

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DE SULFUROS DE  
Co - Mo PREPARADOS POR DESCOMPOSICION DE  
TIOALES IMPREGNADAS”

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS  
INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)  
P R E S E N T A :  
MARIA DEL ROSARIO <sup>SALVADO</sup> LUNA RAMIREZ

MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

## RESUMEN

Los sulfuros preparados por el método DTI han mostrado una mayor actividad catalítica intrínseca en comparación con los sulfuros CoMo y NiMo preparados por métodos convencionales (HSP y CM).

El objetivo de esta tesis es el de profundizar en el conocimiento de la microestructura de catalizadores mixtos CoMo no soportados, preparados por el método DTI.

Los cristales de Tionolobdato de Amonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, TMA] fueron preparados por el método convencional, y posteriormente impregnados con Co, a relaciones atómicas  $r = \text{Co/Co+Mo} = 0.1, 0.3 \text{ y } 0.5$ . Los cristales de TMA impregnados fueron molidos y lavados exhaustivamente con agua destilada a fin de disolver el núcleo de los cristales que no se impregnó con Cobalto.

La "cáscara" así obtenida fué tratada a 400 °C y 800 °C por 4 hrs. con un mezcla gaseosa de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> al 15%.

Las "cáscaras" fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM), Dispersión de Energía (EDS), Absorción Atómica (AA) y Fluorescencia Atómica (FA).

Finalmente las "cáscaras" fueron evaluadas catalíticamente en la reacción de Tiofeno a presión atmosférica de Hidrógeno.

Los difractogramas de Rayos X de las "cáscaras" después de sulfhidrar a 400°C indican muestras poco cristalinas, identificándose las fases MoS<sub>2</sub> y Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, así como otros picos adicionales.

Después del proceso de cristalización a 800°C, se identificó por DRX, además del MoS<sub>2</sub> y Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, un sulfuro mixto CoMoS<sub>3.13</sub>, que fue el que mejor se ajustó entre otros sulfuros considerados (CoS<sub>1.035</sub>, Co<sub>4</sub>S<sub>3</sub> y CoS<sub>1.097</sub>). Los resultados de EDS, FA y AA comprobaron la presencia de Co y Mo en las "cáscaras".

Las micrografías de HREM de las "cáscaras" muestran planos característicos del MoS<sub>2</sub>. En otras zonas se midieron distancias interplanares de 0.24 y 0.28 nm con un ángulo de 65° entre ellos, la única estructura que se ajusta a estos parámetros es la fase CoS<sub>1.035</sub>. Para comprobar la presencia de esta fase indicada por HREM, se realizaron simulaciones de imágenes teóricas que se ajustan a las experimentales.

La evaluación de estas "cáscaras" en reacciones de HDS de Tiofeno a presión atmosférica de H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, indica una alta actividad catalítica en comparación con muestras no lavadas y con aquellas preparadas por métodos convencionales.

Puede considerarse que el método de preparación DTI permite obtener una mayor densidad de sitios activos, posiblemente asociados con la estructura mixta (CoMoS<sub>3.13</sub>), resultando esto en un incremento de la actividad catalítica en reacciones de HDS de Tiofeno.

No podemos descartar que la presencia del sulfuro de cobalto CoS<sub>1.035</sub>, contribuya como fase promotora de la actividad catalítica de las "cáscara", quedando aún como interrogante, cuya respuesta requiere futura investigación.

## INDICE

CONTENIDO	PAG.
INTRODUCCION GENERAL.....	1
<b>CAP. I GENERALIDADES SOBRE CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACION</b>	
I.1 Introducci3n .....	7
I.2 Efectos electr3nicos, qu3micos y f3sicos.....	8
I.3 Modelos propuestos para la sinergia entre los sulfuros .....	18
I.4 Estructura de la fase: Sulfuro de Cobalto en sulfuros de Co-Mo.....	29
I.5 Influencia del soporte en catalizadores de hidrodeshulfuraci3n .....	31
Evaluaci3n catalitica .....	35
I.6 Descripci3n general del proceso.....	35
I.7 Sitios cataliticos .....	42
I.8 Mecanismo de reacci3n en catalizadores promovidos.....	44
I.9 Modelos de Adsorci3n de Compuestos Tiof3nicos.....	48
Referencias.....	53
<b>CAP. II PREPARACION DE CATALIZADORES</b>	
II.1 Introducci3n .....	59
II.2 Preparaci3n de Sulfuros.....	60
II.3 Parte experimental: M3todo de Descomposici3n de Tiosales Impregnadas.....	65
Referencias.....	70

