



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR
TRIMETÁLICO Mo-W-X, CON DIFERENTES RELACIONES ATÓMICAS
DE X, DONDE X= Fe, Co, Ni y Cu"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERIA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I.Q. Elienai Gaxiola Mejía

Tutor: Dra. Amelia Olivas Sarabia



Ensenada, B.C., México 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

DEDICATORIA

A mis padres que me han dado todo su amor, fortaleza, y apoyo, los amo.

A mi hermano, por la alegría que me das,

Y a toda mi familia.

A G R A D E C I M I E N T O S

A la Dra. Amelia Olivas Sarabia, asesora del proyecto de tesis, por su apoyo, aportaciones y disposición durante el desarrollo del proyecto de investigación, por los consejos proporcionados.

Al Dr. Sergio Fuentes Moyado y la Dra. Rebeca Silva Rodrigo, miembros del comité tutor, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, por sus aportaciones hechas.

Al Dr. Juan Cruz Reyes y al Dr. Mario Del Valle Granados de la Universidad Autónoma de Baja California, por el tiempo y la atención prestada al momento de realizar las pruebas de actividad catalítica, así como también a la revisión de la tesis.

Al Dr. Andrey Simakov y al Dr. Homero Galván por sus contribuciones hechas a este trabajo.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología, además a su personal técnico de :

Laboratorio de catálisis: M. C. Erick Flores Aquino

XRD: M. C. Martha Eloisa Aparicio Ceja

SEM: Ing. Israel Gradilla Martínez

TEM: Ing. Francisco Ruiz Medina

Cómputo: Margot Sáinz y Juan Peralta

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar los estudios de maestría.

A la Dra. Nina Bogdantchicova por su gran apoyo.

A Marlene, Mayra, Brenda, Evelyn y Priscy, por su amistad y por todos los bellos momentos que hemos pasado juntos.

A Andrés y a Paty por hacer más agradable mi estancia en Ensenada.

A Isait López Santillanes y Raúl Moreno Mendoza, porque siempre me han guiado, apoyado y por formar parte de mi vida.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
I. ANTECEDENTES	
I.1 Hidrodesulfuración (HDS).....	2
I.1.1 Mecanismo de reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.....	5
I.2 Hidrogenación de bifenilo.....	7
I.3 Preparación de catalizadores de sulfuros de metales mixtos.....	9
I.4 Objetivos.....	10
I.5 Hipótesis.....	11
II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
II.1 Síntesis de los catalizadores trimetálicos.....	12
II.1.1 Síntesis de tiomolibdato de amonio (TMA).....	12
II.1.2 Síntesis de tiotungstato de amonio (TTA).....	13
II.1.3 Síntesis del bimetálico Mo-W.....	13
II.1.4 Descomposición del catalizador Mo-W-X.....	16
II.2 Caracterización.....	16
II.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	17
II.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	20
II.2.3 Difracción de rayos-X (XRD).....	22
II.2.4 Área superficial.....	26
II.2.5 Pruebas de actividad catalítica.....	28
II.2.5.1 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.....	29
II.2.5.2 Hidrogenación de bifenilo.....	31
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
III.1 Morfología.....	32
III.2 Estructura (Difracción de rayos-X XRD).....	53
III.3 Composición.....	61
III.4 Área superficial.....	66
III.5 Actividad catalítica.....	68
III.5.1 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.....	68
III.5.2 Hidrogenación de bifenilo.....	76
IV. CONCLUSIONES	81
REFERENCIAS	83
APÉNDICE	86

RESUMEN

Los sulfuros de los metales de transición forman un importante grupo de materiales que exhiben propiedades físicas y químicas importantes. En catálisis su principal uso ha sido en procesos de hidrotratamiento que involucran reacciones de hidrogenación total, donde actúan como catalizadores y provocan el rompimiento de enlaces carbono-azufre, carbono-nitrogeno y carbono-oxígeno. Estas reacciones son aplicadas a procesos como hidrodesulfuración [1], hidrogenación [2], hidrodeoxigenación [3], que forman parte de la etapa de hidrotratamiento, usado en la industria petroquímica. En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de catalizadores trimetálicos de la forma X-Mo-W, donde X= Fe, Co, Ni y Cu, a partir de la descomposición de precursores trimetálicos. Se utilizaron diferentes relaciones atómicas: 0.33, 0.50 y 0.70 para el valor atómico de X.

Para analizar los catalizadores sintetizados, se llevó a cabo mediciones de área superficial mediante el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), así como el análisis de la actividad catalítica de dichos catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y en la hidrogenación de bifenilo. Así mismo, con el fin de obtener información sobre su morfología y estructura cristalina, se realizó la caracterización de los catalizadores trimetálicos por las siguientes técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de electrones (EDS), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos-X (XRD).

La incorporación de un tercer metal influyó en la formación de fases independientes formadas con azufre y el tercer metal o con el tercer metal y MoS₂. Las diferentes fases encontradas tuvieron tamaños de cristal variable lo que influyó en el área superficial específica.

INTRODUCCIÓN

En Catálisis heterogénea, metales y metales soportados son usados para disminuir la energía de activación favoreciendo la rapidez de una reacción química. De acuerdo al tipo de catalizador y a los fenómenos asociados a éste, se pueden obtener de manera selectiva productos específicos, por lo general de mayor valor agregado, que son aplicados en la industria química.

El hidrotratamiento se refiere a una gran variedad de procesos de hidrogenólisis e hidrogenación catalítica en los cuales los heteroátomos de azufre, nitrógeno, oxígeno y de metales (Ni, V, Fe) son removidos y los hidrocarburos insaturados se saturan. La característica principal de las operaciones involucradas en el hidrotratamiento, es que no existen cambios esenciales en la distribución del tamaño molecular, en contraste con el craqueo o rompimiento catalítico. Por otro lado, los compuestos de azufre en el petróleo crudo son venenosos para catalizadores de metales nobles usados en refinerías y también causan emisiones ambientalmente dañinas (NO_x , SO_x). Lo cual enfatiza la necesidad de bajar el contenido de azufre en los combustibles de transportación, de tal forma, que en los últimos años, se han mejorado los procesos para remover el azufre presente en las fracciones pesadas del petróleo. El proceso más importante y más empleado es la hidrodesulfuración (HDS), ya que es el más factible económicamente. El campo de la hidrodesulfuración catalítica emergió justo antes y durante la Segunda Guerra Mundial. El descubrimiento de los catalizadores que aún son empleados hoy en día están relacionados, por un lado, con el desarrollo de procesos de hidrogenación del carbón y por otro lado con el desarrollo de catalizadores para la síntesis de amonio y metanol. En la HDS los catalizadores basados en sulfuros de metales de transición son muy efectivos para efectuar las diversas reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. Dentro de los sulfuros de metales de transición, los sulfuros de molibdeno y tungsteno han mostrado ser buenos catalizadores en el hidrotratamiento [4-5].

I. ANTECEDENTES

I.1 Hidrodesulfuración (HDS)

Actualmente, los óxidos o sulfuros de metales de transición catalizan varias reacciones relacionadas a la hidrogenación y la hidrogenólisis. Aunque emplean temperaturas y presiones relativamente elevadas, son más estables a altas temperaturas que los catalizadores metálicos. El catalizador más común y uno de los más utilizados en el proceso de hidrodesulfuración es la mezcla de óxidos de cobalto y molibdeno soportados en γ -alumina, los cuales son sulfurados antes de utilizarse [6]. Los óxidos de níquel-molibdeno y níquel-tungsteno son también conocidos como sistemas de catalizadores efectivos para este proceso [7]. Los sulfuros de molibdeno son activos para la hidrogenólisis de aldehídos, cetonas, fenoles y ácidos carboxílicos a sus correspondientes hidrocarburos [8], así como también es efectivo para la hidrogenólisis de compuestos que contienen azufre.

En algunos estudios se prepararon sulfuros sin soportar de Ni-Mo-W para hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) mediante la descomposición *ex-situ* de precursores trimetálicos de Ni-Mo-W. En su trabajo obtuvieron área superficial de 8 a 34 m²/g, mediante activación *ex-situ* con una isoterma de adsorción-desorción de tipo IV típica de materiales mesoporosos y estructura pobremente cristalina con diferente morfología y composición de fase diferente. La actividad catalítica más alta en la HDS de DBT en estos trabajos se reportó con una $k = 12 \times 10^{-7}$ mol/g s [8].

También, se han sintetizado catalizadores trimetálicos sin soportar de sulfuros de NiMoW, donde las muestras se prepararon por descomposición-sulfuración de tiosales bimetálicas de Mo-W impregnadas con Ni; la actividad catalítica se determinó mediante activación *in-situ* y *ex-situ*, en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

La muestra que arrojó una mayor actividad catalítica fue con una $k=23 \times 10^{-7}$ mol/s g, con una selectividad hacia la hidrogenación sobre hidrodesulfuración con un factor de 1.24 [9].

F. Pedraza y S. Fuentes sintetizaron catalizadores de sulfuro de Ni-W y Ni-Mo por descomposición de tiometalatos binarios. Ellos observaron que los catalizadores derivados de la impregnación de tiometalatos (muestras ITD, descomposición de la tiosal impregnada) presentaron mejor actividad catalítica y más alto efecto sinérgico que los catalizadores preparados por co-precipitación (muestras HSP, precipitación homogénea del sulfuro) a pesar del hecho que los catalizadores co-precipitados muestran más alta área superficial. La caracterización por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y difracción de rayos-X revela que existen diferentes fases cristalinas en los catalizadores ITD y HSP. Una mezcla de fases (MS_2 , $NiS_{1.03}$ y MO_2) fue observada en los catalizadores obtenidos por co-precipitación. Sólo la fase cristalina MS_2 fue observada en los catalizadores ITD, lo que sugiere que el promotor Ni está muy bien dispersado en la estructura del calcogenuro. Los catalizadores ITD presentan una mejor actividad catalítica comparada con los catalizadores HSP para hidrogenación de bifenilo, la hidrogenación de ciclohexano, así como también para la hidrodesulfuración de tiofeno. La mejor actividad catalítica fue atribuida a la formación de concentración más alta de Ni-Mo y Co-Mo en los sitios activos por el método ITD [10].

Así mismo, se sintetizaron catalizadores de sulfuros de Ni-Mo-W a partir de catalizadores trimetálicos de alquiltiomolibdotungstato de Ni-Mo-W, preparados mediante activación *in situ* durante la hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). La activación *in situ* de los precursores de tiometalatos de tetraalquilamonio tiende a una estructura mesoporosa con tamaño de poro de 10-40 Å e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno tipo IV. La difracción de rayos X muestra que la estructura de catalizadores sin soportar de sulfuros de níquel-molibdeno-tungsteno corresponde a una

estructura típica de 2H-MoS₂ pobremente cristalina con un bajo número de capas apiladas.

La naturaleza de los grupos alquilo afecta fuertemente al área superficial y la actividad de HDS. La actividad catalítica es fuertemente mejorada cuando los precursores contienen carbono; los catalizadores NiMoW preparados por activación *in situ* presentan alta actividad catalítica de HDS. Para el método de activación *ex situ* la presencia de grupos alquilo metil y propil en los precursores tiende a decrecer la actividad catalítica en la HDS de DBT, debido a que se observó la actividad más baja para los catalizadores NiMoW-propil ($k=4.7 \times 10^{-7}$ mol/g s), y se observó un máximo en actividad catalítica para NiMoW-H ($k=25.4 \times 10^{-7}$ mol/g s) y CoMoW-H ($k=20 \times 10^{-7}$ mol/g s). Los catalizadores NiMoW-H y CoMoW-H se formaron usando precursores sin cadenas alquilo, mostrando el área superficial específica más alta, 60.59 y 55.19 m²/g respectivamente [11].

Por otro lado, se ha estudiado el efecto de la sulfurización en catalizadores trimetálicos de Mo-W-Ni, catalizadores tipo “NEBULA”, en la HDS de DBT. Los materiales se sintetizaron por precipitación directa de molibdato de amonio, tungstato de amonio y nitrato de níquel, generando un precursor trimetálico. Para sulfurar las muestras emplearon el sulfuro de hidrógeno H₂S, disulfuro de dimetil (DMDS) y sulfuro de dimetil (DMS), en una atmosfera de hidrógeno a 400 °C por 2 h. Los catalizadores NEB_{H₂S}, NEB_{DMDS} y NEB_{DMS} fueron evaluados en la reacción de HDS de DBT, resultando que el DMDS y DMS son agentes menos contaminantes que H₂S, el cual es un componente altamente tóxico. Los catalizadores NEB_{H₂S} y NEB_{DMDS} presentaron actividades catalíticas similares para HDS y más alta que NEB_{DMS}. Los catalizadores NEB_{H₂S} y NEB_{DMDS} fueron expuestos dos veces a la reacción de HDS, presentando una mejor actividad catalítica comparada con el primer análisis. Los autores sugieren que el DMDS puede ser usado como agente sulfurante, en lugar de H₂S para generar catalizadores con alta actividad. La sulfurización con DMDS produce un

catalizador (NEB_{DMDS}) con mayor área superficial y selectividad hacia el bifenilo que el NEB_{H₂S}. Ambas muestras se comportaron similarmente y exhibieron una constante de velocidad de reacción específica de 17×10^{-7} mol/g s [1].

Otros investigadores, sintetizaron catalizadores MoS₂ con activación durante la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, se obtuvieron propiedades catalíticas de catalizadores sin soportar de MoS₂ en un intervalo de temperatura de 623-653 K. Los catalizadores fueron preparados por descomposición *ex situ* de cristales de tiomolibdato de amonio (ATM) en una mezcla de 15 % H₂S en H₂ a 673 K. La conversión de tiofeno disminuyó de 10 a 12 % y del 3 al 4 % para ese tiempo. El área superficial de los catalizadores también decrece durante la reacción catalítica de 40-50 a 8-10 m²/g. La selectividad para hidrodesulfuración, hidrogenación y reacciones de isomerización fue afectada por el proceso de desactivación. Los resultados indican que la principal causa del decremento en la actividad fue la pérdida de área superficial que fue debido a la síntesis de cristales de MoS₂. La variación de selectividad indica que los diferentes sitios activos están involucrados en las tres reacciones [12].

I.1.1 Mecanismo de reacción de la HDS del DBT

El caso de remoción de azufre del petróleo depende fuertemente de la estructura del componente de azufre de que se trata. Las velocidades de remoción de azufre pueden variar por varios órdenes de magnitud. Generalmente, componentes azufrados acíclicos tales como tioles y disulfuros son altamente reactivos y pueden ser removidos bajo medianas condiciones. Compuestos azufrados saturados cíclicos y sistemas aromáticos en el cual el azufre está presente en anillos de seis miembros son también altamente reactivos. Sin embargo, los compuestos en los cuales los átomos de azufre se incorporan en un anillo aromático de cinco miembros (tal como

tiofeno) son mucho menos reactivos y la reactividad decrece a medida que la estructura del anillo llega a ser cada vez más condensada (un anillo > dos anillos > tres anillos) [13].

Para estructura de anillos altamente condensados (cuatro o más anillos), la tendencia es inversa y la reactividad tiende a incrementar como la estructura del anillo incrementa en tamaño. La razón para tal comportamiento es que hay diferentes vías a través de los cuales el azufre puede ser removido de una molécula y la vía preferencial cambia para diferentes estructuras.

La reacción muestra dos vías para productos desulfurados. Una es la llamada hidrodesulfuración directa, en la cual el átomo de azufre es removido de la estructura y reemplazado por hidrógeno, sin hidrogenación de alguno de los otros dobles enlaces carbono-carbono. La otra ruta es llamada la ruta de hidrogenación y asume que por lo menos un anillo aromático adyacente al anillo conteniendo azufre es hidrogenado antes que el átomo de azufre es removido y reemplazado por hidrogeno.

Además de la hidrogenación de un anillo aromático antes el azufre es removido, un anillo aromático puede ser hidrogenado después de la remoción de azufre. Esto a menudo conduce a la confusión en interpretación en los resultados de datos experimentales como las rutas pueden producir el ciclohexilbenceno como producto final. Esto debe ser también notado que la vía de hidrogenación es una limitante en equilibrio termodinámico. Así, los intermediarios hidrogenados parcialmente (tal como tetrahidrodibenzotiofeno) tiene concentraciones de equilibrio más bajo a temperaturas más altas. Esto resulta en un máximo en las velocidades observadas de HDS vía la ruta de hidrogenación, como una función de temperatura. Así, la hidrodesulfuración vía la ruta de hidrogenación está limitada a presiones bajas y temperaturas altas [14].

Houalla et al. propusieron el esquema de reacción para la HDS de DBT (Fig. I.1). El mecanismo indica que la conversión sigue la ruta de menos consumo de hidrogeno y la hidrogenación de bifenilo y ciclohexilbenceno es lenta. La velocidad de hidrogenación de dibenzotiofeno se incrementa cuando la concentración de H₂S es incrementado y es dependiente de la composición del catalizador [15].

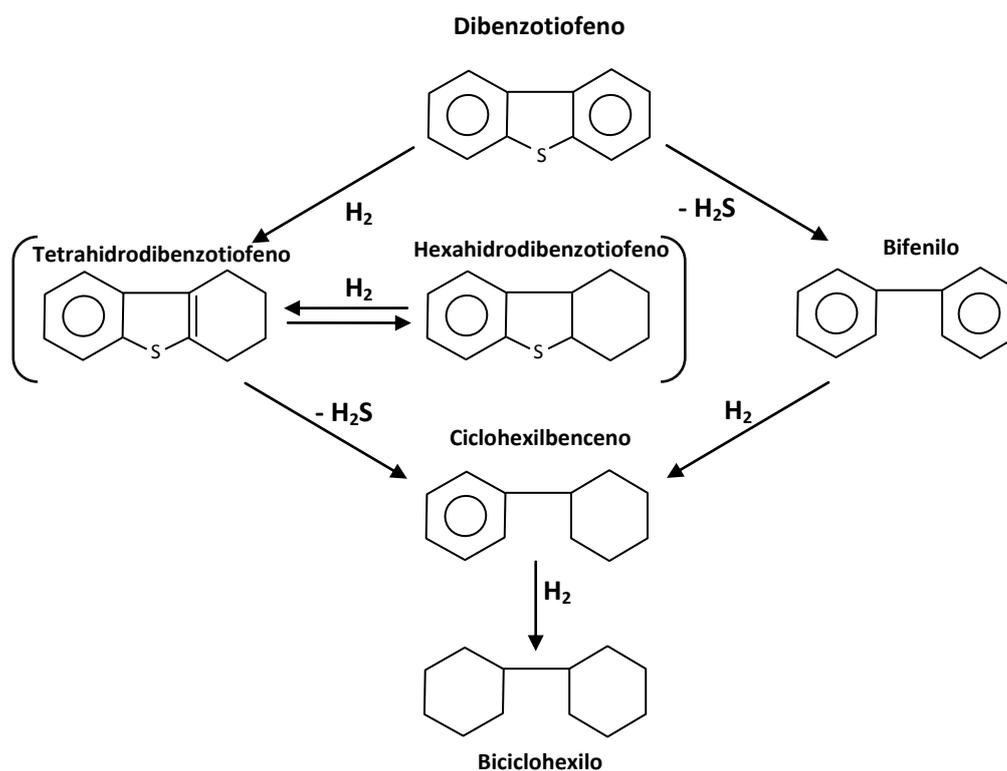


Figura I.1. Esquema de reacción de la HDS del DBT [15].

I.2 Hidrogenación de bifenilo

Desde hace ya varias décadas la hidrogenación catalítica selectiva de compuestos insaturados ha atraído gran atención en la industria y la investigación [16]. Sin embargo, existe poca información sobre la hidrogenación catalítica selectiva de un solo anillo de benceno en una molécula que contiene dos o más grupos fenilo iguales [17].

La hidrogenación de un compuesto con dos anillos de benceno fue reportada primeramente en 1949 por H. Smith et al. [18], en su trabajo estudiaron la hidrogenación empleando catalizadores de Pd, Ru, Pt y Rh soportados en carbono. Después, en 1968, se desarrolló una patente de la hidrogenación selectiva de bifenilo a ciclohexilbenceno empleando catalizadores soportados de Pd, Pt, Ru y Rh [19]. Posteriormente la actividad de la hidrogenación de sulfuros de óxidos mixtos de Co y Mo sobre Al_2O_3 fue estudiada [20]. La hidrogenación de bifenilo fue llevada a cabo incluso bajo diferentes condiciones como el empleo de diluciones acuosas bajo distintas condiciones [21] ó en dióxido de carbono [22].

De forma teórica la hidrogenación de bifenilo es una reacción consecutiva de dos pasos:

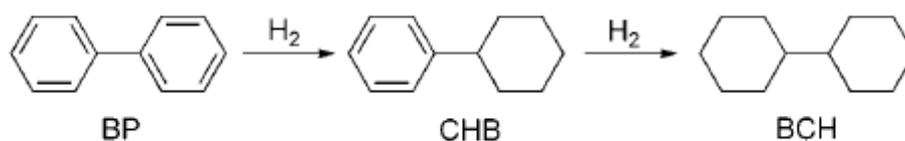


Figura I.2 Esquema de reacción de hidrogenación de bifenilo [18].

A partir de la hidrogenación de bifenilo se obtiene ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexilo (BCH). Ciclohexilbenceno es el reactivo intermediario y biciclohexilo (BCH) es el producto final. Ciclohexilbenceno es un compuesto químico valorado altamente, el cual es típicamente usado como un intermediario sintético [23-24] o un aditivo electrolito para protección de sobrecarga en baterías de iones de litio [25-28]. En principio, ciclohexilbenceno puede ser preparado usando varios métodos tales como alquilación de benceno con ciclohexeno [29-30], hidroalquilación de benceno [31-35], acoplamiento cruzado de halogenuros de alquilo con reactivos arilos Grignard [36-39], e hidrodechloración de bifenilo clorado [40]. Entre estos métodos, la técnica de alquilación muestra ventajas y ha sido aplicada a la industria, sin embargo el rendimiento sigue siendo insuficiente. La hidrogenación selectiva de bifenilo es conocida como una mejor técnica [17].

I.3 Preparación de catalizadores de sulfuros de metales mixtos

Existen varios métodos para preparar catalizadores de sulfuros de metales mixtos como: sulfhidración de óxidos coprecipitados [41, 42], comaceración [43, 44], precipitación homogénea del sulfuro (HSP) [45,46], usando un método cerámico [47] o descomposición de la tiosal impregnada (ITD) [48]. Estos diferentes métodos han sido desarrollados debido a que los catalizadores sintetizados a base de sulfuros promovidos, son complejos y sus propiedades catalíticas son muy dependientes del método de preparación [49].

Los precursores preparados por ITD han mostrado ser muy efectivos para la obtención de buenos catalizadores, ya que estos precursores ya tienen el azufre enlazado a los átomos de los metales en una coordinación tetraédrica y su descomposición involucra una reacción topotáctica (los elementos estructurales de los reactivos se preservan en los productos pero cambian su composición), donde el eje c del sulfuro permanece igual al del precursor [50]. Como ejemplos actuales de la aplicación del método de la descomposición por impregnación de la tiosal se pueden mencionar el trabajo de A. Olivas *et al.* [51] donde llevaron a cabo la hidrogenación de la ciclohexanona mediante catalizadores bimetálicos de sulfuro de NiW no soportados preparados por el método ITD. Otro trabajo interesante fue el llevado a cabo por Huirache Acuña *et al.* [52] donde también emplearon el método ITD para obtener catalizadores de sulfuros trimetálicos Ni-Mo-W mediante la descomposición de precursores trimetálicos. Ellos sintetizaron los precursores mediante la impregnación de tiorolibdatos de tetraalquilamonio sobre tiosales de tungsteno (tiorungstatos de tetraalquilamonio).

I.4 Objetivos

Objetivo General

Diseñar y analizar sistemas catalíticos trimetálicos de la forma Mo-W-X donde X es hierro, cobalto, níquel y cobre a diferentes relaciones atómicas; partiendo del sulfuro bimetálico Mo-W.

Objetivos Particulares

- Sintetizar los catalizadores másicos Mo-W-X por el método de impregnación, a diferentes relaciones atómicas de X: 0.33, 0.50 y 0.70.
- Caracterizar las propiedades físicas de los catalizadores trimetálicos sintetizados, por técnicas microscópicas (SEM y TEM), Difracción de rayos-X (XRD) y mediciones de área superficial por el método BET.
- Estudiar el comportamiento de la actividad catalítica de los sistemas trimetálicos a sus diferentes relaciones atómicas para correlacionarlos con los resultados de la caracterización de cada uno de estos.
- Determinar el sistema óptimo sintetizado para las reacciones estudiadas.

I.5 Hipótesis

Con el método de descomposición de la tiosal impregnada es posible preparar catalizadores de sulfuros trimetálicos del tipo Mo-W-X (donde X puede ser Ni, Fe, Co y Cu). Así mismo, mediante la variación de la relación atómica de X, se puede determinar la relación atómica adecuada para obtener la actividad catalítica óptima de los catalizadores Mo-W-X en las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrogenación de bifenilo.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla II.1 Reactivos usados para la síntesis de los catalizadores trimetálicos.

