
- [38]. Chianelli, R.R. Amorphous and poorly crystalline Transition Metal Chalcogenides, International Reviews in Phys. Chem. 2 p. 127-165. 1985
- [39]. Zdrzil, M. Recent Advances in Catalysis Over Sulfides. Catalysis Today. 3(4): 269-365. 1988
- [40]. Furimsky, E. y C. H. Amberg. Canad. Properties and surface Area of MoS₂ J. Chem 53, 3567. 1975

- [41]. Frety, R. M. Breyse, M. Lacroix y M. Vrinat. Unsupported MoS₂ and WS₂ model catalysts: Influence of Textural properties on Hydrodesulfurization and Hydrogenation Activities. *Bull. Soc Chem. Belg.* 94, 663. 1984
- [42]. Ramanathan K. y S. W. Weller. Characterization of tungsten disulfide Catalyst. *J. Catal.* 95:249-259. 1985
- [43]. K. Vega-Granados, M. Del Valle, A. Licea-Claverie, G. Alonso-Núñez, R. Romero-Rivera¹, L. López-Sosa¹, M. Avalos-Borja, J. Cruz-Reyes
- [44]. Wang, H.W., Pskeldon, G. E. Thompson, G.C. Wood. Synthesis of Molybdenum disulphide by acidification of ammonium tetrathiomolybdate solutions, *J. Mat. Sci. Lett.* V. 15, Iss 6 pp. 494-496. 1996
- [45]. Pecoraro, T.A., Russell, R. Chianelli, U.S. Patent 4,528, 089. 1985
- [46]. Stiefel, E.I. Molybdenum and Molybdenum- containing Enzymes, Pergamon, New York and Oxford p. 41. 1980
- [47]. Alonso G. G. Aguirre, I.A. Rivero, J. Cruz y S. Fuentes. Synthesis and characterization of tetraalkylammonium thiomolybdates and thio tungstates in aqueous solution. *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 274/1 pp. 108-110. 1998
- [48]. Cramer, S. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 339. 1978
- [49]. Muller, A., W. Hellman, J. Schneider, U. Schinanski, U. Demmer, A. Trautwein and U. Bender Some new aspects aspects of the coordination Chemistry of thiometallate Ligands. *Inorganica Chimica Acte*, 65 p. L41-L42. 1982
- [50]. Stiefel, E. I., and R.R. Chianelli. In Nitrogen Fixation; A. Muller, W.E. Newton, Eds., plenum New York. 1983
- [51]. Muller A. and E. Diemann. The Bis(tetrathiotungstate)nickelate (II), Ion. A novel Complex with the WS₄⁻² Ion as a ligand. *Chemical Communications* p. 65. 1971
- [52]. McDonald, J. W., G.D. Friesen, L. D. Rosenhein and W.E. Newton; Syntheses and Characterization of Ammonium and Tetraalkylammonium thiomolibdates and thiotungstates. *Inorganica Acta.* 72, p. 205-210. 1983
- [53]. A. Jayaraman, F. H. Yang and R. T. Yang, *Energy Fuels*, 2006, 20, 909.
- [54]. P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, 2003.

- [55]. Asumana, C., Yu, G., Li, X., Zhao, J., Liu, G., & Chen, X. Extractive desulfurization of fuel oils with low-viscosity dicyanamide-based ionic liquids. *Green Chemistry*, 12(11), 2030. 2010. doi:10.1039/c0gc00118j
- [56]. Shu, C., Sun, T., Zhang, H., Jia, J., & Lou, Z. A novel process for gasoline desulfurization based on extraction with ionic liquids and reduction by sodium borohydride. *Fuel*, 121, 72–78. 2014 doi:10.1016/j.fuel.2013.12.037
- [57]. Nie Y, Li CX, Wang Z. Extractive desulfurization of fuel oil using alkylimidazol and its mixture with dialkylphosphate ionic liquids. *Ind Eng Chem Res* 2007;46: 5108–12.
- [58]. Abelshauser, Werner German Industry and Global Enterprise: BASF: The History of a Company (en inglés). Cambridge University Press. pp. 15-19. 2004.
- [59]. R Prado, CC Weber. *Applications of Ionic Liquids. Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids*, 2016
- [60]. Del Sesto, R. E., Corley, C., Robertson, A., & Wilkes, J. S. Tetraalkylphosphonium-based ionic liquids. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690(10), 2536–2542. 2005. doi:10.1016/j.jorganchem.2004.09.060
- [61]. H. Scott Fogler. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 3rd edition, Pearson education. Mexico. 2001
- [62]. Jhon. P. Sibilia. *A guide to materials characterization and chemical analysis*. First Edition. VCH, 1998.
- [63]. *Química organica, Transiciones electronicas espectroscopia UV-VIS*, extraído el 12 de marzo del 2019 de: <http://www.quimicaorganica.net/transiciones-electronicas-espectroscopia-vis-uv.html>
- [64]. M. J. K. Thomas. *Ultraviolet and visble spectroscopy*. 2nd Edition, John Wiley and Sons. New York.1996
- [65]. B. Smith. *Infrared Spectral interpretation*. 1st Edition, CRC Press, Florida. 1999
- [66]. Skoog, Holler, Nieman. *principles of Instrumental Analysis*. Fifth Edition. Saunders College Publishing. 1985.
- [67]. James Keeler. *Understanding NMR spectroscopy*. First edition. Jhon Wiley and Sons. 2005.
- [68]. Ludwig Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, 5th. Edition, Springer

- [69]. J. Goldstein, Scanning Electron Microscope and Xray Microanalysis: third Edition, Springer US, 2003
- [70]. Deacon, G., Jones, R., & Rogasch, P. (1963). The Infrared Spectra of Quaternary 'onium Cations of Group VB Elements. II. Vibrational Assignments for Some Tetraphenyl-, Triphenylmethyl-,Triphenylmethyl-, Tetraethylphosphonium Salts. Australian Journal of Chemistry, 16(3), 360. doi:10.1071/ch9630360