**CAP. III CARACTERIZACION FISICA DE LOS CATALIZADORES**

<b>III.1</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>71</b>
<b>III.2</b>	<b>Difracción de Rayos X de polvos.....</b>	<b>71</b>
<b>III.3</b>	<b>Microscopía Electrónica.....</b>	<b>72</b>
<b>III.4</b>	<b>Espectroscopía de Absorción Atómica y</b>	
	<b>Fluorescencia de Rayos X.....</b>	<b>73</b>
<b>III.5</b>	<b>Parte experimental: preparación de muestras.....</b>	<b>74</b>
	<b>Referencias.....</b>	<b>77</b>

**CAP. IV EVALUACION CATALITICA**

<b>IV.1</b>	<b>Parte Experimental: evaluación en</b>	
	<b>reacción de HDS de Tiofeno.....</b>	<b>78</b>
	<b>Referencias.....</b>	<b>83</b>

<b>CAP.V</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSION.....</b>	<b>84</b>
	<b>Referencias.....</b>	<b>105</b>

<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>106</b>
--------------------------	------------

## **INTRODUCCION GENERAL**

## INTRODUCCION GENERAL

Los catalizadores de hidrotratamiento basados en los sulfuros de los metales de transición de los grupos VIB y VIIB, han sido ampliamente utilizados desde hace 60 años y sus aplicaciones incluyen entre otras la hidrosulfuración (HDS) y la hidrogenación (HDN). La creciente necesidad de una eficiente remoción de azufre de las diversas fracciones del petróleo, ha hecho de los catalizadores de HDS uno de los grupos más importantes de catalizadores industriales. Estos catalizadores generalmente consisten de Molibdeno soportado en Alúmina de alta área superficial, con adición de promotores tales como Cobalto o Níquel para mejorar la actividad catalítica.

En vista de su importancia industrial se ha realizado una profunda investigación en catalizadores basados en  $\text{MoS}_2$ , tratando de establecer la fase responsable de la actividad catalítica. El estudio de la microestructura en estos sistemas ha progresado en años recientes, sin embargo, aún no existe un acuerdo general acerca de la naturaleza de los sitios altamente activos creados por la combinación de sulfuros de metales del grupo VIB y VIIB.

Si bien los catalizadores industriales son catalizadores soportados, su investigación es difícil de realizar debido a los efectos causados por el soporte, como por ejemplo, la parcial solubilidad de los elementos activos en la alúmina.

En ese sentido, para evitar complicaciones innecesarias se ha mostrado que la conducta de catalizadores no soportados como

función de la composición atómica (Co/Mo) es similar a la observada para catalizadores soportados [1]. Otro autor como Grange [2] demostró con los sistemas Co-Mo y Ni-Mo, que los catalizadores soportados y másicos presentan grandes analogías, así para el sistema Co-Mo el máximo de sinergia es observado en la misma proporción con los catalizadores soportados y másicos, lo que los hace sujeto de investigación en esta área.

Las propiedades catalíticas de los sulfuros másicos o no soportados dependen del método de preparación.

Diferentes autores han propuesto métodos de preparación de sulfuros mixtos: sulfhidración de óxidos coprecipitados [3], comaceración [4], que consiste en tratar una mezcla de óxidos de Mo ( $\text{MoO}_3$ ) y Co ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) con una solución caliente ( $70^\circ\text{C}$ ) de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y evaporar hasta sequedad, precipitación homogénea de sulfuros (HSP) [5], en este método una solución muy diluida de heptamolibdato de amonio y nitrato de Cobalto es calentada a  $70^\circ\text{C}$  y vigorosamente agitada, entonces una solución muy diluida de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  es adicionada lentamente. La solución final es agitada hasta que toda la fase líquida sea evaporada, y recientemente el método llamado Descomposición de Tiosales Impregnadas (DTI) [6], el cual usa el concepto clásico de impregnación. El soporte es una tiosal de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2$  y el agente impregnante es una sal hidratada de Cobalto  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$  o Níquel  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$  disuelta en acetona, la cual es adicionada gota a gota a los cristales de  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2$ , suspendidos en el mismo solvente y agitados a temperatura ambiente hasta que el solvente sea evaporado.