Reactivos	Proveedor
Paratungstato de amonio, (NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ XH ₂ O, CAS # 11120-25-5	Sigma aldrich
Paramolibdato de amonio, (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 4H ₂ O, CAS # 12054-85-2	Sigma aldrich
Nitrato de níquel (II) hexahidratado, Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O, CAS # 203874	Alfa aesar
Nitrato cúprico, Cu(NO ₃) ₂ · 2.5H ₂ O, CAS # 3251-23-8	Productos químicos de Monterrey S. A. de C.V.
Nitrato de hierro III, Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O, CAS # 7782-61-8	Alfa aesar
Nitrato de cobalto hexahidratado, Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O, CAS # 10026-22-9	Sigma Aldrich

II.1 Síntesis de los catalizadores trimetálicos

II.1.1 Síntesis de tiomolibdato de amonio (TMA)

Las sales de tiomolibdato de amonio (TMA) se sintetizaron por el método publicado Corleis y Kruss, se formó una solución acuosa de paramolibdato de amonio (NH₄)₆Mo₇O₂₄ 4H₂O e hidróxido de amonio NH₄OH; posteriormente se incorporó ácido sulfhídrico (H₂S) en fase gas; la solución final se mantuvo en un baño con hielo y agua durante toda la noche. En este tiempo los cristales de tiomolibdato de amonio (NH₄)₂MoS₄ se precipitaron, presentando una coloración rojiza, los cristales son extraídos de la solución, para lavarlos con acetona, con la finalidad de evitar la oxidación de los cristales, se guardaron bajo atmósfera de argón. La ecuación química que rige esta síntesis es la siguiente:

(Ec. 1)





Figura II.1. Imagen de cristales de tiosulfato de amonio sintetizados en el laboratorio

II.1.2 Síntesis de tiosulfato de amonio (TTA)

Mediante el uso de paratungstato de amonio $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot \text{XH}_2\text{O}$, se obtuvieron los cristales de tiosulfato de amonio, de la siguiente manera: se disolvieron las sales de paratungstato de amonio $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot \text{XH}_2\text{O}$, en una solución de agua desionizada e hidróxido de amonio NH_4OH , en un baño maría a una temperatura menor a $60\text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente se agregó H_2S mediante burbujeo en la solución, durante 4 h, luego se mantuvo en un baño de hielo con agua durante toda la noche; después de esto, se precipitaron cristales de tiosulfato de amonio TTA, con un color amarillo, éstos son retirados de la solución para colocarse en atmósfera de argón.

La ecuación química queda de la siguiente forma:

(Ec. 2)





Figura II.2. Imagen de cristales de tiosulfato de amonio sintetizados en el laboratorio.

II.1.3 Síntesis del bimetálico Mo-W

El bimetálico se preparó a partir de los cristales de tiosulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, y de tiosulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$, usando una relación en átomos 1:1 de estos. Se formaron soluciones acuosas con las sales de tiosulfato de amonio y tiosulfato de amonio por separado para después mezclarlas y posteriormente secarlas a $50\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h [52].

Para la síntesis de los catalizadores trimetálicos de Mo-W-X, se prepararon cuatro grupos de catalizadores de la forma Mo-W-X, donde X, está representado por níquel, hierro, cobre y cobalto. La relación atómica que se usó fue: 0.33, 0.50 y 0.70. El cálculo de la relación atómica se hizo mediante la ecuación 3.

$$r = \frac{X}{X + Mo + W} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

X: Es el número de átomos del metal, que juega el papel de promotor, los cuales pueden ser níquel, hierro, cobre o cobalto.

Mo: Al número de átomos de molibdeno presente en la sal de tiomolibdato de amonio

W: Al número de átomos de tungsteno que se encuentran en la sal de tiotungstato de amonio.

Síntesis de Mo-W-Ni

La incorporación de X se llevó a cabo mediante el método de impregnación de la tiosal de acuerdo a S. Fuentes *et al.* [48], usando una solución de nitrato de níquel (II) hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, previamente disuelto en acetona, la cantidad de nitrato de níquel (II) hexahidratado que se usó fue la necesaria para preparar diferentes relaciones atómicas del precursor: 0.33, 0.50 y 0.70; la impregnación se realizó agregando gota a gota el nitrato de níquel (II) hexahidratado al precursor bimetálico de molibdeno y tungsteno, obteniéndose una pasta oscura, posteriormente se secó a 50 °C durante 1 hr.

Síntesis de Mo-W-Fe

La preparación del precursor Mo-W-Fe, se hizo siguiendo el mismo método que se usó para preparar Mo-W-Ni, solo que el nitrato que se usó para incorporar el hierro fue: nitrato de hierro (III) nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Para este grupo de catalizadores también se prepararon las tres relaciones atómicas mencionadas, 0.33, 0.50 y 0.70.

Síntesis de los precursores de Mo-W-Cu

Esta síntesis se hizo similar a las dos anteriores, el cobre se incorporó usando nitrato de cobre (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Se prepararon tres relaciones atómicas: 0.33, 0.50 y 0.70, variando la cantidad de átomos de cobre presente en el precursor.

Síntesis de los precursores Mo-W-Co

Para preparar este tipo de precursores, se realizó de la misma manera que los tres grupos de muestras anteriores, sólo que se usó nitrato de cobalto (II) hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se sintetizaron tres diferentes relaciones atómicas: 0.33, 0.50 y 0.70.

II.1.4 Descomposición del catalizador Mo-W-X

Los catalizadores trimetálicos de sulfuros de molibdeno-tungsteno-X se sometieron a una descomposición, mediante un tratamiento a 400 °C por 4 h en una mezcla de gases de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ donde la relación del ácido sulfhídrico sobre el hidrógeno es del 20 %. Una vez terminado este tratamiento, los catalizadores se enfrían a temperatura ambiente, posteriormente son triturado y guardados en ambiente de argón.

II. 2 Caracterización

Una vez sintetizados los catalizadores trimetálicos de sulfuros de Mo-W-X, se realizó la caracterización física, mediante las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM), y microscopía electrónica de barrido (SEM), para estudiar la morfología y tamaño de partículas. El análisis elemental se hizo mediante Espectroscopía de Dispersión de Electrones (EDS); la difracción de rayos X (XRD) se usó para identificar las fases cristalinas existentes en cada una de las muestras.

Además se hizo la caracterización química de los catalizadores mediante el análisis de la actividad catalítica en las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y en la hidrogenación de bifenilo.

En seguida se encuentra una descripción de cada una de las técnicas y equipos que se usaron para realizar la caracterización de las muestras sintetizadas.

II.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con el fin de observar y estudiar la morfología de los catalizadores trimetálicos obtenidos en este trabajo, se llevó a cabo el análisis de los mismos mediante el microscopio electrónico de barrido. El equipo utilizado fue un microscopio JEOL modelo JSM 5300 integrado con un analizador de energía por dispersión de electrones ThermoFisher, modelo SuperDry II con ventana para ver elementos ligeros (figura II.3). Así mismo, también se realizó el análisis por espectroscopía de dispersión de electrones (EDS) con el fin de llevar a cabo el análisis cuantitativo de los elementos presentes en las muestras.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, dando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.



Figura II.3. Microscopio electrónico de barrido.

Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. Se puede decir que la microscopía electrónica de barrido (SEM) es la técnica más empleada de todos los instrumentos con haz de electrones. Su popularidad puede atribuirse a muchos factores: la versatilidad de sus distintos modos de imagen, la excelente resolución espacial, la facilidad en la preparación y condición de la muestra, la relativa simplicidad en la interpretación de las imágenes obtenidas, la accesibilidad de espectroscopía asociada y técnicas de difracción. Con la reciente generación de instrumentos de SEM, imágenes de la alta calidad pueden ser obtenidas con una amplificación de la imagen tan baja como 5x y tan alta como 1,000,000x este es un intervalo muy amplio de amplificación que nos permite ver las dimensiones nanométricas.

La resolución de la imagen de alrededor de 0.50 nm puede ser alcanzada por la más reciente generación de SEM con disparador de emisión de campo (FEGSEM). El tamaño de la muestra puede ser tan grande como la producción a escala de láminas de silicio. Cuando el haz de electrones

interactúa con la muestra, se generan una variedad de señales (electrón, fonón, fotón, etc.).

Existen tres tipos de electrones que pueden ser emitidos: electrones secundarios con energías <50 eV, electrones Auger producidos por el decaimiento de los átomos excitados y electrones retrodispersados, los cuales tienen energías cercanas a las de los electrones incidentes. Todas estas señales pueden ser usadas para formar imágenes o patrones de difracción de la muestra o puede ser analizada para proveer información espectroscópica. La relajación de los átomos excitados por electrones primarios produce rayos X continuos y característicos al igual que la luz visible. Estas señales pueden ser utilizadas para obtener información cualitativa, semi cuantitativa y cuantitativa de los elementos o fases presentes en las regiones de interés. Todas estas señales son producto de las fuertes interacciones entre el haz de electrones y la muestra, las cuales dependen de la energía de los electrones incidentes y de la naturaleza de la muestra. Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra.

Entre las áreas de aplicación de esta técnica, se pueden mencionar:

- 1. Geología:** Investigaciones geomineras, cristalográficas, mineralógicas y petrológicas. Estudio morfológico y estructural de las muestras.
- 2. Estudio de materiales:** Caracterización microestructural de materiales. Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales, cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales. Composición de superficies y tamaño de grano. Valoración del deterioro de materiales, determinación del

grado de cristalinidad y presencia de defectos. Identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión, fragilidad, etc.

3. Metalurgia: Control de calidad y estudio de fatiga de materiales, características texturales.

II.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Continuando con el estudio de la morfología de los catalizadores se realizó el análisis de TEM de las muestras sintetizadas en este proyecto, utilizando un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo 2010 (figura II.4), con un equipo de análisis EELS integrado. Se utilizó un voltaje de aceleración de 200 kV, el haz de electrones fue generado desde un filamento de tungsteno y el cañón de electrones trabajó con un vacío de 10^{-9} Pa.



Figura II.4 Microscopio electrónico de transmisión.

El microscopio electrónico de transmisión, denominado TEM por sus siglas en inglés, está constituido básicamente por una fuente de electrones y

un conjunto ensamblado de lentes magnéticos. Su funcionamiento consiste en la irradiación de una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otros son dispersados y otros más dan lugar a interacciones que producen diversos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.).

El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos-X característicos para conocer la composición elemental de la muestra. Los electrones muestran características tanto de onda como de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la imagen. (Se define el contraste como diferencias en intensidad entre dos zonas adyacentes). Así, en TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar. En las imágenes de contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro seleccionando mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o los haces dispersados, respectivamente.

Dentro del contraste de amplitud existen dos tipos principales: contraste debido al grosor o masa de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones. En el primer caso el contraste se produce debido a la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende fuertemente del número atómico y del grosor de la

misma. Este contraste es el más importante en el caso de muestras no cristalinas, como polímeros, y es el contraste crítico de las muestras biológicas. El contraste de difracción se produce debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y está controlado por la estructura cristalina y la orientación de la misma. Se da cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo (de Bragg) determinado y por tanto sólo aparece en muestras cristalinas.

Las imágenes de contraste de fase se forman seleccionando más de un haz de electrones y generalmente se asocia con la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) aunque a bajos aumentos también se produce este tipo de contraste.

Esta técnica tiene aplicaciones muy amplias tanto en Ciencia de Materiales, como en Ciencia Biomédica:

- Determinación de la morfología (forma, dimensiones y posición de microcristales o partículas observadas en la muestra).
- Determinación de la cristalografía (posición de los planos cristalinos, estudio de los defectos, etc.).
- Determinación de la composición (composición química de fases o mezcla de fases).

II.2.3 Difracción de Rayos-X (XRD)

Con el fin de analizar y determinar la estructura cristalina de los catalizadores se analizaron las muestras obtenidas mediante difracción de rayos-X. El equipo empleado fue un difractómetro de rayos-X de polvos marca Philips, modelo X'Pert. Las condiciones de operación fueron las

siguientes: radiación Cu-ka con un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA, con un intervalo de 2-65 grados (2θ), tamaño por paso de 0.02 grados.



Figura II.5. Difractómetro de rayos-X

Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente según el fenómeno conocido como difracción. Es decir, el fenómeno de la difracción de rayos-X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos-X que se produce en determinadas direcciones de espacio. Significa que las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda.

Los rayos-X son generados por una fuente compuesta de un ánodo, un cátodo y una ventana de salida. La fuente es polarizada con un potencial de decenas de kV que producen un haz de electrones energéticos que salen del

cátodo e impactan en el ánodo, generando radiación en forma de rayos-X. El fenómeno de difracción está descrito por la ley de Bragg ($n\lambda=2d\text{Sen}\theta$), la cual dice que al incidir un haz de electrones, neutrones o rayos-X sobre un cristal, forma un ángulo θ sobre la familia de planos atómicos del cristal, los cuales están definidos por los índices de Miller $\{hkl\}$ separados una distancia d . La difracción ocurre cuando las reflexiones del haz en los sucesivos planos atómicos, paralelos entre sí, interfieren de manera constructiva, es decir, cuando la diferencia de las trayectorias de los rayos reflejados es un múltiplo entero de longitud de onda (λ).

La difracción de rayos-X en muestras de polvo cristalino o muestras policristalinas se puso de manifiesto primeramente en Alemania por P. Debye y P. Scherrer en (1916) y casi al mismo tiempo se desarrolló a través de los estudios de Hull en los Estados Unidos. La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvo cristalino. El registro del espectro difractado puede realizarse empleando dos dispositivos experimentales con características diferentes:

- Métodos fotográficos (cámaras Debye–Scherrer).
- Difractómetro de polvo.

La diferencia radica en el registro, en las cámaras de polvo el espectro se registra en una película fotográfica, en la que la densidad de ennegrecimiento indica la intensidad de las radiaciones reflejadas. En el difractómetro de polvo, se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación. El cristal a analizar es reducido a polvo de tal manera que forme un conjunto de pequeños cristales. Si se tuviese un cristal y en él se hiciera incidir un haz monocromático, el haz se difractaría a un ángulo en particular. Al hacer girar este cristal de 0° a 360° , el haz formará un cono cuyo eje coincide con el del haz incidente. El interés de este método en tomar varios cristales, es formar este cono con las distintas orientaciones posibles de los diversos

cristales. Normalmente el difractómetro posee una geometría de tipo Bragg-Brentano en el que, el contador electrónico puede formar un ángulo variable ($2\theta = 3^\circ-110^\circ$) con el haz incidente de rayos-X. Cuando la muestra gira un ángulo θ el contador gira 2θ , este movimiento es el que hace que el difractómetro se denomine difractómetro de dos círculos. En un difractómetro comercial la muestra se sitúa en el centro de eje del goniómetro de precisión, cuya velocidad angular está sincronizada en la relación anterior 2:1 con el detector.

El registro gráfico o difractograma consiste de picos distribuidos en función de los valores angulares 2θ que corresponden a las de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos y más concretamente sus áreas constituyen magnitudes muy representativas de las intensidades de las reflexiones correspondientes, las cuales pueden ser medidas con gran exactitud y reproducibilidad. La identificación de una fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico.

Estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. Se trata, por lo tanto, de encontrar el mejor ajuste del diagrama problema con uno de los coleccionados. También se realiza la identificación de las fases por la comparación de datos (picos y sus respectivas intensidades) de la muestra que se analizó con los datos provenientes de la ICDD. La mayor aplicación de la difracción de rayos-X por el método de polvo es la identificación de compuestos cristalinos mediante sus patrones de difracción.

II.2.4 Área Superficial (Método BET)

El área superficial de las muestras fue medida mediante los isothermas Brunauer-Emmett-Teller (BET), obtenidas por la adsorción de nitrógeno. Esta técnica de caracterización se realizó en un analizador Micrometrics

Gemini 2360 (figura II.6), en el cual se introdujeron las muestras en baño de nitrógeno a su temperatura de ebullición ($-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 77 K), a un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Se pesaron 300 mg de muestra y se sometieron a un tratamiento previo haciéndoles pasar un flujo de argón a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ por una hora, esto con el fin de remover los gases adsorbidos sobre la superficie mediante el arrastre de gas. Posteriormente, las muestras tratadas se colocaron en el equipo donde se llevó a cabo el análisis.



Figura II.6. Analizador Micrometrics Gemini 2360.

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. Las partículas que se obtienen normalmente mediante rotura o trituración pueden producir algunos trozos relativamente grandes y muchos otros minúsculos. Las partículas diminutas exhiben la mayor parte del área superficial y son, por lo tanto, mucho más reactivas. Estas partículas suelen ser pasadas por alto si sólo se mide el tamaño de partícula, pero su contribución debe ser tomada muy en cuenta cuando se considera el área superficial. La mayoría de las partículas, además, tienen superficies bastante irregulares. Sus áreas pueden ser entonces mucho mayores que la de un cubo o esfera regular de dimensiones lineales

comparables. Estas irregularidades pueden ir desde escala atómica hasta grietas, rendijas o poros relativamente grandes.

Existen dos etapas en la aplicación del procedimiento BET, primero es necesario derivar la capacidad de una monocapa n_m^a , definida como la cantidad de adsorbato requerida para formar una monocapa completa en la superficie por unidad de masa del adsorbente. El área superficial específica $a_s(\text{BET})$, es obtenida de n_m^a , teniendo un valor promedio de área a_m , ocupado por la molécula de adsorbato en la monocapa llena. Entonces:

$$a_s(\text{BET}) = n_m^a \times L \times a_m \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde L es la constante de Avogadro.

Emmett y Brunauer obtuvieron evidencia para soportar la propuesta que el punto B (ver figura II.7) representa el estado de la cobertura cuando la monocapa está completa y la adsorción por multicapa está empezando.

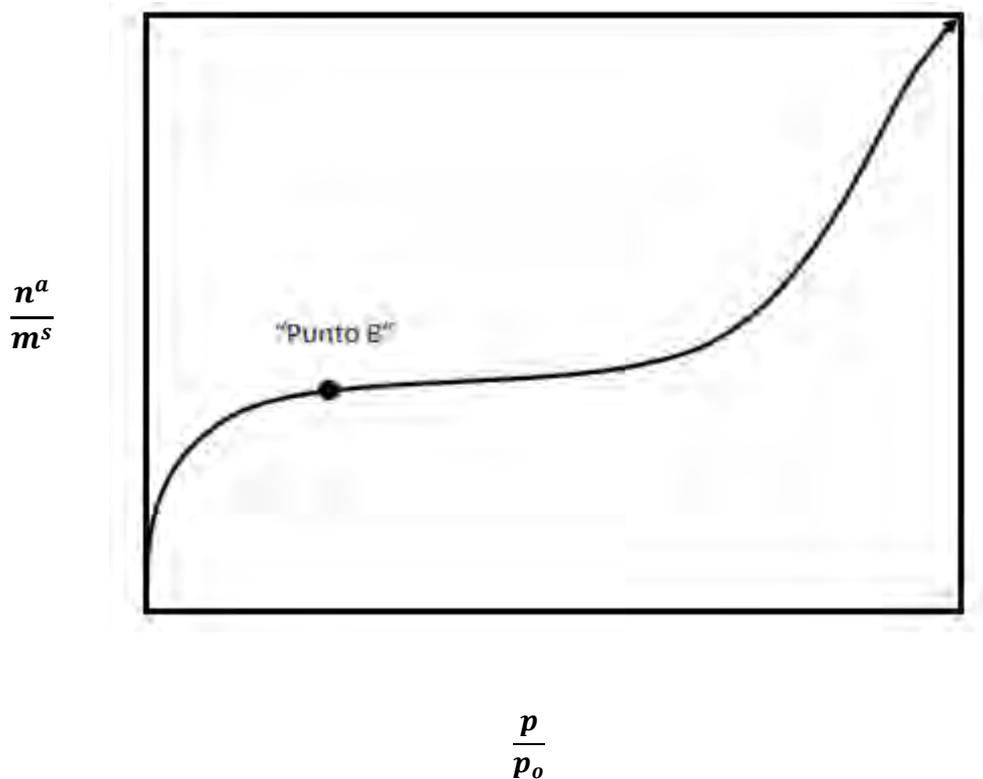


Figura II.7 Presentación esquemática de una isoterma BET, observada en un material no poroso.

La teoría BET involucra una extensión del modelo cinético de Langmuir para la adsorción por multicapa. Esto fue postulado que bajo las condiciones estables de equilibrio dinámico la velocidad de adsorción de cada capa es igual a la velocidad de evaporación de esta capa. Esto asumió que las moléculas en la primera capa están localizadas en un conjunto de sitios de superficie equivalentes y que éstas moléculas actúan como sitios para la segunda capa. Este arreglo está extendido en la multicapa, cual es por lo tanto, compuesto por apilamiento de moléculas. Para obtener una ecuación de isoterma bastante simple, fue necesario hacer las siguientes suposiciones:

- i) En todas las capas después de la primera, las condiciones de adsorción-desorción son idénticas.
- ii) En todas las capas excepto la primera, la energía de adsorción es igual a la energía de condensación.
- iii) Cuando $p=p_o$, la multicapa tiene espesor infinito.

Haciendo estas suposiciones Brunauer, Emmett y Teller fueron capaces de simplificar la suma de las cantidades adsorbidas en todas las capas y llegan a la forma más útil de la ecuación:

$$\frac{p/p_o}{n^a(1-p/p_o)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{p}{p_o} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde c es una constante. De acuerdo a la teoría BET, c está relacionada exponencialmente con la energía de adsorción de la primera capa, aunque no es aceptado, este valor indica la forma de la isoterma y el orden de magnitud de las interacciones adsorbente-adsorbato[53].

II.2.5 Pruebas de Actividad Catalítica

Para analizar la actividad catalítica de las muestras sintetizadas, se realizaron las reacciones de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno y la hidrogenación de bifenilo.

II.2.5.1 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

La reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) se llevó a cabo en un sistema de minireactor batch Parr 4842, con un controlador de temperatura PID (figura II.8), a una temperatura de 350 °C, con agitación constante de 600 rpm, y una presión inicial de 450 psi, la reacción se llevó a cabo durante 5 horas, los resultados se analizaron usando un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890N (figura II.9).

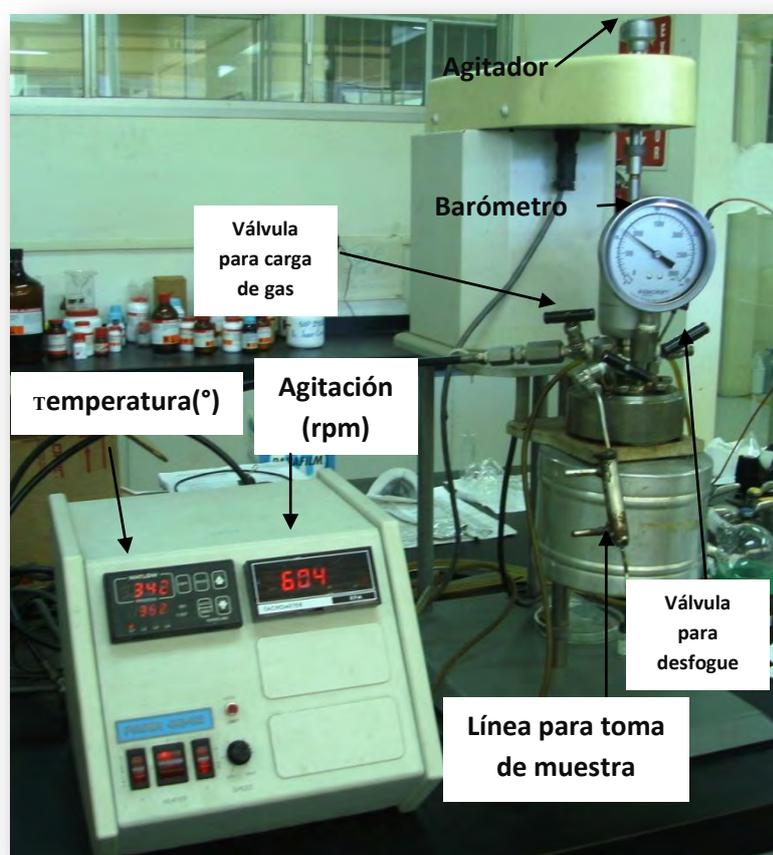


Figura II.8 Imagen del reactor Batch para pruebas de actividad catalítica.



Figura II.9 Cromatógrafo HP 6890 N.

El cromatógrafo HP 6890 N está equipado con un detector de ionización en llama (FID), las condiciones de cromatografía fueron: la temperatura de la cámara de inyección fue de 523 K, la temperatura del detector FID fue de 523 K, con flama de hidrógeno con un flujo de 35.0 mL/min y un flujo aire de 350 mL/min, se usó nitrógeno como gas acarreador a una presión de 4.7 psi y un flujo de 35.0 mL/min, el tiempo de cada corrida que se usó fue de 12.5 minutos.

Tabla II. 2. Condiciones de reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

CONDICIONES EXPERIMENTALES	
Presión inicial de operación	3.1 MPa
Temperatura de operación	623 K
Solvente	100 mL de decalina
Reactivo	4.4 gr de dibenzotiofeno
Velocidad de mezclado	600 rpm
Catalizador	300 mg
Tiempo de reacción	5 horas

Los reactivos que se usaron para la reacción de HDS de DBT se encuentran en la tabla II.3.

Tabla II. 3. Reactivos y gases usados para las pruebas de actividad catalítica.

REACTIVOS	
Dibenzotiofeno, 98 %	Sigma Aldrich
Decahidronaftaleno mezcla de cis y trans, grado reactivo, 98 %, "Decalina"	Sigma Aldrich
Hidrógeno	Infra S. A. de C. V.
Nitrógeno	Infra S.A. de C. V.

Se colocaron 300 mg del catalizador en el reactor, 4.4 g de dibenzotiofeno y 100 mL de decalina. El reactor fue presurizado a 3.1 MPa con hidrógeno y calentado a 623 K, y con agitación de 600 rpm, una vez obtenida la temperatura de trabajo, se inició con el muestreo para el análisis cromatográfico, éste se hizo durante toda la reacción (5 horas), para determinar la conversión de productos en función del tiempo.

II.2.5.2 Hidrogenación de bifenilo

La reacción de hidrogenación del bifenilo se llevó a cabo en un sistema de reactor batch, a una temperatura 573 K, a una presión inicial de 5.51 MPa y empleando 100 mL de hexadecano como solvente. La reacción se llevó a cabo durante 4 horas. Los resultados se analizaron usando un cromatógrafo de gases.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la síntesis de catalizadores trimetálicos de la forma Mo-W-X, mediante diversas técnicas de caracterización, con la finalidad de estudiar su morfología, estructura, composición, área superficial y actividad catalítica.

III.1 Morfología

Para el análisis de la morfología de las muestras sintetizadas se emplearon las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

III.1.1 Catalizadores de sulfuros de FeMoW

Sulfuros de FeMoW con relación atómica 0.33

a) SEM

En la figura III.1, se visualizan las imágenes de SEM correspondientes a los sulfuros de FeMoW con relación atómica 0.33. En estas imágenes se pueden observar aglomerados con apariencia esponjosa que no presentan una forma específica, el tamaño de estas aglomeraciones se encuentra entre 0.50 y 3 μm .

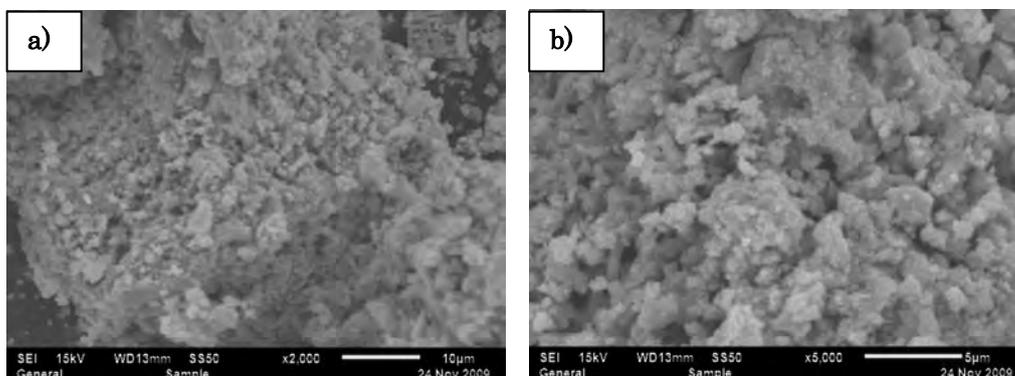


Figura III.1 Imágenes de SEM de sulfuros de MoWFe con relación atómica de 0.33, en ampliificaciones de a) 2000X y b) 5000X.

b) TEM

En las graficas mostradas en la figura III.2 se puede ver la morfología de la superficie en forma de barras, acomodadas sin una dirección preferencial, las barras están formadas por el apilamiento de franjas de Mo(W)S₂, las barras tienen longitud entre 50 y 100 nm y ancho de 10 ± 5 nm.

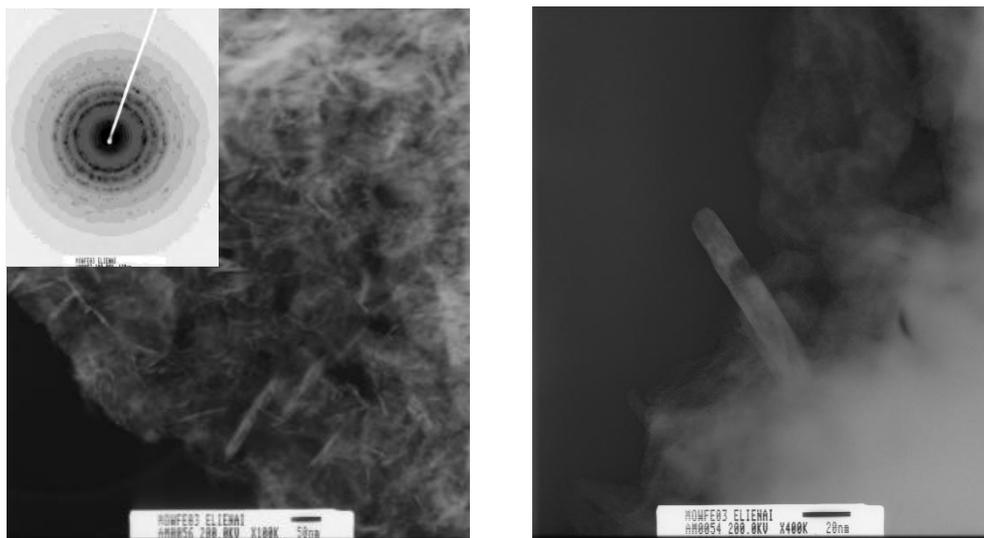


Figura III.2. Micrografías de TEM y patrón de difracción de la muestra de FeMoWS-0.33

Sulfuros de FeMoW con relación atómica 0.50

a) SEM

Cuando se incrementa la relación atómica de la muestra FeMoWS a 0.50, se pudieron observar partículas semiplanas y aglomerados con apariencia esponjosa (figura III.3), el tamaño de las aglomeraciones se encuentra entre 1 y 10 μm .

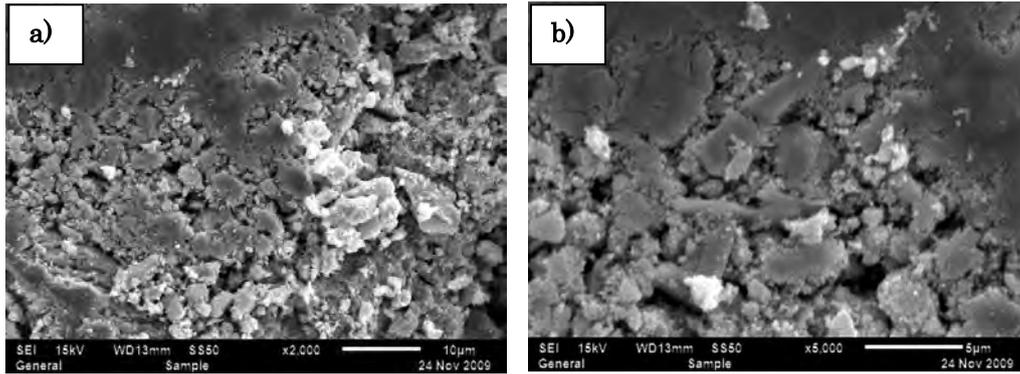


Figura III.3. Imágenes de SEM del catalizador de sulfuros de FeMoW con relación atómica 0.50, en ampliaciones de a) 2000X y b) 5000X.

b) TEM

En las micrografías de la muestra de FeMoWS-0.50 (figura III.4) se puede ver la morfología en forma de apilamientos de franjas de Mo(W)S₂, hasta formar barras con longitud de 100 ± 50 nm, y ancho de 15 ± 5 nm, las barras están acomodadas sin una dirección preferencial.

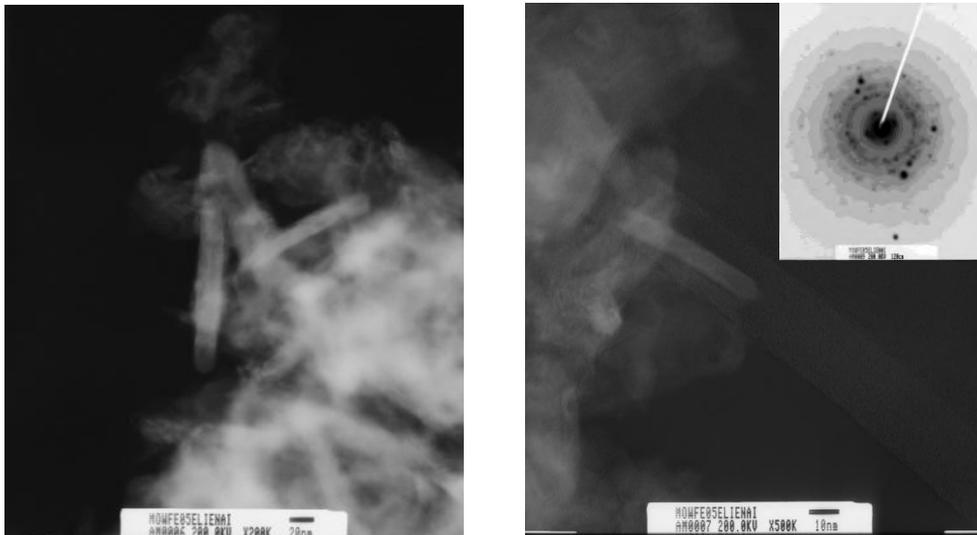


Figura III.4 Micrografías de TEM de la muestra de FeMoWS-0.50.

Sulfuros de FeMoW con relación atómica 0.70

a) SEM

En las imágenes de la figura III.5 se puede observar la morfología de la superficie de la muestra de FeMoWS de relación atómica 0.70. La morfología para esta muestra está formada por aglomerados con apariencia esponjosa de forma irregular con un tamaño entre 1 y 5 μm .

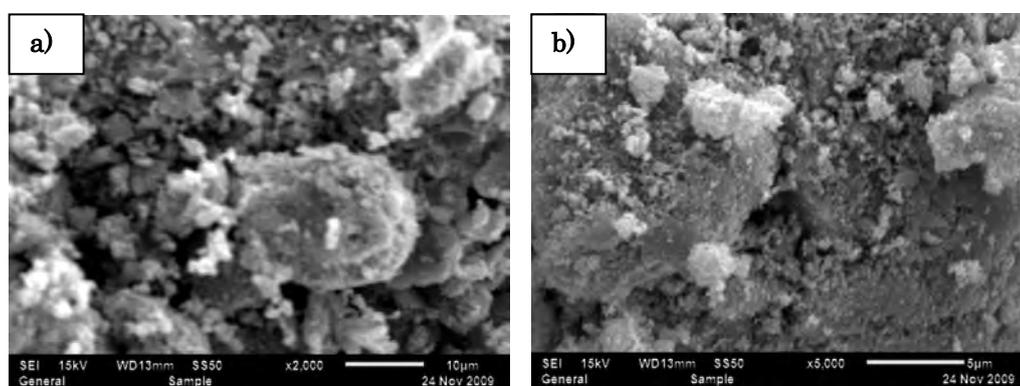


Figura III.5. Imágenes de SEM del catalizador de sulfuros de FeMoW con relación atómica 0.70, en ampliaciones de a) 2000X y b) 5000X.

b) TEM

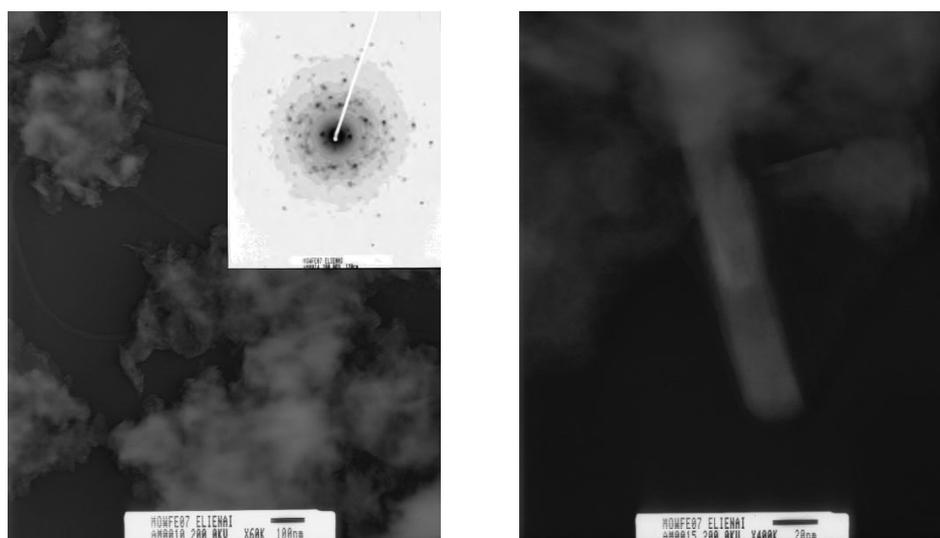


Figura III.6 Micrografías de TEM de la muestra de FeMoWS-0.70.

También se observó la morfología de la muestra de FeMoWS-0.70 mediante TEM (figura III.6), en estas micrografías se muestran partículas irregulares, con “franjas” alrededor de estas partículas, estas “franjas” pertenecen a Mo(W)S₂. Además se encontró la presencia de barras con un ancho entre 25 y 30 nm y una longitud de 110 a 135 nm.

Como se pudo observar, la morfología de los catalizadores trimetálicos de sulfuros de FeMoW para las tres relaciones atómicas está constituida básicamente de aglomerados con apariencia esponjosa. Se observó un aumento en el tamaño de partícula en la relación atómica de 0.50 con respecto a la relación atómica de 0.30, de acuerdo a los resultados obtenidos por SEM. En las imágenes de TEM para las muestras de FeMoWS con las tres relaciones atómicas se observó claramente que la muestra con relación atómica 0.33 presenta morfología de barras, que pueden tener una longitud de 100 nm y 10 nm de ancho como máximo, para la muestra con relación atómica 0.50 también se observan barras, éstas pueden tener una longitud de 150 nm y de ancho 20 nm, en la muestra de relación atómica 0.70 se observaron barras con ancho entre 25 y 30 nm y largo de 110 a 135 nm.

De acuerdo a estos resultados se puede notar un ligero aumento en el tamaño de las partículas al incrementar la relación atómica.

Se obtuvieron las distancias interplanares a partir de los anillos de los patrones de difracción de electrones de las muestras de FeMoWS, estos resultados se encuentran en la tabla III.1.

Tabla III.1. Distancias interplanares experimentales del grupo de muestras de FeMoWS.

Relación atómica			d(Å)	hkl	Compuesto
0.33	0.50	0.70			
5.472	5.472	5.472	5.9294	(002)	FeMo ₂ S ₄
	3.0096		2.94	(113)	FeMo ₂ S ₄
2.736			2.7366	(100)	MoS ₂
2.456			2.4999	(102)	MoS ₂
1.881	1.88		1.8328	(105)	WS ₂
1.543			1.5770	(110)	WS ₂

III.1.2 Catalizadores de sulfuros de CoMoW

Sulfuros de CoMoW con relación atómica de 0.33

a) SEM

La morfología de las muestras de sulfuros de CoMoW fue analizada por SEM. En las imágenes de SEM de la figura III.7, se observa la morfología de la superficie, que está formada por aglomerados con apariencia esponjosa, que presentan un tamaño entre 1 y 4 μm .

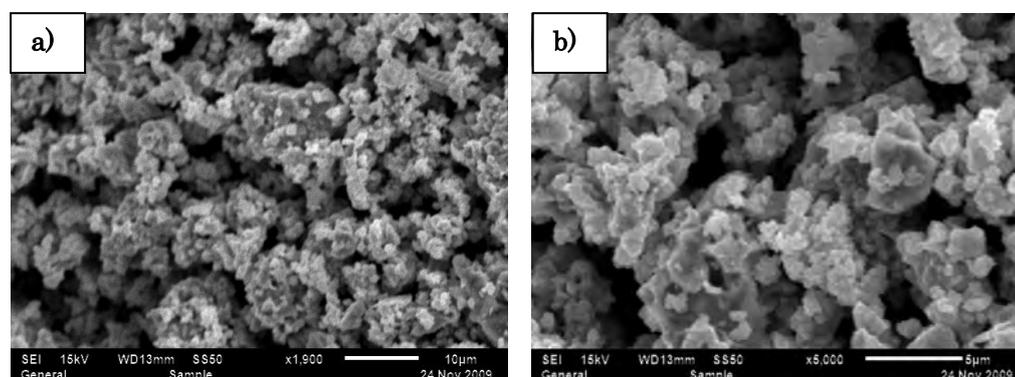


Figura III.7. Imágenes de SEM del catalizador de sulfuros de CoMoW con relación atómica de 0.33, con ampliificaciones de a) 1900X y b) 5000X.

b) TEM

En las imágenes de TEM de la muestra de CoMoWS-0.33 (figura III.8), se observan aglomeraciones porosas, los poros tienen forma de óvalos con diámetro mayor de 63 ± 5 nm y diámetro menor de 20-40 nm.

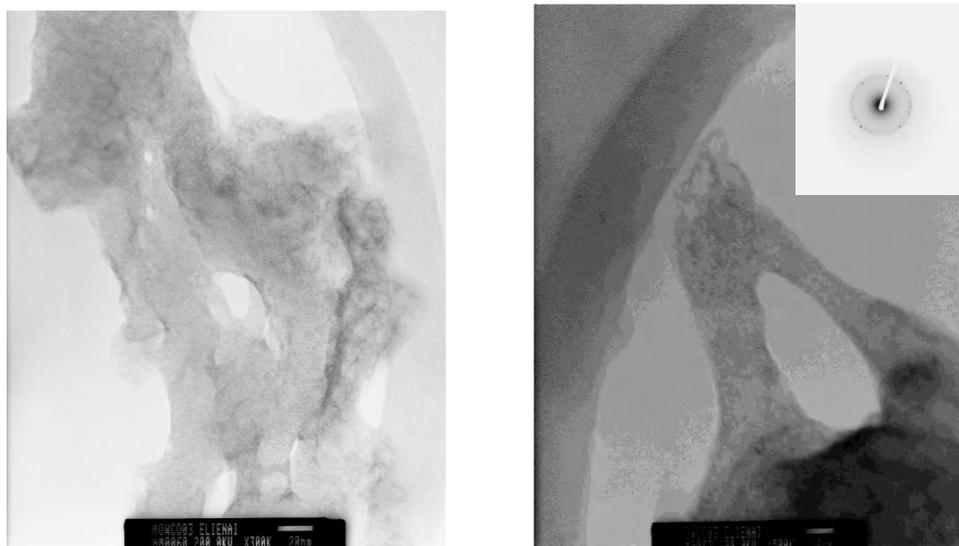


Figura III.8 Micrografías de TEM de la muestra de CoMoWS-0.33.

Sulfuros de CoMoW relación atómica 0.50

a) SEM

Las imágenes de SEM que corresponden a los catalizadores de sulfuros de CoMoW-0.50 se muestran en la figura III.9. En ellas se observa la morfología de partículas aparentemente esponjosas de forma irregular, con un tamaño entre 1 y 5 μm .

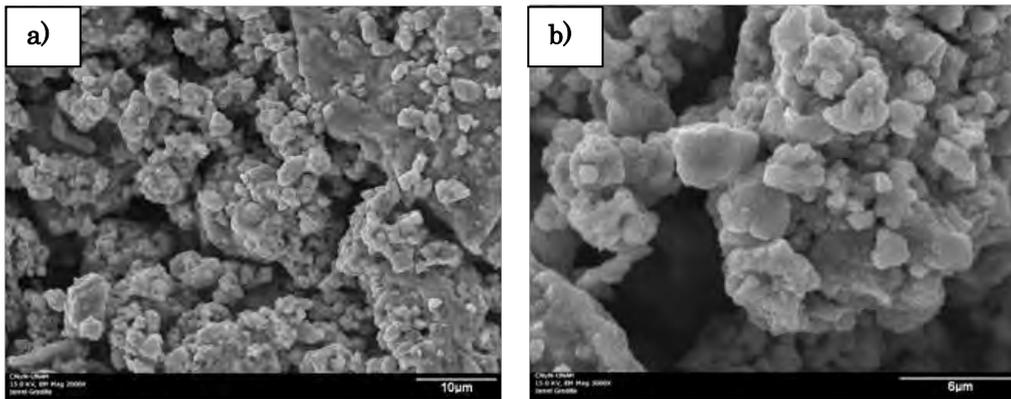


Figura III.9. Imágenes de SEM del catalizador de sulfuros de CoMoW con relación atómica de 0.50, con ampliificaciones de a) 2000X y b) 5000X.

b) TEM

En las imágenes de TEM de la muestra de relación atómica 0.50 de CoMoWS (figura III.10) se puede encontrar partículas esféricas, también aparecen franjas de $W(Mo)S_2$ orientadas sin una dirección preferencial, existen en apilamientos desde 2 hasta 10 capas. Las partículas esféricas tienen diámetros entre 5 y 10 nm, aunque existen otras esferas con diámetro de 50 nm, sin embargo, éstas son muy escasas.

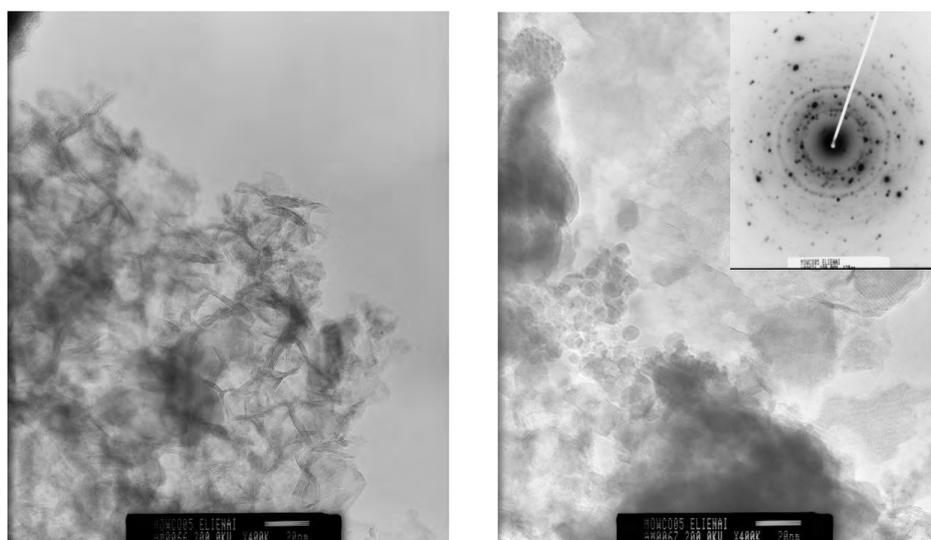


Figura III.10 Micrografías de TEM de la muestra de CoMoWS-0.50.

Sulfuros de CoMoW con relación atómica 0.70

a) SEM

En las imágenes de SEM de la figura III.11, se muestra la morfología de la superficie del catalizador de sulfuros de CoMoW-0.70, aquí se observa que está formada por aglomerados aparentemente esponjosos sin una forma específica, con un tamaño de partícula entre 1 y 4 μm .

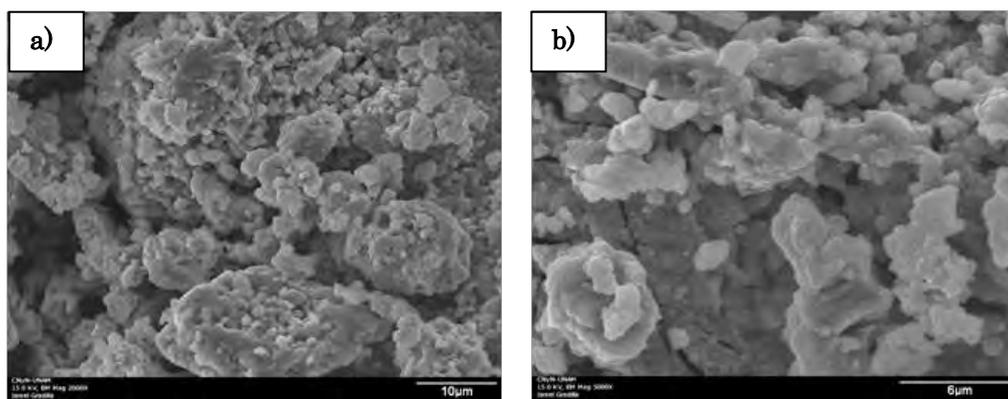


Figura III.11. Imágenes de SEM del catalizador de sulfuros de CoMoW con relación atómica de 0.70, con ampliificaciones de a) 2000X y b) 5000X.

En la serie de muestras de sulfuros de cobalto-molibdeno-tungsteno no cambió la morfología significativamente, para las tres relaciones atómicas: 0.33, 0.50 y 0.70, solo es posible concluir que las tres muestras poseen el mismo tamaño de partícula, sin embargo, en la muestra de relación atómica de 0.33 existen partículas de tamaño entre 1-4 μm en mayor cantidad que para las otras dos relaciones atómicas.

b) TEM

Del análisis de TEM para esta muestra se puede extraer, que la morfología está formada por aglomerados irregulares formando partículas sin forma definida (figura III.12).

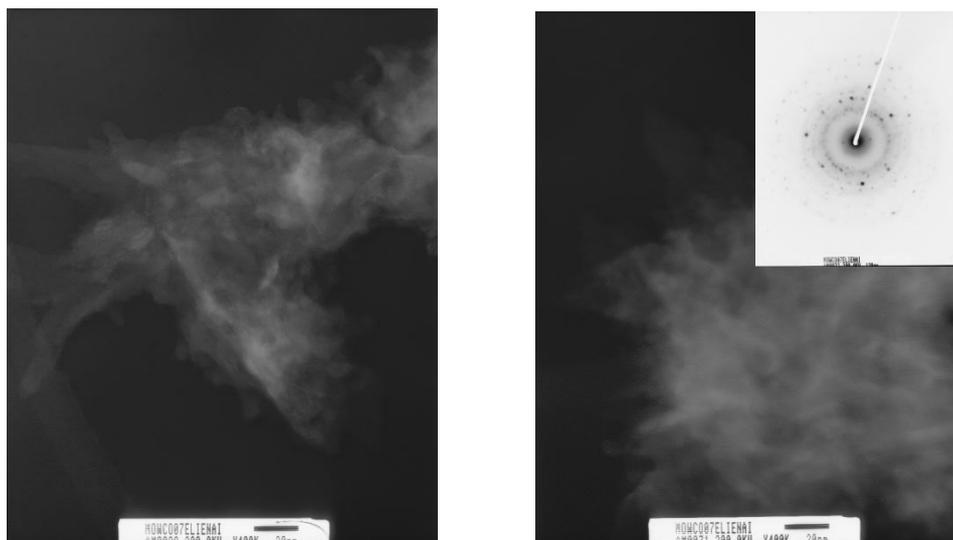


Figura III.12 Micrografías de TEM de la muestra de CoMoWS-0.70.

Mediante las imágenes de TEM del grupo de muestras de CoMoWS, se pudo observar cambios en cuanto a la formación de partículas, para la muestra con relación 0.33 se observaron aglomeraciones formando poros en forma de óvalo con diámetro mayor de 53 ± 5 nm y diámetro menor entre 20 y 40 nm, al incrementar la relación atómica a 0.50 se observó la presencia de partículas semiesféricas con diámetros entre 5 y 10 nm principalmente, también se observaron apilamientos de franjas de MS_2 , en el cual M= Mo o W. En la muestra de relación atómica 0.70 se observó aglomeración de partículas de forma irregular.

En la tabla III.2 aparecen las distancias interplanares de las tres relaciones atómicas de CoMoWS, medidas a partir de los anillos de los patrones de difracción, así como también las distancias interplanares y sus correspondientes planos cristalinos extraídos de la fichas de la ICDD.

Tabla III.2. Distancias interplanares experimentales de las muestras de CoMoWS.

Relación atómica			d(Å)	hkl	Compuesto	
0.33	0.50	0.70				
2.7996			2.7314	(100)	WS ₂	
			2.7366	(100)	MoS ₂	
			6.1450	(002)	MoS ₂	
		6.0192	6.0192	6.1800	(002)	WS ₂
		2.5613	2.5613	2.5230	(220)	β'-CoS _{1.097}
		2.1497		2.2756	(103)	MoS ₂ , WS ₂
		1.5048		1.5800	(110)	MoS ₂
				1.5770	(110)	WS ₂
			1.9416	1.9310	(306)	β'-CoS _{1.097}

Las fases que se encontraron en los patrones de difracción de electrones de las muestras de CoMoWS fueron: WS₂, MoS₂ y β'-CoS_{1.097}.

III.1.3 Catalizadores de sulfuros de NiMoW

Sulfuros de NiMoW con relación atómica 0.33

a) SEM

En las imágenes mostradas en la figura III.13, se observa la morfología de la superficie con rugosidad y con partículas de forma irregular, las cuales tienen un tamaño entre 1 y 10 μm.

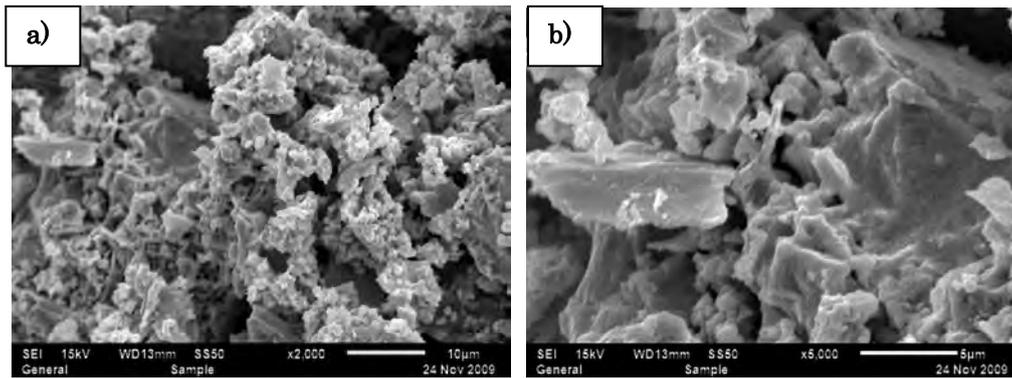


Figura III.13. Imágenes de SEM del catalizador de sulfuros de NiMoW con relación atómica de 0.33, con ampliificaciones de a) 2000X y b) 5000X.

b) TEM

En las imágenes de TEM de esta muestra (figura III.14) se observan láminas sin una forma definida.

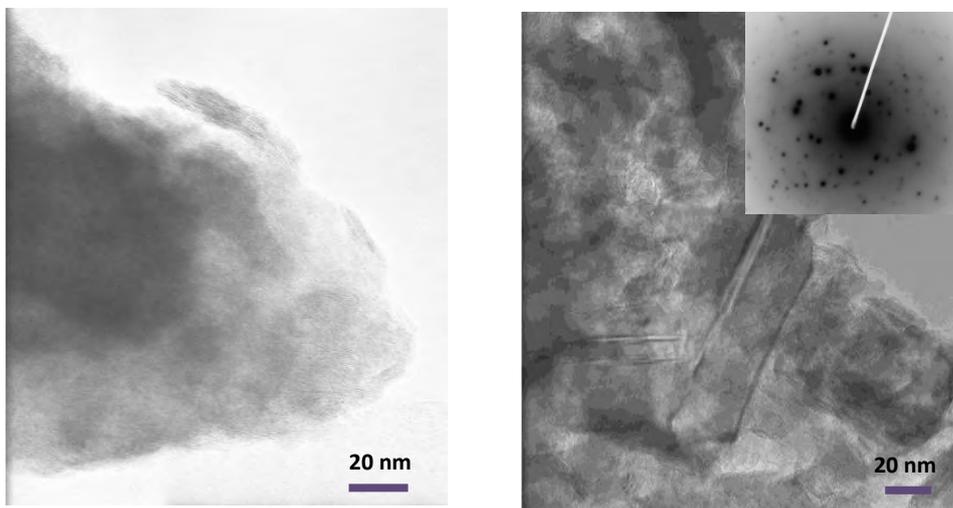


Figura III.14 Micrografías de TEM de la muestra de NiMoWS-0.33.

Sulfuros de NiMoW con relación atómica 0.50

a) SEM

En las imágenes de SEM de la muestra de NiMoWS-0.50 aparecen aglomerados sobre la superficie que no tienen forma definida, tienen tamaño entre 1 y 5 μm .

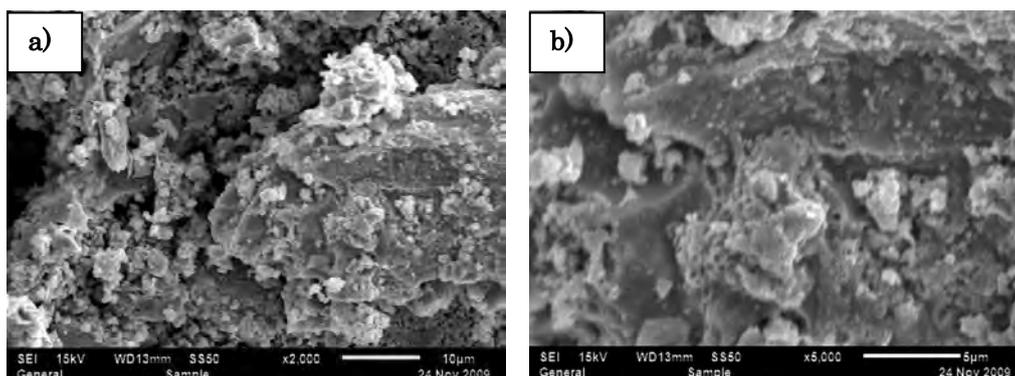


Figura III.15. Imágenes de SEM del catalizador de sulfuros de NiMoW con relación atómica de 0.50, con ampliaciones de a) 2000X y b) 5000X.

b) TEM

En las micrografías que aparecen para la muestra de NiMoWS-0.50 (figura III.16), se observó principalmente franjas apiladas típicas de MS_2 (M= Mo o W), existen a partir de 2 hasta 13 franjas juntas, éstas miden de ancho 1.25 nm hasta 8.6 nm y la longitud de las capas varía desde 26 hasta 48 nm. Las fases determinadas al hacer mediciones directas sobre estas micrografías son Mo(W)S_2 , y están indicadas en la figura III.16.

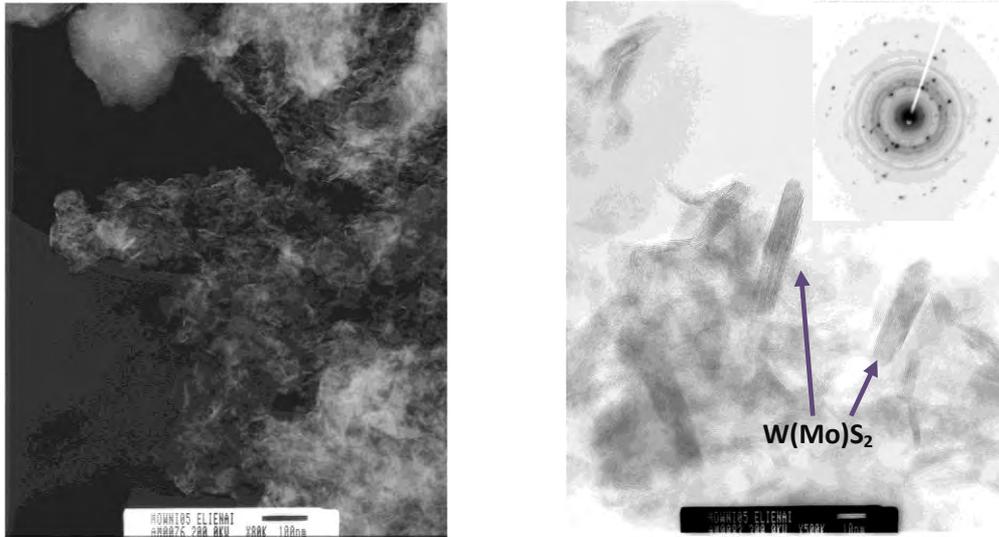


Figura III.16. Micrografías de TEM de la muestra de NiMoWS-0.50.

Sulfuros de NiMoW con relación atómica 0.70

a) SEM

En las imágenes de la figura III.17, se observó que la morfología de la superficie es semiplana, sobre la superficie se encuentran aglomerados que no tienen una forma determinada, y tienen un tamaño de partícula entre 1 y 4 μm .

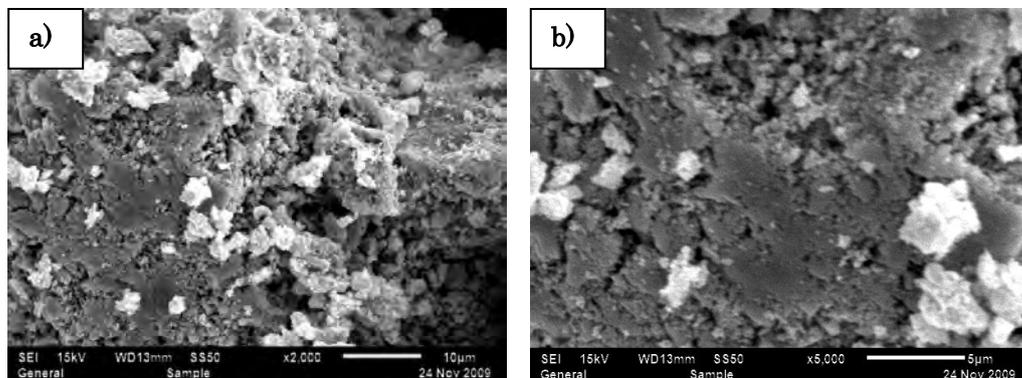


Figura III.17. Imágenes de SEM del catalizador de sulfuros de NiMoW con relación atómica de 0.70, con ampliificaciones de a) 2000X y b) 5000X.

b) TEM

En las imágenes de TEM de la muestra de relación atómica 0.70, se observaron partículas ovaladas y alrededor de ellas aparecen franjas de MS_2 . Las partículas en forma de óvalo tienen diámetro mayor de 14 a 18 nm y diámetro menor de 7 a 12 nm. Las partículas son parecidas a las rebanadas de una cebolla, contienen en el centro el sulfuro de níquel y alrededor pocas capas de $Mo(W)S_2$ [2].

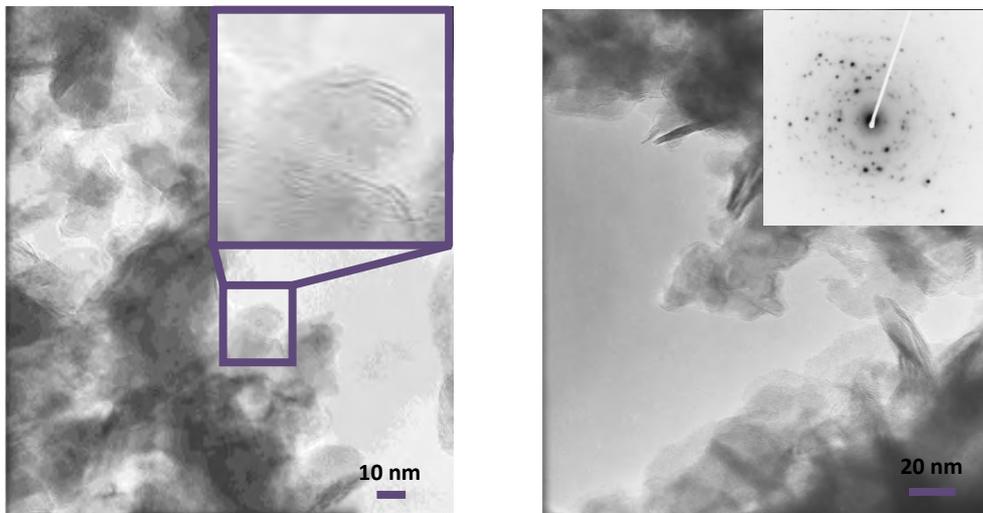


Figura III.18. Micrografías de TEM de la muestra de NiMoWS-0.70.

Como se observó en las imágenes de SEM de las muestras de trimetálicos de sulfuros de NiMoW con las tres relaciones atómicas, no hay cambios significativos en la morfología de la superficie al variar la relación atómica, observándose partículas con apariencia esponjosa y otras semiplanas, en las imágenes de TEM se observó un cambio, para la relación de 0.33 solo se ven aglomeraciones y franjas de $W(Mo)S_2$ muy escasas, sin embargo en la muestra de relación atómica 0.50 se dió la formación de apilamientos de franjas de $W(Mo)S_2$ desde 2 hasta 13 capas juntas, al incrementar la relación atómica a 0.70 se encontró la presencia de partículas similares a las rebanadas de cebolla.

En la tabla III.3 se encuentran las distancias interplanares de las tres relaciones atómicas de NiMoWS, medidas a partir de los anillos de los patrones de difracción de electrones, así como también las distancias interplanares y sus correspondientes planos cristalinos de la fichas de la ICDD.

Tabla III.3. Distancias interplanares experimentales del grupo de muestras de NiMoWS.

Relación atómica			d(Å)	hkl	Compuesto
0.33	0.50	0.70			
	6.0192		6.1450	(002)	MoS ₂
			6.1800	(002)	WS ₂
	2.7360	2.7360	2.7314	(100)	WS ₂
			2.7366	(100)	MoS ₂
	2.2293		2.2756	(103)	MoS ₂ , WS ₂
	1.5433		1.5200	(103)	NiS

Los planos identificados son los siguientes, con su correspondiente fase cristalina: (002), (100), (103) de MoS₂; (002), (100), (103) de WS₂ y (103) de NiS.

III.1.4 Catalizadores de sulfuros de CuMoW

Sulfuros de CuMoW con relación atómica 0.33

a) SEM

En las imágenes de la figura III.19, se encuentra la morfología de la superficie, en ella hay partículas con un tamaño de 10 y 70 μm , sobre estas

partículas están aglomerados de forma irregular con un tamaño de partícula entre 1 y 5 μm , las partículas más grandes presentan fracturas en la superficie.

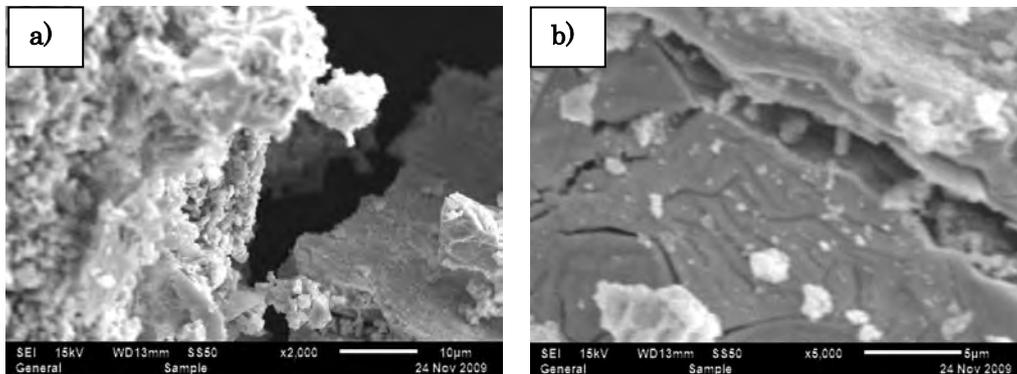


Figura III.19. Imágenes de SEM del catalizador de sulfuros de CuMoW-0.33, con ampliaciones de a) 2000X y b) 5000X.

b) TEM

En las imágenes de TEM para esta muestra se observan franjas de $\text{W}(\text{Mo})\text{S}_2$ apiladas de forma continua, la morfología es parecida a una “tela”.

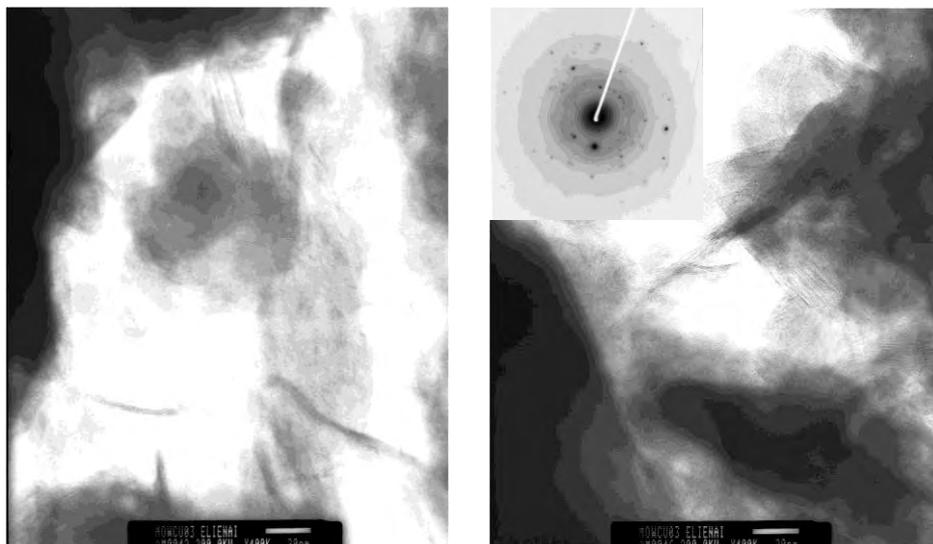


Figura III.20. Micrografías de TEM de la muestra de CuMoWS-0.33.

Sulfuros de CuMoW con relación atómica 0.50

a) SEM

En las imágenes mostradas en la figura III.21 aparece la morfología de la superficie analizada por SEM, donde se encuentran aglomerados con apariencia esponjosa de forma irregular y otras partículas semiplanas, tienen un tamaño de partícula entre 1 y 5 μm .

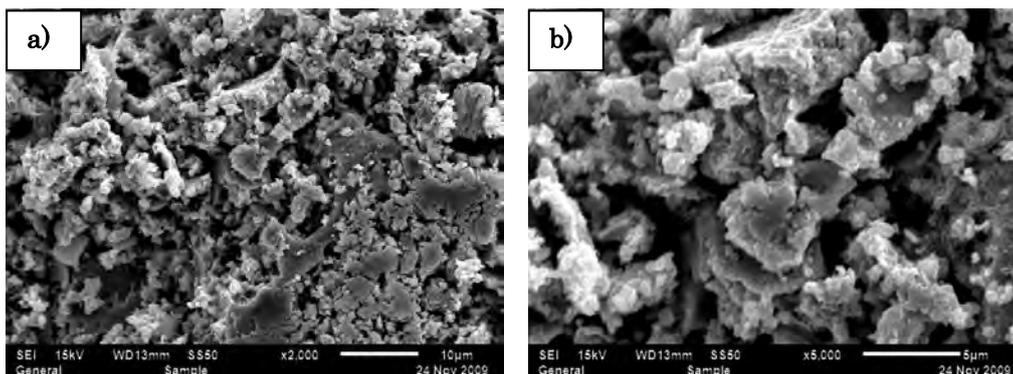


Figura III.21. Imágenes de SEM del catalizador de sulfuros de CuMoW con relación atómica de 0.50, con ampliaciones de a) 2000X y b) 5000X.

b) TEM

En las imágenes de TEM para la relación atómica 0.50 del catalizador CuMoWS se pudo observar la formación de partículas semiesferas y las franjas apiladas que son típicas de $\text{W}(\text{Mo})\text{S}_2$, las semiesferas tienen diámetros de 16 hasta 45 nm.

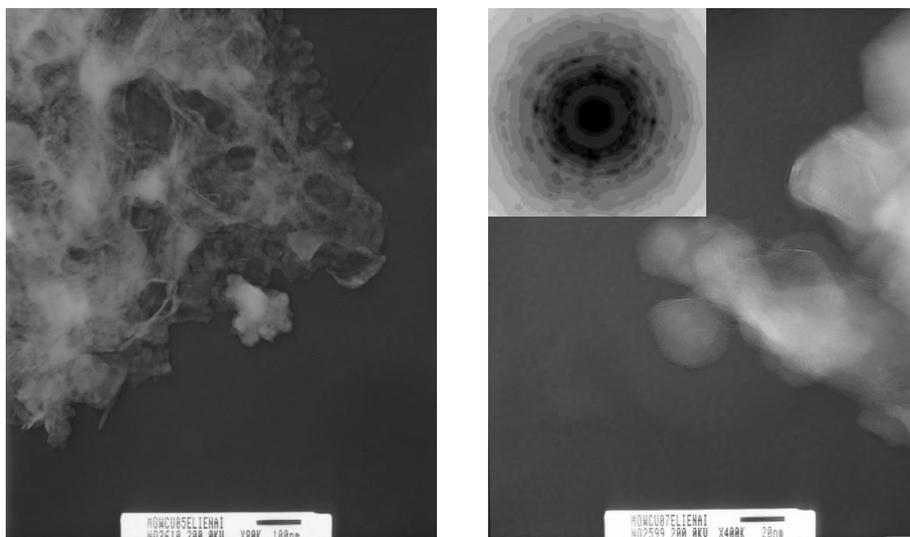


Figura III.22. Micrografías de TEM de la muestra de CuMoWS-0.50.

Sulfuros de CuMoW con relación atómica 0.70

a) SEM

En las imágenes de SEM del catalizador de CuMoWS con relación atómica de 0.70 aparecen aglomeraciones con apariencia esponjosa de forma irregular, el tamaño de las aglomeraciones se encuentra entre 1 y 5 μm .

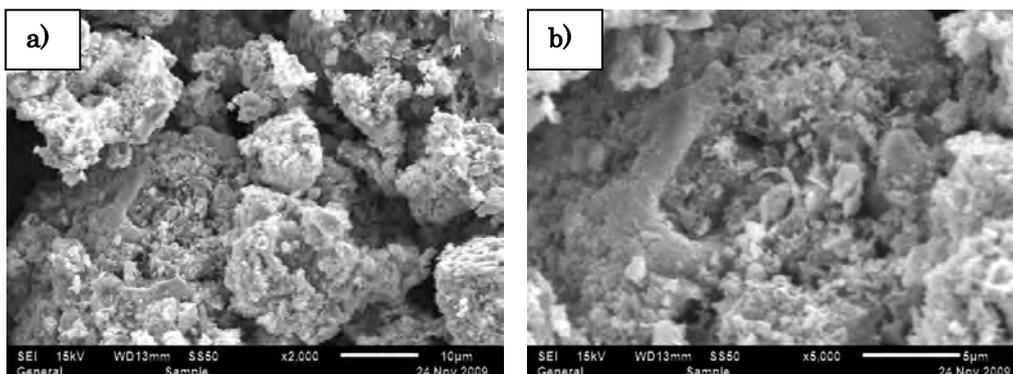


Figura III.23. Imágenes de SEM del catalizador de sulfuros de CuMoW con relación atómica de 0.70, con ampliaciones de a) 2000X y b) 5000X.

b) TEM

En las imágenes de TEM de la muestra con relación atómica 0.70 de CuMoWS se observó apilamiento de capas de Mo(W)S_2 en forma de barras con longitud desde 60 a 150 nm, y ancho de 14 a 34 nm, las barras están rodeadas de capas de Mo(W)S_2 , además se observó la presencia de partículas semiesféricas con diámetro entre 14 y 30 nm.

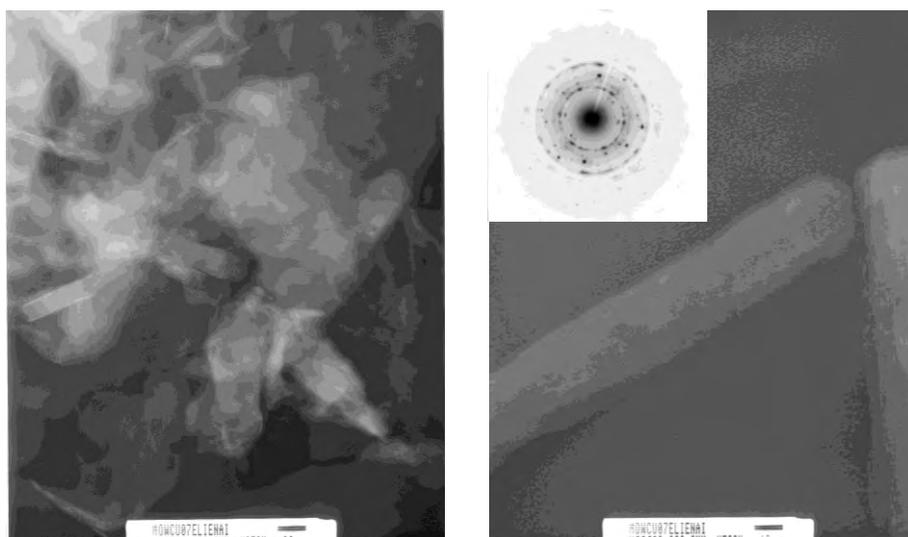


Figura III.24. Imágenes de TEM del catalizador de sulfuros de CuMoW con relación atómica de 0.70.

En las imágenes de SEM de los catalizadores de sulfuros de CuMoW con las tres diferentes relaciones atómicas no se observan cambios en la morfología de la superficie teniendo partículas esponjosas para todas las muestras, sin embargo para las imágenes de TEM sí se presentaron cambios al variar la relación atómica.

Para la muestra de relación atómica 0.33 se observó que estaba formada principalmente por apilamiento de capas típicas de $W(Mo)S_2$ simulando una “tela”; para la muestra con relación atómica de 0.50 se observan las franjas de $W(Mo)S_2$ pero además se encontraron esferas con diámetro en un rango de 16 hasta 45 nm, y para la tercer muestra, la de relación atómica 0.70 se observaron barras y semiesferas, las barras con un grosor de 14 y 34 nm y una longitud desde 60 hasta 150 nm, las barras están rodeadas por capas de $Mo(W)S_2$. También se encontró otro tipo de partículas semiesféricas con diámetro entre 14 y 30 nm.

En la tabla III.4 aparecen las distancias interplanares de las tres relaciones atómicas de CuMoWS, medidas a partir de los patrones de difracción, así como también las distancias interplanares y sus correspondientes planos cristalinos de la fichas de la ICDD.

Las fases que se encontraron en los patrones de difracción de electrones fueron MoS_2 , WS_2 y Cu_9S_5 , para los compuestos de MoS_2 y WS_2 se identificaron los mismos planos, (002), (100), (101), (112), debido a que tienen la distancia interplanar muy cercana, el plano que se identificó para Cu_9S_5 es el (110).

Tabla III.4. Distancias interplanares experimentales del grupo de muestras de CuMoWS.

Relación atómica			d(Å)	hkl	Compuesto
0.33	0.50	0.70			
6.0192	6.0192	6.0192	6.1450	(002)	MoS ₂
			6.1800	(002)	WS ₂
2.6170	2.7360	2.7360	2.7314	(100)	WS ₂
			2.7366	(100)	MoS ₂
	2.61	2.6670	(101)	WS ₂	
			(101)	MoS ₂	
1.5048	1.5048	1.5280	(112)	WS ₂	
		1.5302	(112)	MoS ₂	
2.0755	2.1497	2.229	2.2756	(103)	MoS ₂ , WS ₂
	1.9644	(110)	Cu ₉ S ₅		

III.2 Estructura (Difracción de Rayos-X XRD)

III.2.1 Catalizador de FeMoW-S

En la figura III.25 se exhiben los difractogramas de las muestras de FeMoWS con las relaciones atómicas de 0.33, 0.50 y 0.70. Las fases que se encontraron para este grupo de muestras fueron: WS_2 , MoS_2 , $FeMo_2S_4$, donde las dos primeras fases presentan simetría hexagonal, mientras que la última corresponde al sistema monoclinico ICDD # 710379, lo que indica que son muestras policristalinas. En la muestra con relación atómica de 0.33 se encuentra las fases de WS_2 y MoS_2 , a partir de la relación atómica 0.50 se identificaron las señales de de $FeMo_2S_4$.

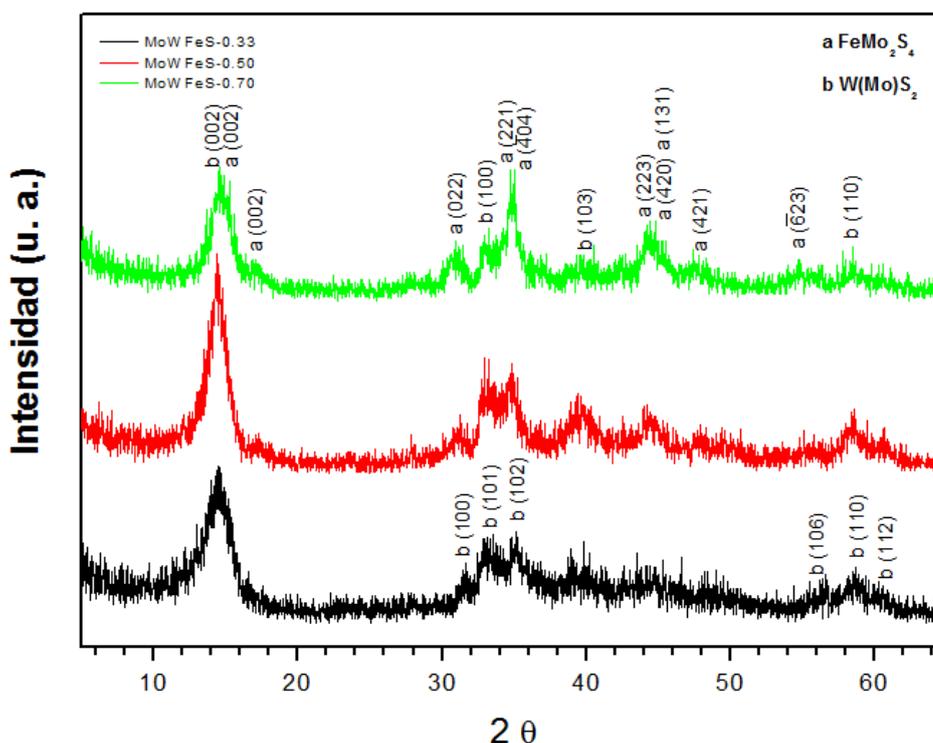


Figura III.25. Difractograma de rayos X del catalizador de FeMoWS, con las relaciones atómicas de 0.33, 0.50 y 0.70.

La reflexión con mayor intensidad para este grupo de muestras pertenece al plano (002) de las tres fases: MoS₂, WS₂ y FeMo₂S₄. En la relación atómica de 0.50 se presenta claramente un aumento en la intensidad de esta señal, es posible que se deba a la formación de la fase de FeMo₂S₄, donde el átomo de Fe es introducido en la celda unidad produciendo un aumento en la dirección c.

Esta fase ya ha sido estudiada por Masanori Abe *et al.*[54], la celda cristalina de FeMo₂S₄ es monoclinica con parametros de a=11.781 Å, b=6.539 Å, c=13.008 Å, con una estructura en capas: Los iones de azufre son localizados en el empaquetamiento hexagonal por capas ab, con los iones de Fe y Mo ocupando los intersticios octaédricos distorsionados entre las capas de azufre, haciendo un apilamiento de la capa ab de cada ion en la secuencia de S-Fe-S-Mo-S.[55]

III.2.2 Catalizador de CoMoW-S

La figura III.26, pertenece a los difractogramas de CoMoWS con relación atómica 0.33, 0.50 y 0.70, en ella aparecen las fases que se formaron. En la posición de 2θ de 13.89° se encuentra la señal que pertenece a la cara (002) del Mo(W)S₂, esta es la señal más intensa. Además se encontraron las siguientes fases: Co₃S₄, Co₄S₃ y CoS₂, Co_{1.62}Mo₆S₈.

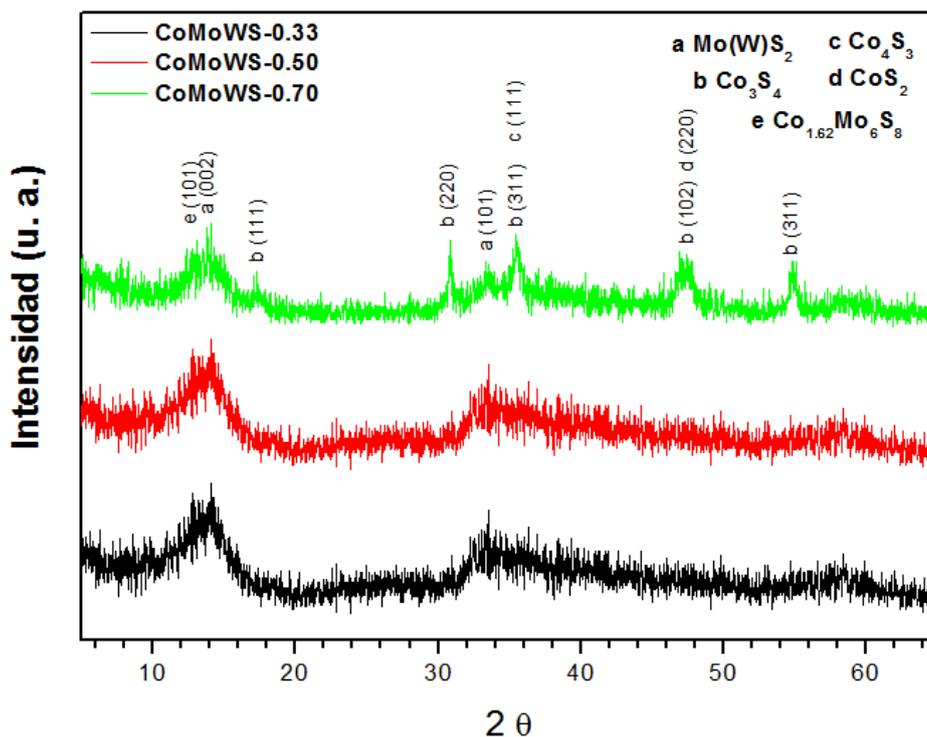


Figura III.26. Difractograma de rayos X del catalizador CoMoWS, con las tres relaciones atómicas que se prepararon.

La fase de Co_3S_4 se identificó en la tarjeta ICDD # 421448, la fase Co_4S_3 se identificó en la tarjeta ICDD # 300458, la fase CoS_2 identificada en la tarjeta ICDD # 411471, estas tres fases presentan simetría cúbica. Las fases de MoS_2 y WS_2 presentan simetría hexagonal ICDD # 8724116 y la ICDD # 872417 respectivamente, la fase de $\text{Co}_{1.62}\text{Mo}_6\text{S}_8$ posee simetría rombohedrica ICDD # 300450. Este grupo de muestras presentan poca cristalinidad en las tres relaciones atómicas.

III.2.3 Catalizador de NiMoW-S

En la figura III.27 se identificaron las fases presentes, observándose disulfuro de tungsteno WS_2 , disulfuro de molibdeno MoS_2 y sulfuro de níquel

NiS. La señal que aparece en un valor de 2θ de 14.34° pertenece a la cara (002) de WS_2 o MoS_2 . Se observa para la relación atómica 0.33, la señal del plano (002) es más ancha que la muestra con relación atómica de 0.70, en ésta relación atómica la reflexión es más delgada, éste fenómeno se debe a un aumento en el tamaño del cristal, lo cual se pudo corroborar mediante el cálculo del tamaño del cristal por la ecuación de Scherrer (Tabla III.5), además en la muestra de 0.70, se tiene un sistema con una mayor cristalinidad que en las muestras de relación atómica 0.33 y 0.50.

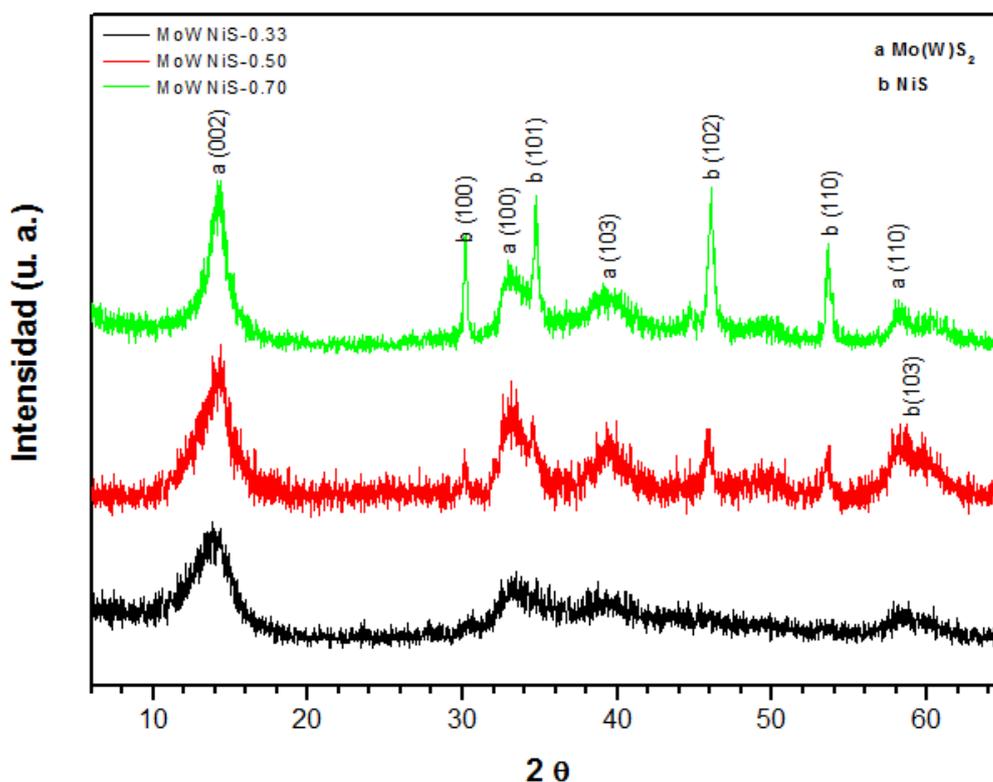


Figura III.27. Difractograma de rayos X del catalizador NiMoWS, con las tres relaciones atómicas que se prepararon.

Los compuestos formados en este grupo de muestras se encuentran clasificadas en el sistema hexagonal, identificado en la tarjeta ICDD # 021280 (apéndice) para el NiS, la ICDD # 8724116 para MoS_2 y la ICDD # 872417 para WS_2 .

III.2.4 Catalizador de CuMoW-S

En la figura III.28 se presentan los difractogramas para las muestras de CuMoWS con relación atómica 0.33, 0.50 y 0.70, en este grupo de muestras se identificó las reflexiones características de WS_2 y MoS_2 y Cu_9S_5 (ICDD # 471748). En el patrón de difracción de la muestra CuMoWS-0.33 no se encuentra la fase de Cu_9S_5 , esta fase aparece a partir de la relación atómica 0.50 y 0.70, siendo la de 0.70 la que posee reflexiones bien definidas que identifican al Cu_9S_5 . La fase de MoS_2 y la WS_2 se encuentran clasificadas en el sistema hexagonal mientras que la fase de Cu_9S_5 se encuentra clasificada en el sistema romboédrico.

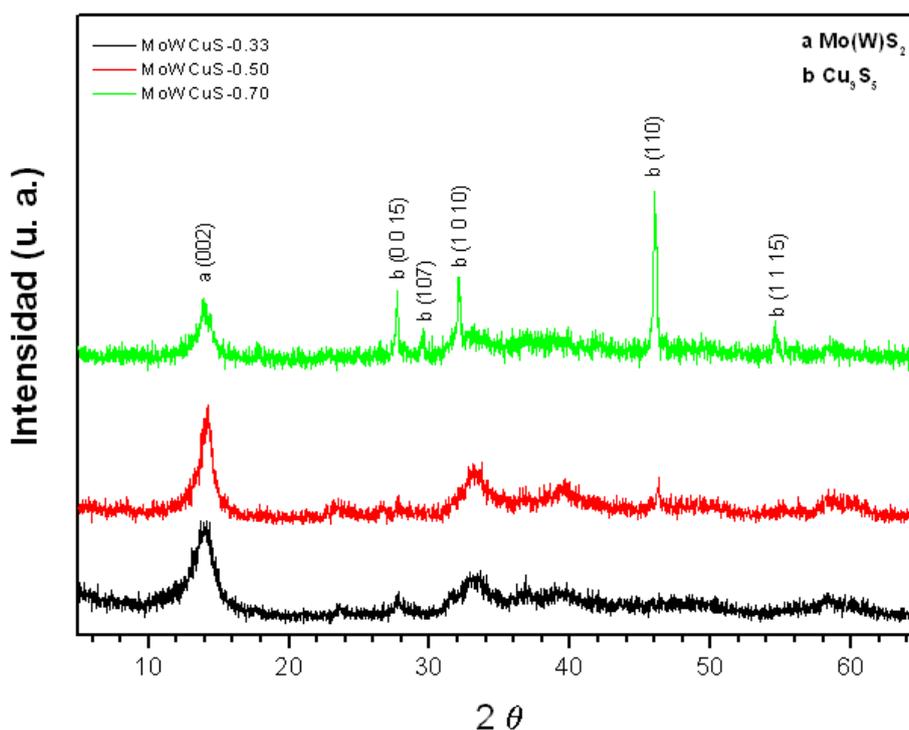


Figura III.28. Difractograma de rayos X del catalizador MoWxCuS, con las tres relaciones atómicas que se prepararon.

En la tabla III.5 se observa el tamaño de cristal de acuerdo a los planos cristalográficos identificados en los difractogramas de los catalizadores, los resultados fueron calculados a partir de la ecuación de Scherrer (Apéndice).

Tabla III. 5 . Resultados del tamaño de cristal (nm) para las muestras de catalizadores trimetálicos.

MUESTRA	PLANOS CRISTALOGRAFICOS									
	MoS ₂	FeMo ₂ S ₄			Co ₃ S ₄	Co ₃ S ₄	NiS	NiS	NiS	Cu ₉ S ₅
	WS ₂	(022)	(221)	(223)	(311)	(102)	(103)	(101)	(102)	(110)
	(002)				Co ₄ S ₃	CoS ₂				
					(111)	(220)				
FeMoWS-0.33	3.62									
FeMoWS-0.50	5.31									
FeMoWS-0.70	5.59	5.98	12.63	6.08						
CoMoWS-0.33	2.49									
CoMoWS-0.50	2.79									
CoMoWS-0.70	3.81				15.12	7.46				
NiMoWS-0.33	2.95									
NiMoWS-0.50	2.70									
NiMoWS-0.70	4.77						3.39	23.83	18.67	
CuMoWS-0.33	6.51									
CuMoWS-0.50	9.53									
CuMoWS-0.70	9.19									36.52

Catalizadores de FeMoWS

En las muestras de hierro para la señal correspondiente al plano (002) de MoS₂ y WS₂, se encontró un aumento en el tamaño del cristal para las relaciones atómicas de 0.50 y 0.70, se calculó el tamaño con las reflexiones de los planos (002), (221) y (223) de la fase de FeMo₂S₄, encontrándose con tamaños de 5.98, 12.68 y 6.08 nm respectivamente.

Catalizadores de CoMoWS

Para este grupo de catalizadores en la reflexión (002) de WS_2 y MoS_2 , se obtuvieron tamaños de cristal de 2.49, 2.79 y 3,81 nm para las relaciones atómicas de 0.33, 0.50 y 0.70 respectivamente. En la relación atómica de 0.70 en la reflexión del plano (311) de Co_3S_4 que coincide con la señal del plano (111) de Co_4S_3 , esta reflexión representa un tamaño de cristal de 15.12 nm, se localizó la señal del plano (220) de la fase de CoS_2 que coincide con la del plano (102) de Co_3S_4 , la cual tiene un tamaño de cristal de 7.46 nm. Se encontró un incremento en el tamaño de cristal con respecto a la reflexión (002) de MoS_2 y WS_2 para relaciones atómicas de 0.50 y 0.70, además para la relación atómica de 0.70 se encontró un aumento más significativo en el tamaño en las fases de Co_3S_4 , Co_4S_3 y CoS_2 .

En estas muestras se formaron diferentes fases compuestas de S y Co, debido a que se obtuvo una dispersión de cobalto sobre el bimetálico, de manera homogénea, formando partículas pequeñas con diferente composición estequiométrica.

Catalizadores de NiMoWS

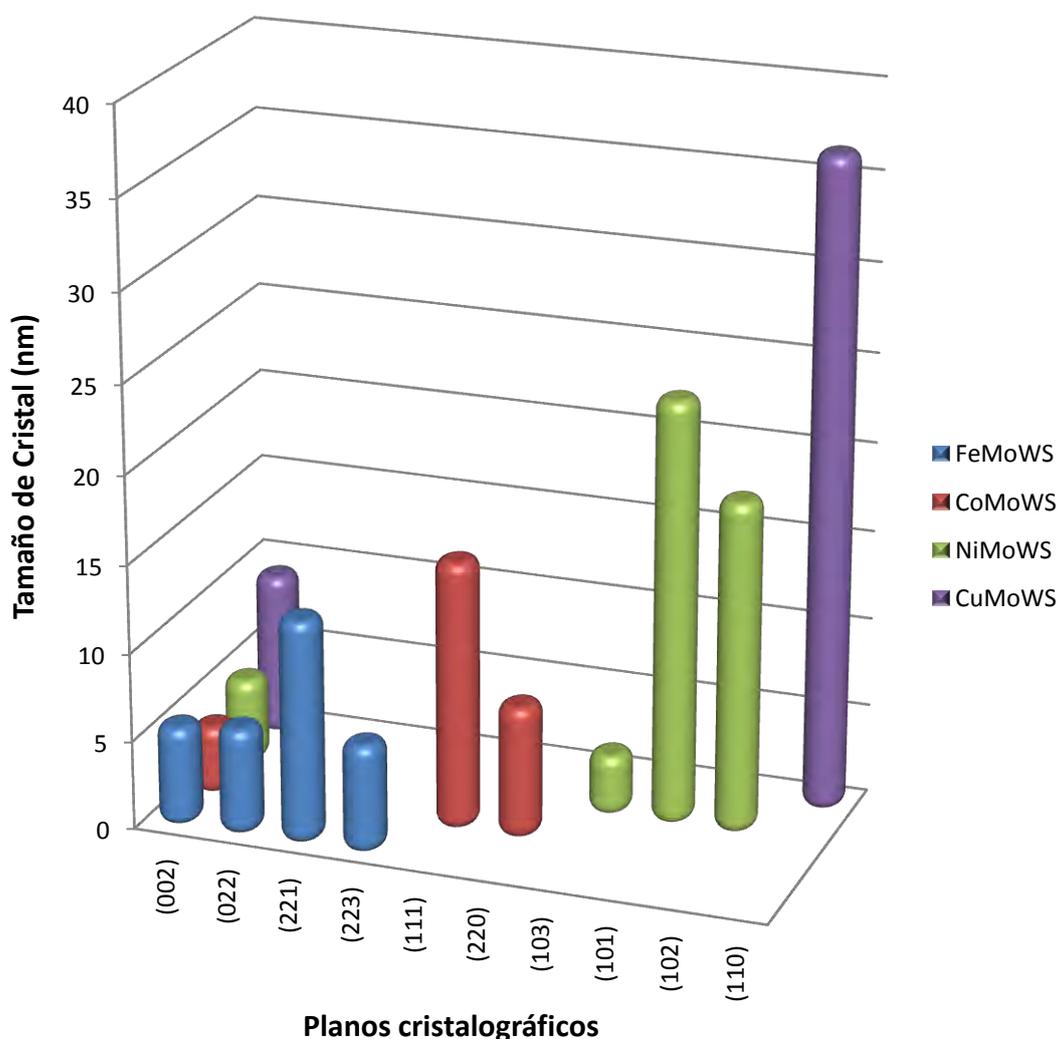
En la serie de catalizadores de níquel-molibdeno-tungsteno, en la señal correspondiente al plano (002) de WS_2 y MoS_2 tuvo tamaños de cristal de 2.95, 2.70 y 4.77 nm para las relaciones atómicas de 0.33, 0.50 y 0.70 respectivamente. En la relación atómica de 0.70 se obtuvieron tamaños de cristal de 3.39, 23.83 y 18.67 nm, para las reflexiones de (103), (101) y (102) de NiS respectivamente, lo cual indica que se forman cristales de NiS mas grande que con cristales de MoS_2 y WS_2 .

Catalizadores de CuMoWS

Para esta última serie de muestras se analizó de igual manera la reflexión (002) de MoS_2 y WS_2 y el tamaño de cristal encontrado fue de 6.51, 9.63 y 9.19 nm en relaciones atómicas de 0,33, 0,50 y 0.70 respectivamente.

Para la fase formada con azufre y Cu, la cual es Cu_9S_5 , el tamaño de cristal en la relación atómica de 0.70 es de 36.52 nm.

En la figura III.29 se observa la tendencia del tamaño de cristal por plano cristalográfico para los cuatro grupos de compuestos trimetálicos en la relación atómica de 0.70. Se puede notar que en la muestra de CuMoWS solo se encuentra el plano (110) de la fase Cu_9S_5 , debido a que es la reflexión que identifica a Cu_9S_5 y se encuentre con una intensidad mayor.



Gráfica III.1. Tendencias del tamaño de cristal por plano cristalográfico, para compuestos trimetálicos con relación atómica de 0.70.

III.3 Composición

Catalizador de sulfuros de FeMoW

El análisis de composición de las muestras se determinó mediante espectroscopía por dispersión de electrones (EDS), se llevó a cabo con el objetivo de comparar la relación atómica teórica con la relación atómica experimental.

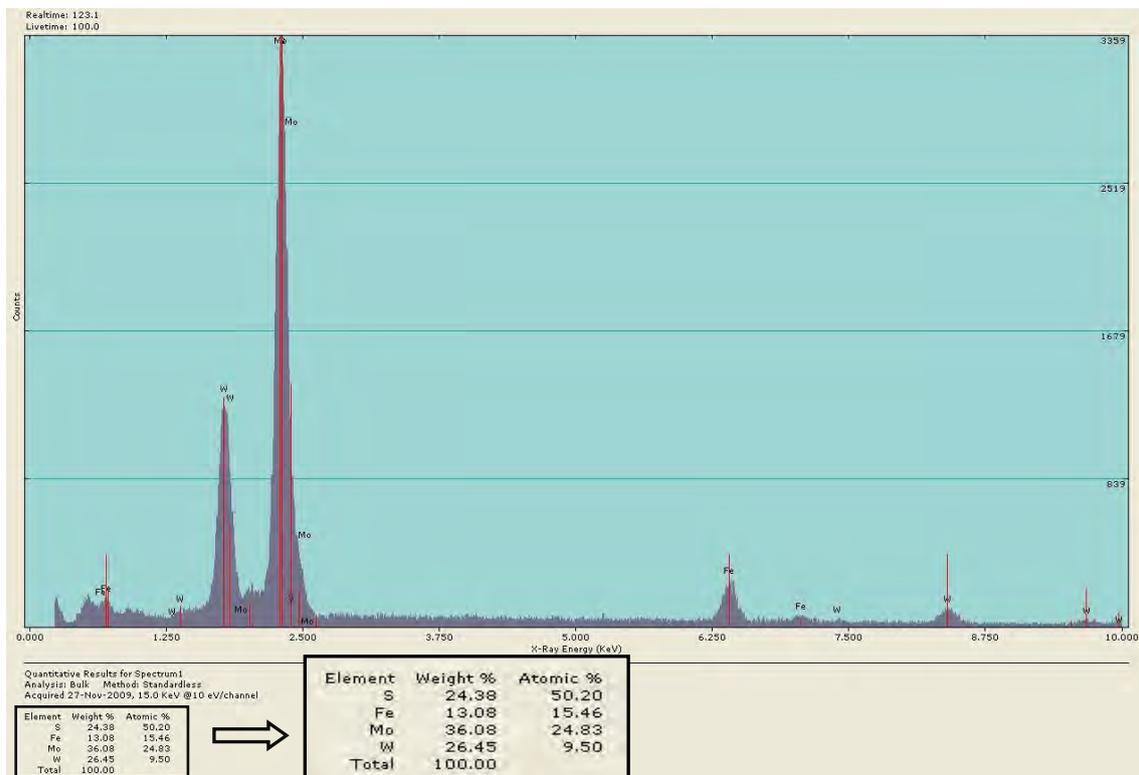


Figura III.29. Espectro de EDS, para la muestra de FeMoWS-0.33.

Los elementos que se encontraron fueron Mo, W, S, Fe, lo cual indica que no existe contaminación de la muestra por algún otro elemento. Del análisis elemental se obtuvo el porcentaje en peso y atómico, considerando solo los metales Fe, Mo y W.

Los resultados del análisis elemental por EDS para las tres muestras de hierro, se muestran en la tabla III.6.

Tabla III.6. Análisis elemental por EDS para FeMoWS, con relación atómica 0.33, 0.50 y 0.70.

Análisis Elemental por EDS							
Catalizador	% Peso			% Atómico			R = Fe/(Fe+Mo+W)
	Fe	Mo	W	Fe	Mo	W	
FeMoWS-0.33	13.08	36.08	26.45	15.46	24.83	9.50	0.31
FeMoWS-0.50	21.34	30.29	24.78	24.36	20.13	8.59	0.46
FeMoWS-0.70	31.69	25.59	18.11	33.37	15.69	5.79	0.61

En este grupo de muestras existe una diferencia entre la relación atómica teórica y la experimental de 0.02, 0.04 y 0.09, para la relación 0.33, 0.50 y 0.70 respectivamente.

Catalizador de sulfuros de CoMoW

En la figura III.30 se pueden observar los elementos presentes en la muestra de CoMoWS-0.33, donde aparecen las señales correspondientes a Mo, W, Co y S, se obtuvo la relación atómica experimental para las tres relaciones atómicas considerando los metales, Mo, W y Co, los resultados se reportan en la tabla III.7.

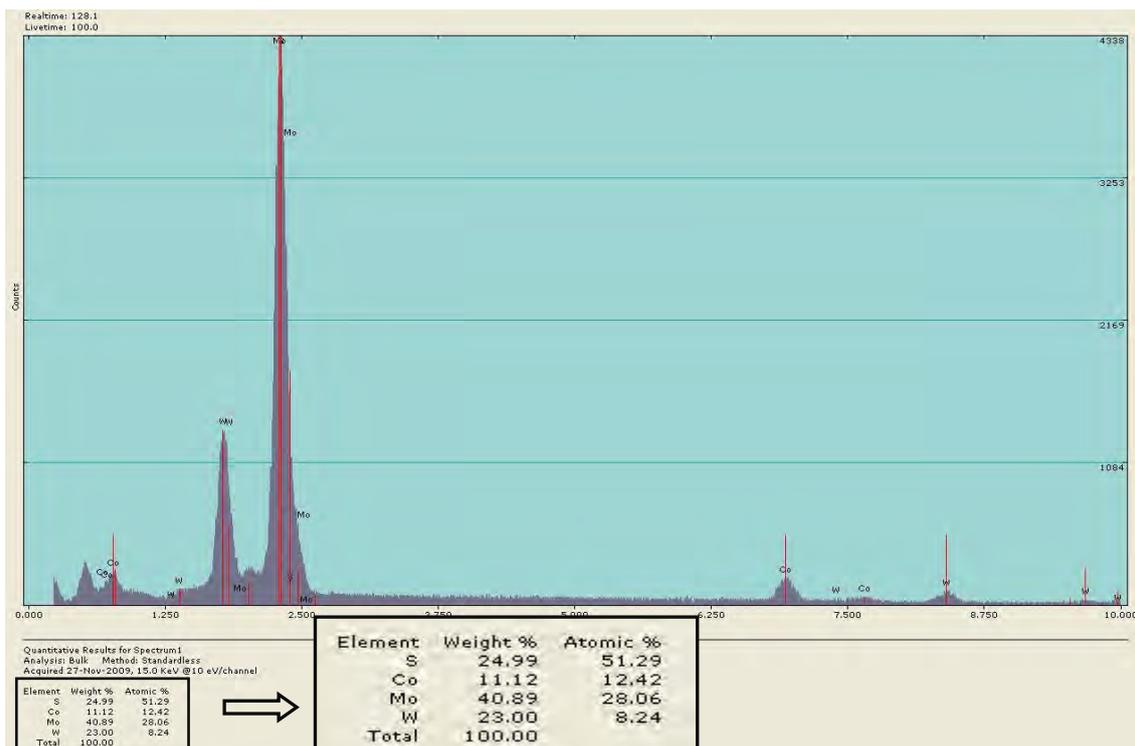


Figura III.30. Espectro de EDS de la muestra CoMoW con relación atómica de 0.33.

Tabla III.7. Análisis elemental por EDS para las muestras de CoMoWS-033, CoMoWS-0.50, CoMoWS-0.70.

Análisis Elemental por EDS							
Catalizador	% Peso			% Atómico			R = Co/(Co+Mo+W)
	Co	Mo	W	Co	Mo	W	
CoMoWS-0.33	11.12	40.89	23.0	12.42	28.06	8.24	0.26
CoMoWS-0.50	24.08	32.07	18.95	25.18	20.60	6.35	0.48
CoMoWS-0.70	40.24	22.82	11.69	38.54	13.43	3.59	0.69

En las muestras de sulfuros de CoMoW existe una diferencia entre la relación atómica teórica y experimental, estas son de 0.07, 0.02 y 0.01 para las muestras con relación atómica teórica de 0.33, 0.50 y 0.70 respectivamente.

Catalizador de sulfuros de NiMoW

En la figura III.31 se encuentra el análisis elemental de la muestra de NiMoWS-0.33, en esta aparecen las señales correspondientes a Ni, Mo, W y S, esto indica que no existe contaminación en la muestra.

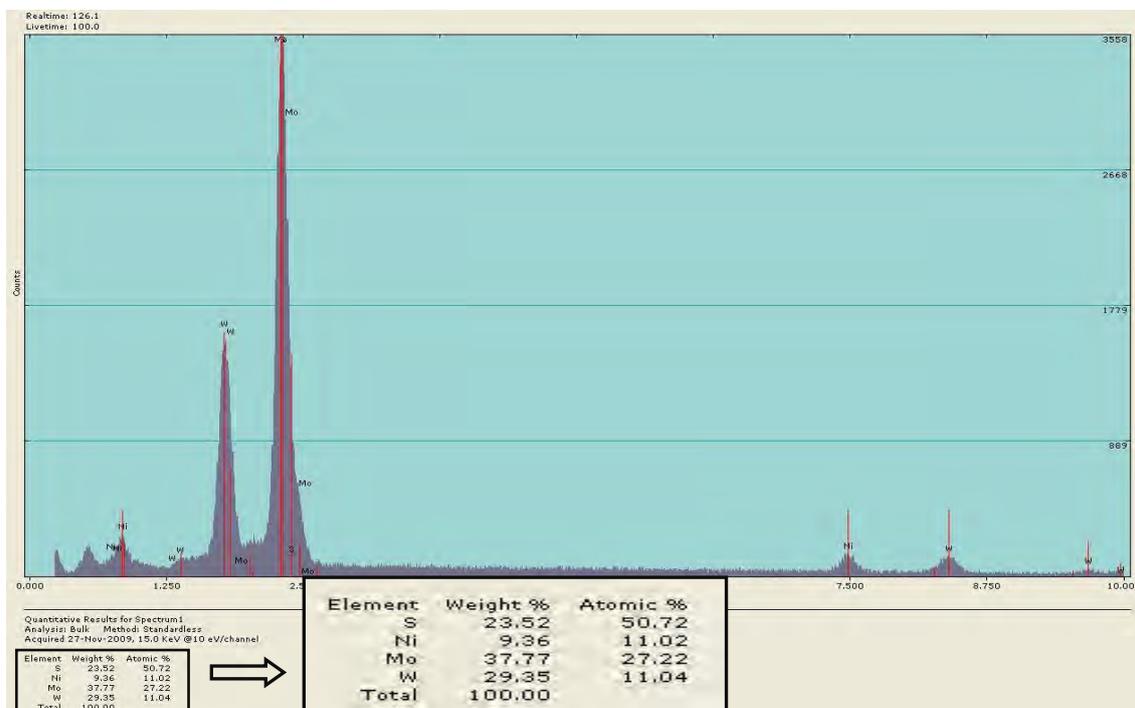


Figura III.31. Espectro de EDS de la muestra de NiMoWS-0.33.

Con la finalidad de calcular la relación atómica experimental, se consideró el porcentaje atómico de los tres metales, los resultados se reportan en la tabla III.8.

Tabla III.8. Análisis elemental de EDS para las muestras de NiMoWS.

Análisis Elemental por EDS							
Catalizador	% Peso			% Atómico			R = Ni/(Ni+Mo+W)
	Ni	Mo	W	Ni	Mo	W	
NiMoWS-0.33	9.36	37.77	29.35	11.02	27.22	11.04	0.22
NiMoWS-0.50	25.14	30.32	21.91	27.29	20.14	7.59	0.50
NiMoWS-0.70	42.24	21.75	13.57	41.84	13.18	4.29	0.70

En la muestra de NiMoWS-0.33 existe una diferencia entre la relación atómica teórica y experimental de 0.11 en la muestra de NiMoWS-0.33, mientras que en las muestras de NiMoWS-0.50 y NiMoWS-0.70 la relación atómica experimental corresponde con la teórica.

Catalizador de sulfuros de CuMoW

En la figura III.32 se encuentra el análisis elemental de la muestra de NiMoWS-0.33, en esta aparecen las señales correspondientes a Cu, Mo, W y S, esto indica que no existe otro elemento extraño o contaminación en la muestra.

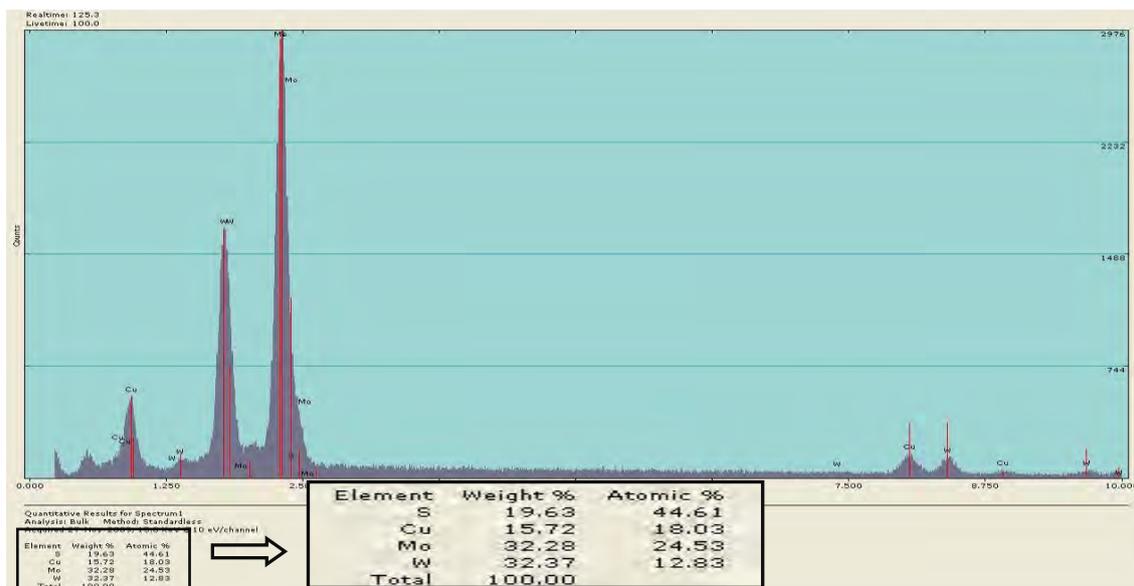


Figura III.32. Espectro de EDS de la muestra de CuMoWS-0.33.

En la tabla III.9 se reunió el análisis elemental por EDS, para las tres muestras de CuMoWS, se encontró en la muestra de CuMoWS-0.50 una diferencia de 0.02 entre la relación atómica teórica y experimental, en la muestra de CuMoWS-0.33 las relaciones atómicas coinciden y en el catalizador CuMoWS-0.70 la relación atómica experimental con la teórica tiene un exceso de 0.09.

Tabla III.9. Análisis elemental de EDS para las muestras de CuMoWS.

Análisis Elemental por EDS							
Catalizador	% Peso			% Atómico			R = Cu/(Cu+Mo+W)
	Cu	Mo	W	Cu	Mo	W	
CuMoWS-0.33	15.72	32.28	32.37	18.03	24.53	12.83	0.33
CuMoWS-0.50	27.33	31.89	23.73	30.22	23.36	9.07	0.48
CuMoWS-0.70	59.26	18.90	8.73	58.81	12.42	2.99	0.79

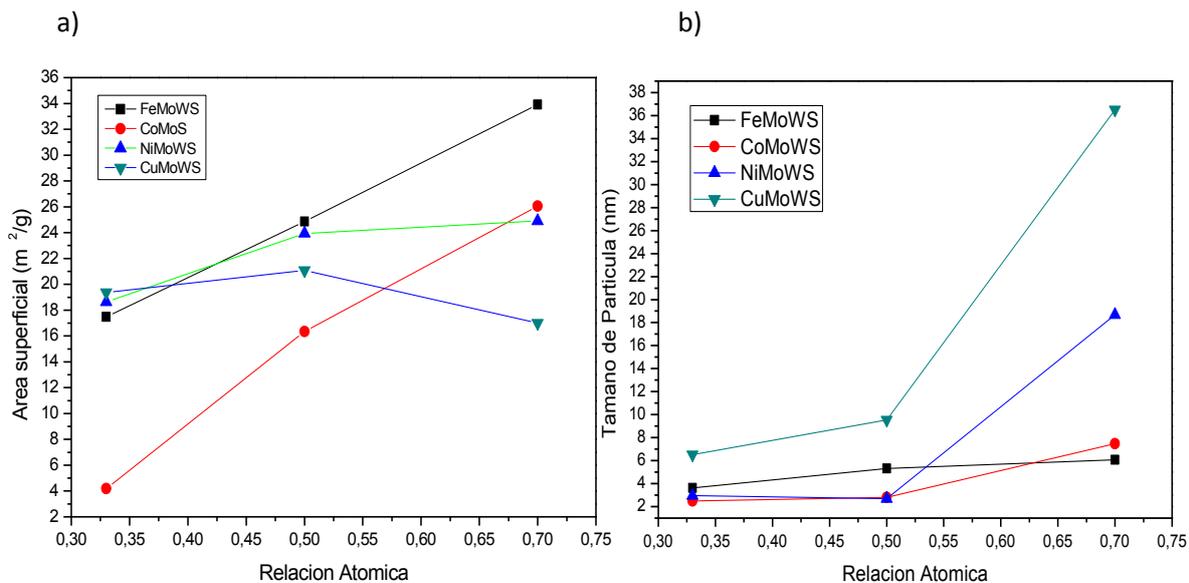
III.4 Área superficial

Con este análisis fue posible comparar los cambios en área superficial que mostraron los catalizadores al variar la relación atómica. Los resultados de área superficial de las muestras se reporta en la tabla III.10.

Tabla III.10 Área superficial medida por BET de las muestras sintetizadas.

MUESTRA	AREA SUPERFICIAL (m ² /g)
FeMoWS-0.33	17.47
FeMoWS-0.50	24.86
FeMoWS-0.70	33.92
CoMoWS-0.33	4.19
CoMoWS-0.50	16.34
CoMoWS-0.70	26.06
NiMoWS-0.33	18.64
NiMoWS-0.50	23.94
NiWNiS-0.70	24.89
CuMoWS-0.33	19.36
CuMoWS-0.50	21.08
CuMoWS-0.70	17.00

Las muestras presentaron valores de área superficial en un intervalo de 4.19 a 33.92 m²/g. En la gráfica III.2 a) se puede observar la tendencia de área superficial de una misma serie de muestras y compararse entre ellas.



Gráfica III. 2. Área superficial a) y tamaño de partícula b), de las muestras de sulfuros de trimetales.

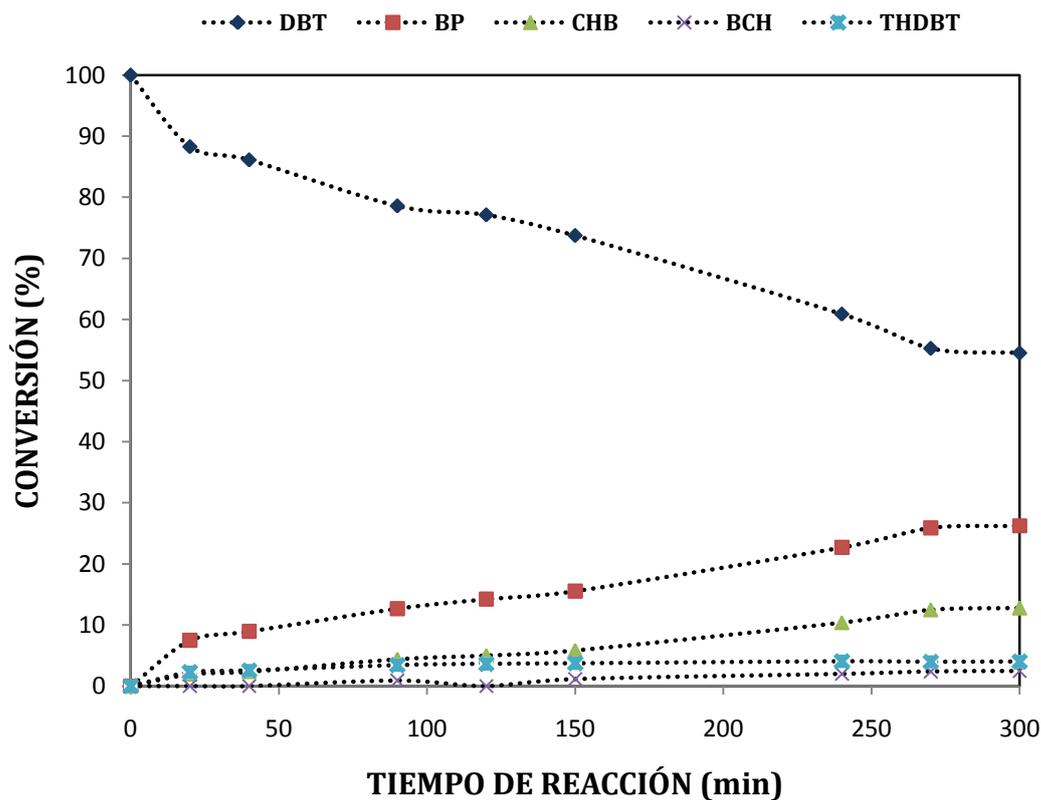
Los valores de área superficial están relacionados con el tamaño de cristal, en la serie de muestras de hierro y cobalto se presenta un aumento en el área superficial al variar la relación atómica debido a que el tamaño de cristal aumento levemente al cambiar la relación atómica; por otro lado en las muestras de níquel y cobre se presenta el efecto contrario, para la relación atómica de 0,50 el área superficial aumenta con respecto a la relación atómica de 0,33 pero en la relación atómica de 0,70 el área superficial disminuye con respecto a la muestra de relación 0,50; es posible que esto se deba a un incremento en el tamaño de cristal de forma significativa para las relaciones atómicas de 0.70.

III.5 Actividad Catalítica

III.5.1 Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno

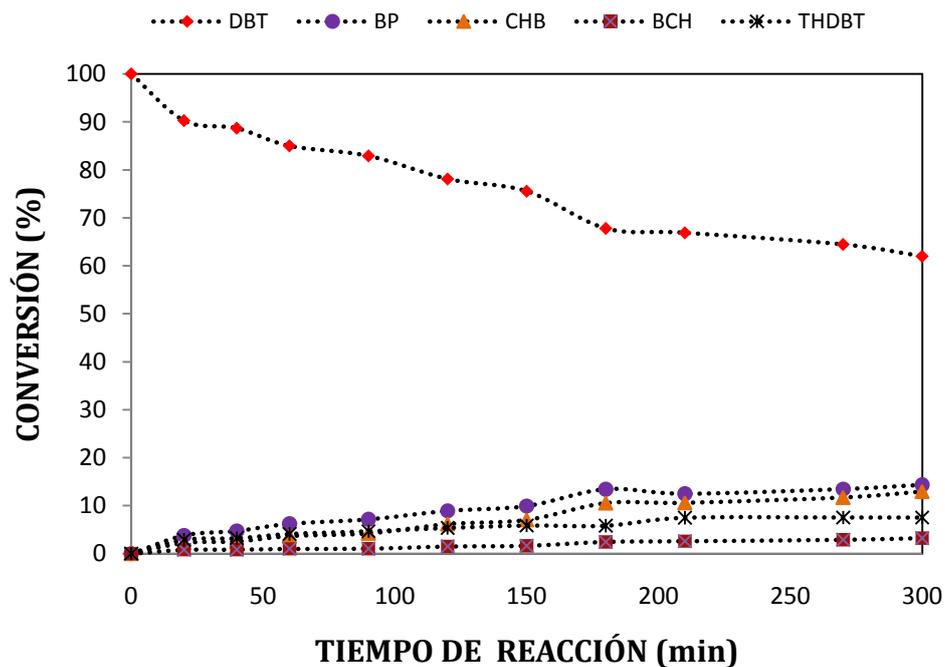
Para el análisis de actividad catalítica en esta parte se encuentra la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, en la cual se estudiaron cuatro muestras del total que se sintetizaron, debido a problemas técnicos. Se escogió una muestra de cada serie.

A partir de los resultados de la reacción de HDS de DBT, se obtuvieron gráficas similares a la de la gráfica III.3 para cada catalizador. A partir de los datos de los cromatogramas, se graficó la concentración de los productos con respecto al tiempo de reacción, los principales compuestos que se produjeron de la HDS de DBT fueron: bifenilo (BP) mediante desulfuración directa (DDS) y ciclohexilbenceno (CHB), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y biciclohexilo (BCH) por el camino de la hidrogenación (HID).



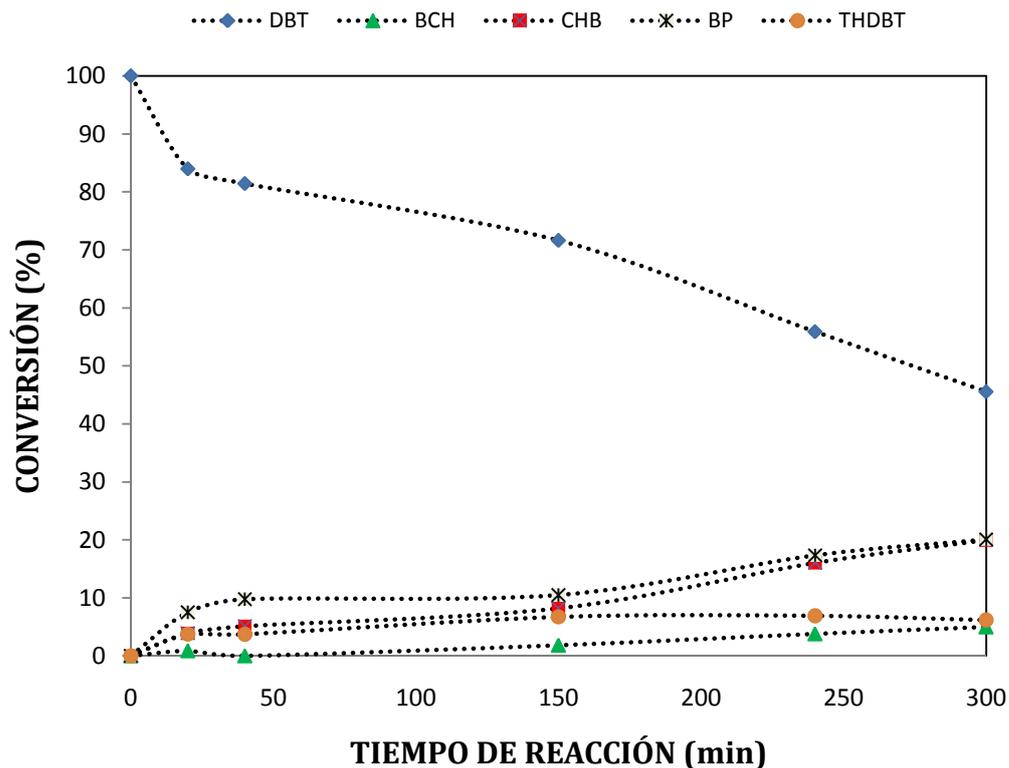
Gráfica III.3. Conversión de productos de la reacción de HDS de DBT del catalizador CoMoWS-0.33.

En la gráfica III.3, se observa que disminuye la cantidad de DBT conforme avanza la reacción, mientras que las cantidades de los productos va en aumento, predominando el bifenilo como uno de los productos de la reacción, por lo tanto la reacción tiende a la desulfuración directa.



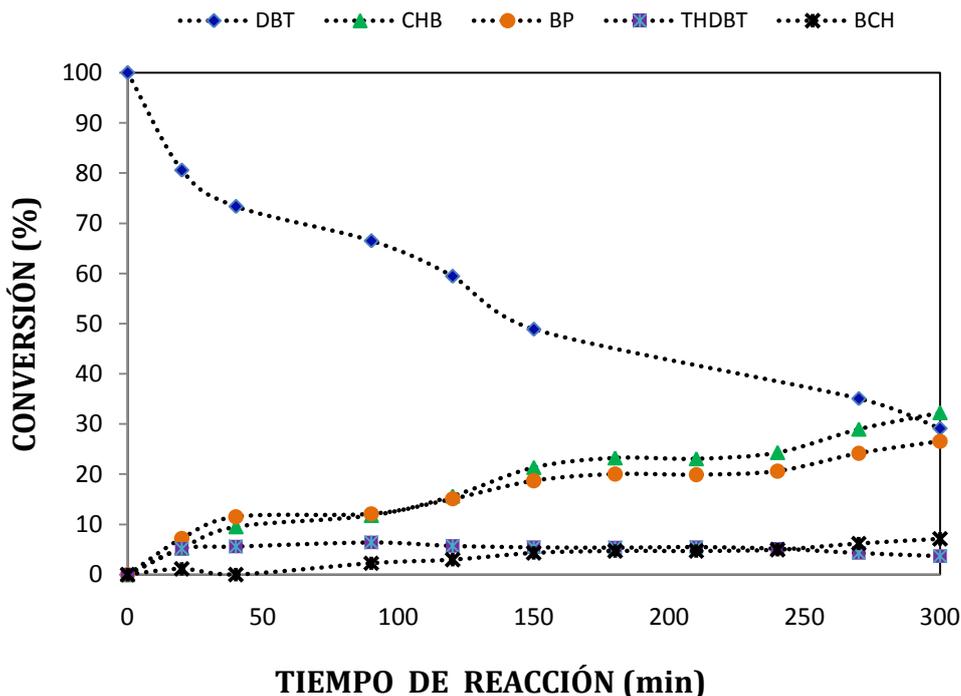
Gráfica III.4. Conversión de productos de la reacción de HDS de DBT del catalizador CuMoWS-0.50.

En la gráfica III.4 se observa el comportamiento que tuvo el catalizador CuMoWS-0.50 durante la reacción, convirtió el 38 % de DBT, los productos de la reacción en orden decreciente en concentración, son bifenilo, ciclohexilbenceno, tetrahidrodibenzotiofeno y biciclohexilo.



Gráfica III.5. Conversión de productos de la reacción de HDS de DBT del catalizador FeMoWS-0.50.

En la gráfica III.5 se observa el comportamiento que tuvo el catalizador FeMoWS-0.50 durante la reacción, este catalizador convirtió el 55 % de DBT a productos, siendo bifenilo y ciclohexilbenceno los principales productos de la HDS de DBT, tetrahidrodibenzotiofeno y biciclohexilo se encuentran en concentraciones menores.



Gráfica III.6. Conversión de productos de la reacción de HDS de DBT del catalizador NiMoWS-0.70.

En la grafica III.6 se observa el comportamiento del catalizador NiMoWS-0.70, esta muestra convirtió el 71 % de DBT a productos, se obtuvo el ciclohexilbenceno como principal producto de reacción, continua el bifenilo y en menor cantidad se encuentran el tetrahidrodibenzotiofeno y el biciclohexilo.

Para obtener la constante de reacción se propone que la reacción sea de pseudo primer orden, se graficó $-\ln(1-X_{DBT})$ versus tiempo de reacción en minutos, se obtuvo la ecuación de la recta y se usó la pendiente de la recta “m” para calcular el valor de la constante de velocidad “k” de acuerdo la ecuación 6, las unidades de la constante de velocidad “k” son mol/g s.

$$k = \frac{m(\text{No. de moles DBT})}{(\text{masa del catalizador})(60 \text{ s})} \quad (\text{Ec. 6})$$

Para calcular la selectividad de la reacción se obtiene un factor, HID/DDS (ver ecuación 7), donde la suma de la concentración de los productos que se forman de la reacción por la vía de hidrogenación aparece en el numerador, y la concentración de bifenilo, en el denominador, siendo éste el compuesto formado por el camino de la desulfuración de DBT.

$$\frac{HID}{DDS} = \frac{[THDBT] + [CHB]}{[BP]} \quad (\text{Ec. 7})$$

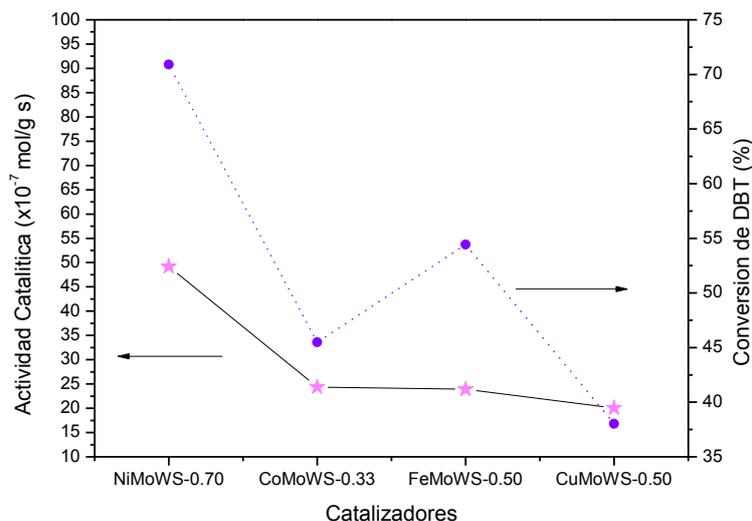
En la tabla III.11 se muestra un resumen de la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de HDS de DBT, el catalizador que tuvo una constante de velocidad mayor fue el de NiMoWS con relación atómica de 0.70 con una $k = 49.20 \times 10^{-7}$ mol/g s, un factor de HID/DDS de 1.35 y la conversión de DBT fue del 70.90 %, el catalizador de CoMoWS con relación atómica de 0.33 presentó un valor de $k = 24.40 \times 10^{-7}$ mol/g s además convirtió el 45.49 % del DBT y el factor de HID/DDS = 0.64, el catalizador de FeMoWS con relación atómica de 0.50 convirtió el 54.42 % de DBT, la $k = 23.90 \times 10^{-7}$ mol/g s, y el factor de selectividad fue de 1.30, el último catalizador fue el de CuMoWS con relación atómica de 0.50 mostró una conversión del 38.02 % del DBT, y una relación de HID/DDS = 1.42.

Tabla III.11. Actividad catalítica de los catalizadores de CoMoWS-0.33, NiMoWS-0.70, FeMoWS-0.50 y CuMoWS-0.50 en la reacción de HDS de DBT.

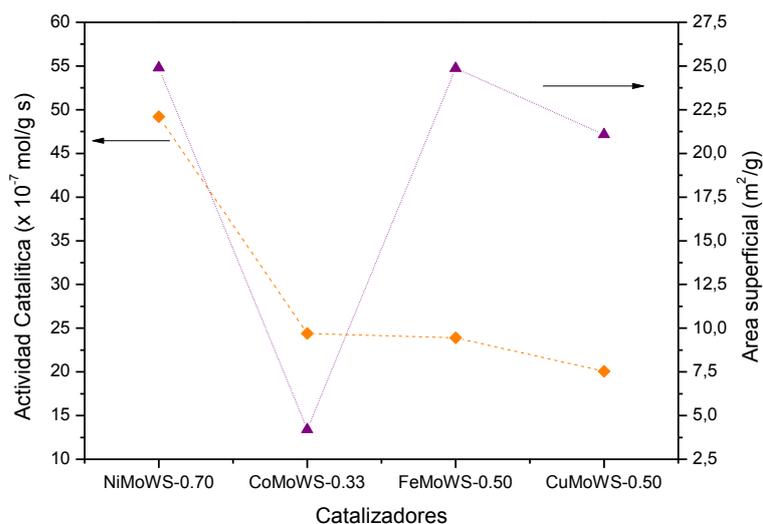
Catalizador	Constante de velocidad k (X 10^{-7} mol/g s)	Relación HID/DDS	Conversión DBT (%)	Área superficial (m ² /g)
NiMoWS-0.70	49.20	1.35	70.90	24.89
CoMoWS-0.33	24.40	0.64	45.49	4.19
FeMoWS-0.50	23.90	1.30	54.42	24.86
CuMoWS-0.50	20.07	1.42	38.02	21.08

Se puede concluir que los productos de reacción que aparecen en mayor cantidad son el BP y el CHB, los productos que aparecen en menor medida son el THDBT y el BCH. El BP proviene de la hidrogenólisis de los dos enlaces C-S, el THDBT proviene de la hidrogenación parcial de uno de los anillos de la molécula de DBT. El CHB resulta de la hidrogenación de BF o de la desulfuración de THDBT. El último producto en aparecer es el BCH, que es un producto de la hidrogenación del CHB.

En la gráfica III.7 se muestra la constante de velocidad específica para los catalizadores comparada con la conversión de DBT, se encuentra que la conversión de DBT en: NiMoWS-0.70, CoMoWS-0.33 y CuMoWS-0.50 están relacionadas a mayor conversión de DBT mayor velocidad, solamente en FeMoWS-0.50 no se cumple con esta relación.



Gráfica III. 7. Relación de actividad catalítica (mol/g s) y conversión de DBT de los catalizadores analizados en la reacción de HDS de DBT.



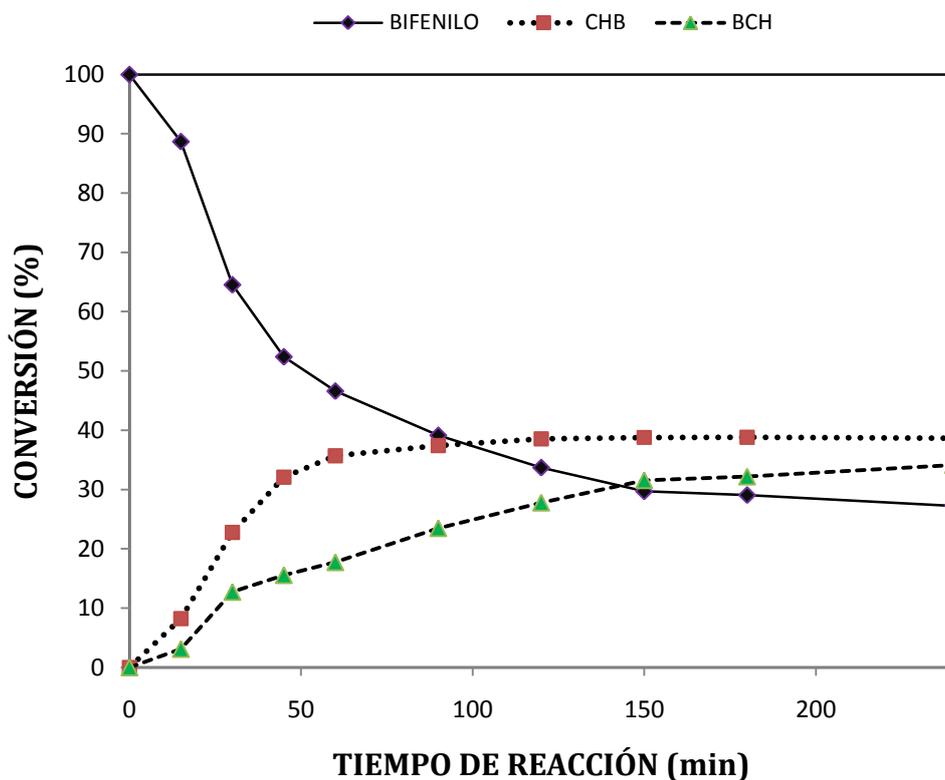
Gráfica III. 8 Relación de la actividad catalítica y el área superficial de los catalizadores trimetálicos en la reacción de HDS de DBT.

La relación que existe entre la actividad catalítica y el área superficial de las muestras se observan en la gráfica III.8, el catalizador con mayor constante de velocidad específica en el de NiMoWS-0.70 (49.20 mol/g s) tiene un área superficial de 24.89 m^2/g , el catalizador FeMoWS-0.50 tiene un área superficial de 24.86 m^2/g , similar a la muestra de níquel, solo que la constante de velocidad específica es de 23.90 mol/g s.

III.5.2 Hidrogenación de Bifenilo

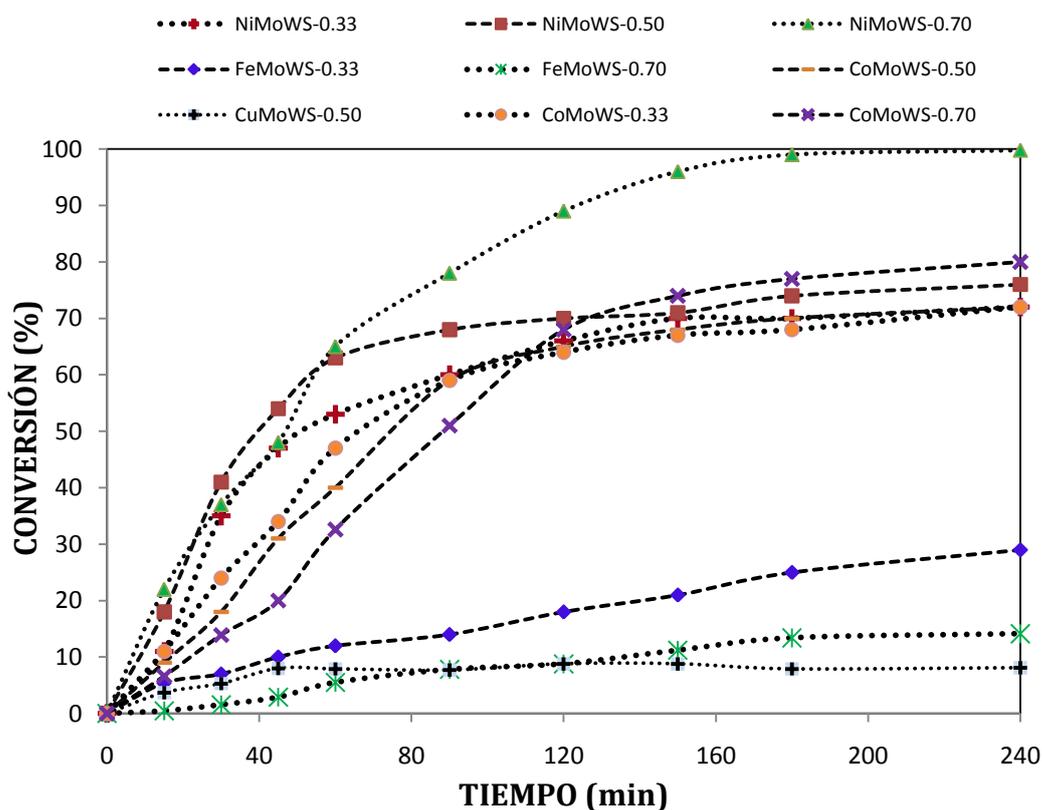
En la reacción de HDS de DBT se lleva a cabo la hidrogenación del bifenilo para obtener ciclohexilbenceno (CHB) y posteriormente biciclohexilo (BCH), por otro lado se estudió la reacción de hidrogenación de bifenilo de manera independiente, utilizando los catalizadores que se prepararon para el presente proyecto de investigación.

La reacción se realizó en un reactor batch, a una temperatura de 573 K, la presión inicial fue de 5.51 MPa, el tiempo de la reacción fue de 4 horas, todos los catalizadores se analizaron bajo las mismas condiciones. En la gráfica III.9 se observa la conversión de bifenilo en función del tiempo del catalizador NiMoWS-0.33.



Grafica III.9 Comportamiento de la transformación de los productos en función de la conversión de bifenilo, en presencia del catalizador NiMoWS-0.33.

En la gráfica III.10 se observa la evolución de la conversión de bifenilo de los catalizadores analizados, lográndose una mayor conversión de reactivo para el catalizador NiMoWS-0.70 que convirtió el 99 % de bifenilo a productos, continua el catalizador CoMoWS-0.70 que convirtió el 80 % de bifenilo, el catalizador NiMoWS-0.50 convirtió 76 %, tres catalizadores convirtieron el 72 % de bifenilo, éstos fueron NiMoWS-0.33, CoMoWS-0.33 y CoMoWS-0.50, continua el catalizador FeMoWS-0.33 que logró convertir el 29 % de bifenilo a productos, los últimos dos catalizadores fueron el FeMoWS-0.70 que convirtió el 14 % de bifenilo y el catalizador menos activo fue el CuMoWS-0.50 que convirtió el 8 % de bifenilo.



Gráfica III.10 Comportamiento de la conversión de bifenilo en función del tiempo de los catalizadores trimetálicos.

Se calcularon las velocidades para cada reacción, proponiendo un orden de reacción de pseudo primer orden, obteniendo las constantes de

velocidad “k” de reacción para cada catalizador, en la tabla III.12 se pueden observar los valores de las constantes de velocidad para los catalizadores.

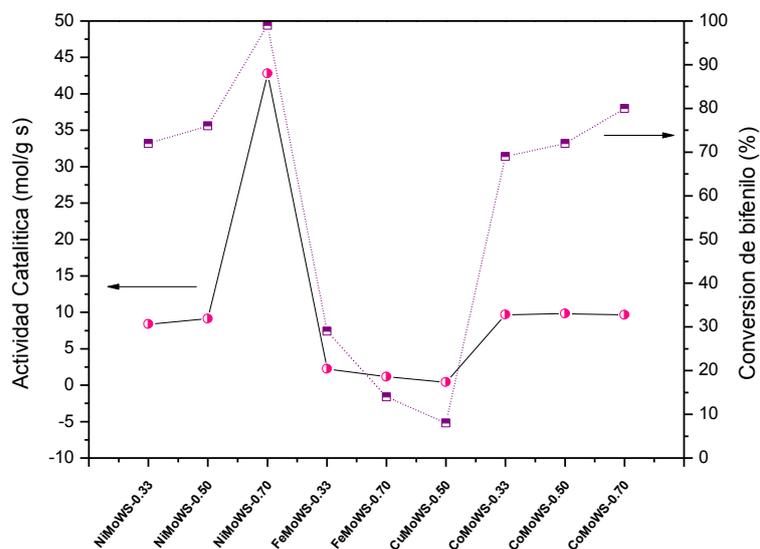
El catalizador NiMoWS-0.70 posee la mayor constante de velocidad “k” con un valor de 42.82×10^{-7} mol/g s, esta velocidad es 4.67 veces mayor que la de NiMoWS-0.50, y 5 veces mayor que la velocidad de NiMoWS-0.33, los catalizadores que mostraron velocidades más bajas fueron FeMoWS-0.33 ($k=2.26 \times 10^{-7}$ mol/g s), FeMoWS-0.70 ($k=1.151 \times 10^{-7}$ mol/g s), CuMoS-0.50 ($k=0.416 \times 10^{-7}$ mol/g s), haciendo una comparación con las áreas superficiales, se tuvo para la muestra con mejor actividad catalítica, el área superficial fue de $24.89 \text{ m}^2/\text{g}$, el catalizador FeMoWS-0.70 que tuvo un área superficial de $33.92 \text{ m}^2/\text{g}$ presentó una $k = 1.151 \times 10^{-7}$ mol/g s.

La muestra de NiMoWS-0.70 que tuvo la velocidad más alta ($k=42.82 \times 10^{-7}$ mol/g s) también fue la muestra que convirtió la cantidad mayor de bifenilo, teniendo un 99 % de conversión a productos, los cuales fueron CHB y BCH.

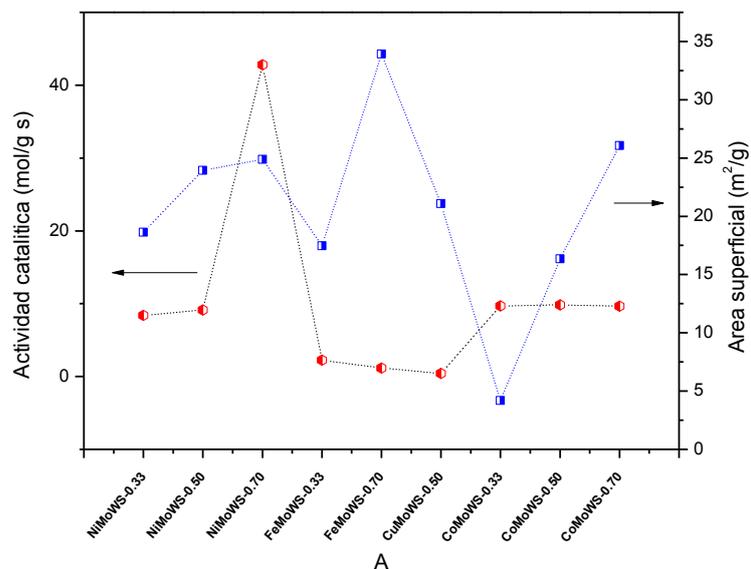
Tabla III. 12 Constantes de velocidad para la reacción de hidrogenación de bifenilo.

Catalizador	Constante de velocidad k ($\times 10^{-7}$ mol/g s)	CONVERSIÓN DE BIFENILO
NiMoWS-0.33	8,41	0,72
NiMoWS-0.50	9,15	0,76
NiMoWS-0.70	42,82	0,99
FeMoWS-0.33	2,26	0,29
FeMoWS-0.70	1,15	0,14
CuMoWS-0.50	0,416	0,08
CoMoWS-0.33	9,71	0,69
CoMoWS-0.50	9,85	0,72
CoMoWS-0.70	9,67	0,80

*CuMoWS-0.33 y CuMoWS-0.70 su actividad fue nula



Gráfica III. 10 Relación entre la conversión de bifenilo y constante de velocidad específica de los catalizadores, en la reacción de hidrogenación de bifenilo.



Gráfica III. 11 Actividad catalítica y área superficial de los catalizadores.

En la gráfica III.10 se observa el comportamiento que presenta la actividad catalítica y el porcentaje de conversión de bifenilo, el cual es de manera similar.

En la gráfica III.11 se muestra la tendencia del área superficial y la constante de velocidad específica de los catalizadores; el área superficial no tiene una influencia en la actividad catalítica de las muestras sintetizadas, analizadas en la reacción de hidrogenación de bifenilo. El catalizador más activo para la reacción de hidrogenación de bifenilo fue NiMoWS-0.70.

En la serie de muestras de Ni la constante k, conforme aumenta la relación atómica, el efecto de la relación atómica es positivo. En los catalizadores de cobalto no se observa una influencia de la relación atómica, debido a que las tres muestras de cobalto, tienen una constante de velocidad específica muy similar.

El catalizador de NiMoWS-0.70 tuvo una constante de velocidad específica en la reacción de HDS de DBT de 49.20×10^{-7} mol/g s y en la reacción de hidrogenación de bifenilo mostró una constante de 42.82×10^{-7} mol/ g s., haciendo una comparación de estos datos con catalizadores de este mismo tipo se han reportado NiMoWS con una velocidad específica de 25.4×10^{-7} mol/g s; esto indica que el catalizador de NiMoWS-0.70.

IV. CONCLUSIONES

- Por medio del método de descomposición de la tiosal impregnada (ITD) fueron sintetizados catalizadores trimetálicos del tipo Mo-W-X donde X = Fe, Co, Ni y Cu, con diferentes relaciones atómicas de X, siendo éstas: 0.33, 0.50 y 0.70.
- El tercer metal tiene influencia sobre el tamaño del cristal de las fases de MoS₂ y WS₂. El tamaño de cristal aumenta en el siguiente orden: cobalto > hierro > níquel > cobre.
- En los sistemas que se sintetizaron, se formaron compuestos secundarios entre el tercer metal y el azufre, principalmente, los cuales fueron: NiS, CoS₂, Co₄S₃, Co₃S₄, Cu₉S₅, FeMo₂S₄, Co_{1.62}Mo₆S₈. Las muestras de hierro y cobalto formaron una fase mezclada entre el hierro y MoS₂ y otra con cobalto y MoS₂.
- Para las muestras de cobre y níquel, al formarse los cristales de sulfuros con tamaño relativamente grande al contrario de las muestras de hierro y cobalto. La presencia de cristales con tamaño grande produjo una disminución en el área superficial.
- La actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de bifenilo de las muestras en orden decreciente, fue NiMoWS-0.70 < CoMoWS-0.50 < CoMoWS-0.33 < CoMoWS-0.70 < NiMoWS-0.50 < NiMoWS-0.33 < FeMoWS-0.33 < FeMoWS-0.70 < CuMoWS-0.50.
- El catalizador trimetálico de NiMoWS-0.70 fue el catalizador más activo en la reacción de hidrosulfuración de dibenzotiofeno y en la hidrogenación de bifenilo, por lo que este comportamiento se atribuye principalmente a la presencia de sulfuro de níquel.

- El catalizador de NiMoWS-0.70 que se sintetizó en el presente trabajo de investigación, tiene una mejor actividad catalítica que los reportados en la literatura para hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sobre catalizadores de NiMoWS.

REFERENCIAS

1. Y. Gochi , C. Ornelas, F. Paraguay, S. Fuentes, L. Alvarez, J.L. Rico, G. Alonso Nuñez, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 531–536.
2. J. A. Marzari, S. Rajagopal, R. miranda, *Journals of catalysis* 156, 255-264 (1995)
3. A. Olivas, T. A. Zepeda, I. Villalpando, s. Fuentes, *Cat. Com.* 9 (2008) 1317-1328
4. K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Tøpsoe, *Appl. Catal. A* 89 (1999) 205–215.
5. Y. Park, E.-S. Oh, H.-K. Rhee, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5083–5089.
6. *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis* , Shigeo Nishimura, John Wiley & Sons, 2001.
7. Satterfield, C. N. *Heterogeneous Catalysis in Practice*; McGraw-Hill: New York, 1980; pp 259–265.
8. J. Bocarando, R. Huirache-Acuña, W. Bensch, Z.D. Huang, V. Petranovskii, S. Fuentes, G. Alonso-Nuñez, *Applied Catalysis A: General* 363 (2009) 45–51.
9. A. Olivas, D.H. Galván, G. Alonso, S. Fuentes, *Applied Catalysis A: General* 352 (2009) 10–16.
10. F. Pedraza, S. Fuentes , *Catalysis Letters* 65 (2000) 107–113.
11. H. Nava, F. Pedraza, G. Alonso, *Catalysis Letters* Vol. 99, Nos. 1–2, January 2005 (2005).
12. F. Pedraza, S. Fuentes, M. Vrinat and M. Lacroix, *Catalysis Letters* 62 (1999) 121–126.
13. Whitehurst, D.D., Isoda T., Mochida, I., *Adv. Catal.*, 42, 345 (1998).
14. Isao Mochida and Ki-Hyouk Choi, *J. of the Japan Petroleum Institute*, 47, (3), 145-163 (2004).
15. M. Houalla, D. H. Broderick, A. V. Sapre, N. K. Nag, V.H.J.D. Beer, *J. Catal.* 61 (1980) 523.
16. H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* 2003, 345, 103–151.
17. Lianhai Lu,* Zeming Rong, Wenqiang Du, Shaohui Ma, and Shuang Hu, *ChemCatChem* 2009, 1, 369 – 371.
18. H. A. Smith, D. M. Alderman, C. D. Shacklett, C. M. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 3772–3776.
19. P. N. Rylander, D. R. Steele, US Patent 3387048, 1968.
20. A. V. Sapre, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1981, 20, 68–73; A. V. Sapre, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1982, 21, 86–94; b) D. H.

- Broderick, A. V. Sapre, B. C. Gates, H. Kwart, G. C. Z. Schuit, *J. Catal.* 1982, 73, 45–49; c) C. Aubert, R. Durand, P. Ceneste, C. Moreau, *J. Catal.* 1988, 112, 12–20.
21. T. Tsukinoki, T. Kanda, G. B. Liu, H. Tsuzuki, M. Tashiro, *Tetrahedron. Lett.* 2000, 41, 5865–5868.
22. N. Hiyoshi, C. V. Rode, O. Sato, M. Shirai, *Appl. Catal. A* 2005, 288, 43–47.
23. Y. Aoki, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *Tetrahedron* 2005, 61, 5219–5222;
24. I. W. C. E. Arends, M. Sasidharan, A. Kuhnle, M. Duda, C. Jost, R. A. Sheldon, *Tetrahedron* 2002, 58, 9055–9061.
25. M. Xu, L. Xing, W. Li, X. Zuo, D. Shu, G. Li, *J. Power Sources* 2008, 184, 427–431;
26. H. Lee, S. Kim, J. Jeon, J. Cho, *J. Power Sources* 2007, 173, 972–978;
27. H. Lee, J. Lee, S. Ahn, H. Kim, J. Cho, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006, 9, A307–A310;
28. K. Shima, K. Shizuka, M. Ue, H. Ota, T. Hatozaki, J. I. Yamaki, *J. Power Sources* 2006, 161, 1264–1274.
29. D. Karshstedt, A. T. Bell, T. D. Tilley, *Organometallics* 2004, 23, 4169–4171;
30. K. Qiao, C. Yokoyama, *Chem. Lett.* 2004, 33, 472–473.
31. T. P. Murtha, B. Okla, US Patent 4115463, 1978;
32. T. P. Murtha, W. A. Jones, E. A. Zuech, M. M. Johnson, US Patent 4122125, 1978;
33. M. Timothy P, J. William A, Z. Ernest A, J. Marvin M. US Patent 4206082, 1980;
34. T. P. Murtha, E. A. Zuech, US Patent 4268699, 1981;
35. P. M. Timothy, E. A. Zuech, EP Patent 0006401, 1980.
36. A. Furstner, R. Martin, H. Krause, G. Seidel, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 8773–8787;
37. G. Cahiez, V. Habiak, C. Dupais, A. Moyeux, *Angew. Chem.* 2007, 119, 4442–4444; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 4364–4366;
38. M. Uemura, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Chem. Commun.* 2006, 4726–4728;
39. H. Ohmiya, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 1886–1889.
40. G. Liu, T. Tsukinoki, T. Kanda, Y. Mitoma, M. Tashiro, *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 5991–5994.
41. J.V. Sanders and K.C. Pratt, *J. Catal.* 67 (1981) 331.
42. K.C. Pratt, J.V. Sanders and N. Tamp, *J. Catal.* 23 (1971) 205.
43. G. Hagenbach, Ph. Courty and B. Delmon, *J. Catal.* 23 (1971) 295.
44. G. Hagenbach, Ph. Courty and B. Delmon, *J. Catal.* 31 (1973) 264.
45. R. Candia, B.J. Clausen and H. Topsoe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 (1981) 1225.
46. R. Candia, B.J. Clausen and H. Topsoe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 (1981) 1271.

47. A. Bellaloui, M. Breysse, M. Lacroix, L. Mosoni, M. Roubin and M. Vrinat, *Bull. Soc. Chim. Fra.* 1 (1987) 16.
48. S. Fuentes, G. Diaz, F. Pedraza, H. Rojas and N. Rosas, *J. Catal.* 113 (1988) 535.
49. F. Pedraza, S. Fuentes, *Catal. Lett.* 65 (2000) 107–113.
50. Frommell et al., In: *Proc. 12th North American Meeting of Catalytic Soc.*, Lexington, Ky., PD-38, 1991.
51. A. Olivas, E. C. Samano y S. Fuentes, *Applied Catalysis A: General* 220 (2001) 279–285.
52. R. Huirache-Acuña, M.A. Albiter, J. Espino, C. Ornelas, G. Alonso-Nuñez, F. Paraguay Delgado, J.L. Rico, R. Martínez-Sánchez, *Applied Catalysis A: General* 304 (2006) 124–130.
53. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous catalysis*, Wiley-Vch, Volumen 2.
54. Masanori Abe, Kumiko Kaneta and Kenji Uchino, *J. Phys. Soc. Japan*, 44, (1978) 1739-1740.
55. J. Guillevic, J. Y. Morouille and D. Grandjean: *Acta cryst. B* 30 (1974) 111.
56. B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, 1978.

APÉNDICE A. Fichas técnicas de la base de datos de *Inorganic Crystal Structure Database ICDD*.

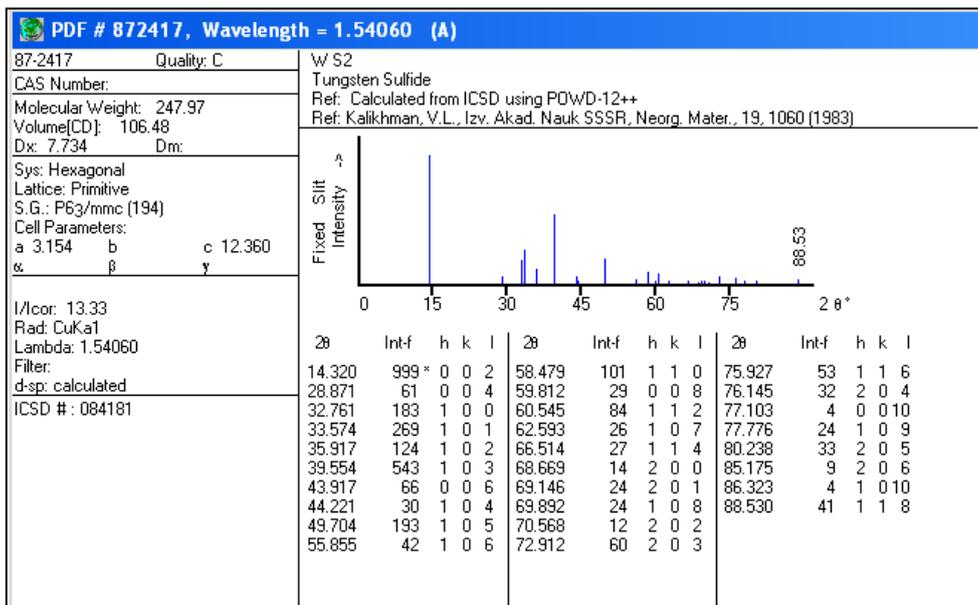


Figura A1. Ficha técnica ICDD # 872417 para WS₂.

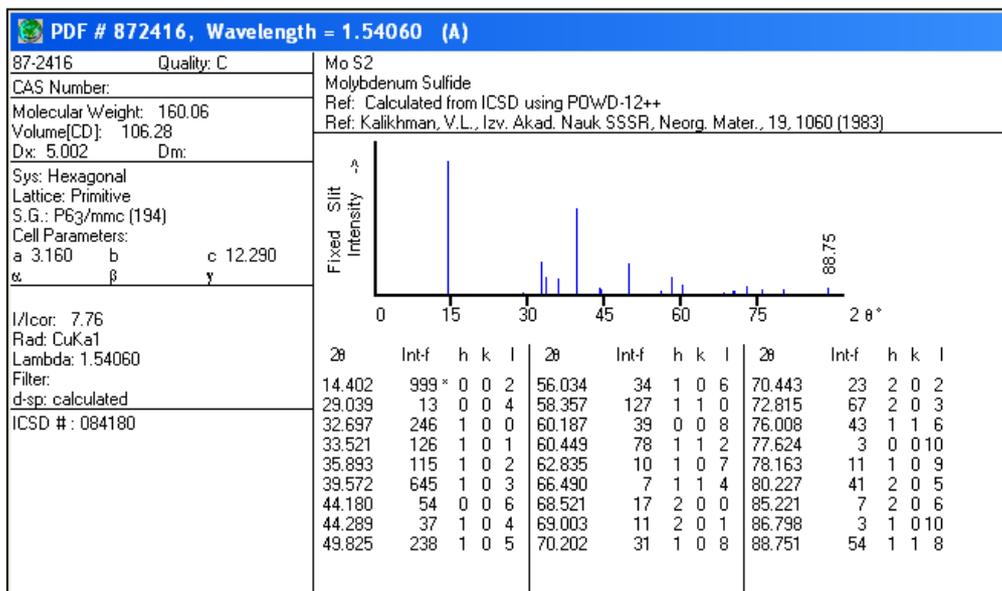


Figura A2. Ficha técnica ICDD # 872416 de MoS₂.

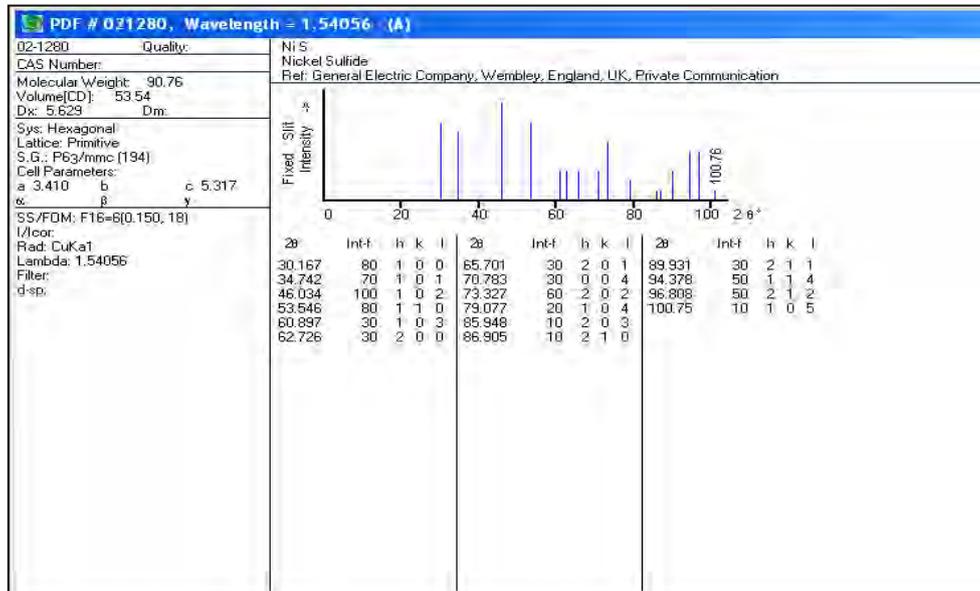


Figura A3. Ficha técnica ICDD # 021280 de NiS.

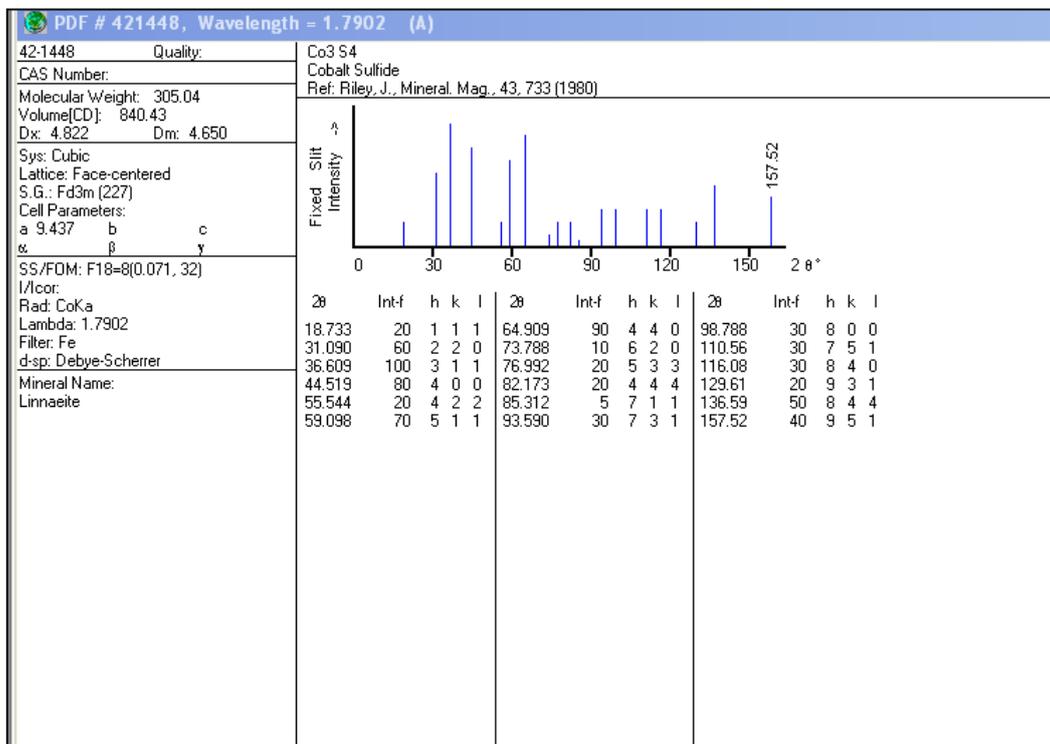


Figura A4. Ficha técnica ICDD # 421448 de Co₃S₄.

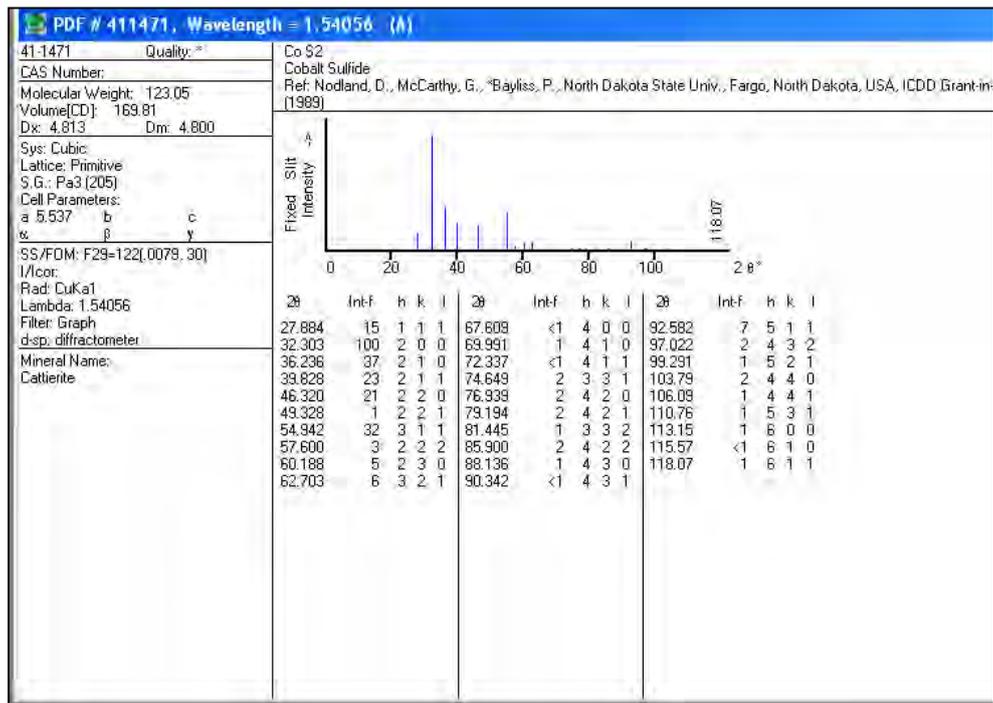


Figura A5. Ficha técnica ICDD # 411471 de CoS₂.

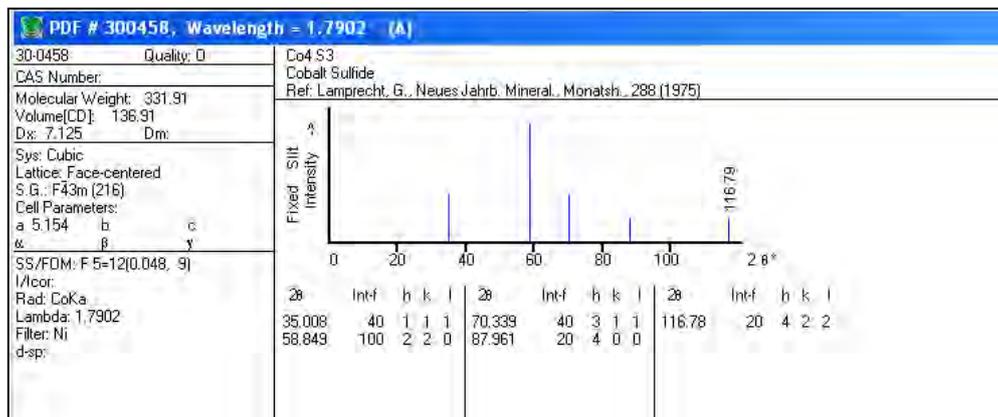


Figura A6. Ficha técnica ICDD # 300458 de Co₄S₃.

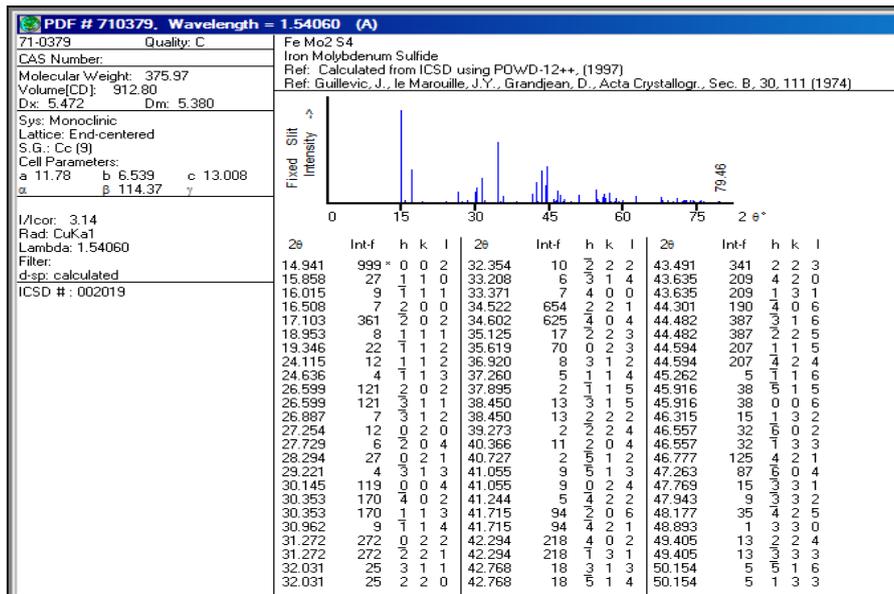


Figura A7. Ficha técnica ICDD # 710379 de FeMo₂S₄

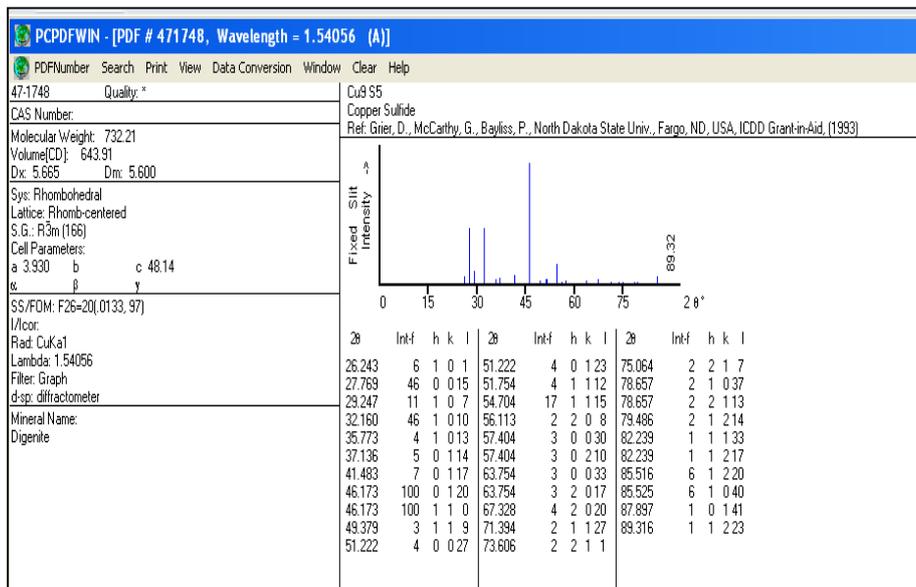


Figura A8. Ficha técnica ICDD # 471748

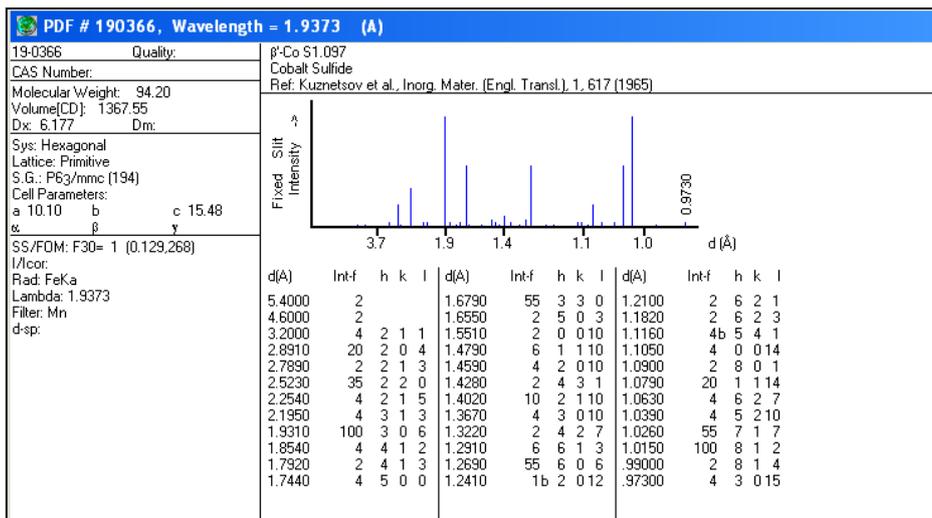


Figura A9. Ficha técnica ICDD # 190366.

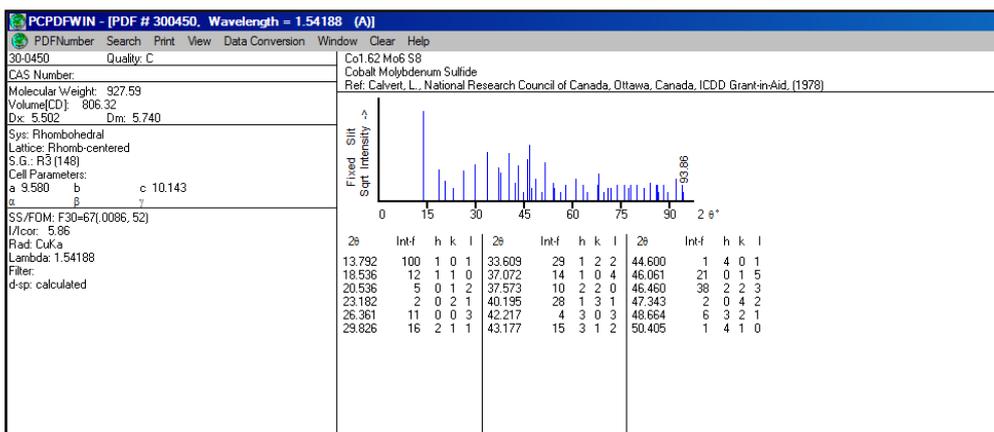


Figura A10. Ficha técnica ICDD # 300450

APÉNDICE B. Estimación del tamaño de cristal por ecuación de Scherrer

$$B(2\theta) = \frac{0.9\lambda}{t \cos\theta}$$

Donde $B(2\theta)$ es el ancho (rad) a la mitad de la reflexión, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (1.54060 \AA), t es el diámetro del cristal [56].