En un estudio anterior [7], se prepararon sulfuros mixtos de Co y Mo en un amplio intervalo de relaciones atómicas  $r$  ( $r = \text{Co/Co} + \text{Mo}$ ), por el método DTI. Adicionalmente fueron sintetizados catalizadores por el método HSP, con fines comparativos.

Estos catalizadores mostraron principalmente características texturales y morfológicas diferentes para cada preparación.

La evaluación de la actividad catalítica en función de la composición atómica para la reacción modelo de HDS de Tiofeno, condujo al establecimiento de curvas tipo "volcán", con el máximo situado en la composición atómica  $r = 0,3$ .

Así, para esta composición atómica ( $r = 0,3$ ) fué mostrado que existen diferencias sustanciales en la actividad catalítica en reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno entre los catalizadores preparados por HSP y DTI.

Comparativamente los catalizadores CoMo y NiMo obtenidos por esta técnica (DTI) muestran una actividad catalítica en reacciones de HDS de tiofeno e hidrogenación de bifenilo superior en comparación al mismo tipo de catalizadores preparados por métodos convencionales (HSP), [6].

En estudio previo [8] se muestra el efecto del tamaño del cristal de la tiosal precursora del  $\text{MoS}_2$ , así como de sulfuros mixtos CoMo, tomando como base la relación atómica,  $r = 0,3$ , la cual mostró la más alta actividad catalítica en reacciones de HDS e Hidrogenación en muestras, preparadas por el método DTI.

Empleando la técnica MEM (Microscopía Electrónica de Barrido), se identificaron tres tamaños de cristal del precursor del  $\text{MoS}_2$ ,

[tiomolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ ] de forma hexagonal, con bordes muy desarrollados y características texturales bien definidas.

Los sulfuros mixtos como preparados a partir de los cristales del precursor del  $\text{MoS}_2$  antes mencionado guardan la misma morfología que el  $\text{MoS}_2$ , notándose agregados en su superficie, los cuales fueron identificados como partículas de Co.

Por otra parte, la actividad catalítica para la reacción de HDS de tiofeno observada en los catalizadores de  $\text{MoS}_2$  obtenidos a partir de diferentes tamaños de cristal, no está notablemente influenciada por éste. El mismo comportamiento presentan los catalizadores mixtos, de donde se puede concluir que en el método DTI el tamaño del cristal precursor del que fueron obtenidos no es determinante para la formación de un gran número de sitios activos que promuevan la actividad catalítica, dado que la estructura morfológica que presentan los cristales de la tiosal impregnada, es solo exterior.

Con base en estos resultados [6-8], podemos resumir que los catalizadores como preparados por la técnica DTI son catalíticamente más activos, su actividad intrínseca es cinco veces mayor que aquellos preparados por métodos convencionales (HSP).

#### OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es el de profundizar, a través de una caracterización más detallada, en el conocimiento de la microestructura de catalizadores mixtos como no soportados, preparados por el método de Descomposición de Tiosales Impregnadas.

En la primera parte de este trabajo, se indica el procedimiento de preparación de los catalizadores por el método DTI, con relaciones atómicas  $r = 0.1, 0.3$  y  $0.5$ . En la síntesis de los catalizadores  $\text{CoMo}$ , se observó un cambio de color en la superficie de los cristales de Tiomolibdato de Amonio (TMA) durante la impregnación con  $\text{Co}$ , indicando que alguna reacción superficial tenía lugar. Con el fin de caracterizar este fenómeno, diferentes técnicas físicas fueron empleadas. En este trabajo, el término "cáscara", será empleado para denominar al material obtenido después del lavado exhaustivo de la tiosal impregnada con Cobalto.

El estudio está enfocado principalmente al catalizador  $\text{CoMo}$ , con una relación  $r = 0.3$ , el cual mostró [6] la mayor actividad catalítica en reacciones de HDS e hidrogenación de bifenilo de entre sulfuros mixtos en un amplio rango de composiciones.

En la segunda parte se presenta una completa caracterización física por Difracción de Rayos X de los catalizadores preparados. También se presentan resultados obtenidos por análisis elemental, espectrometría de fluorescencia de Rayos X, absorción atómica, microscopía electrónica de transmisión, de barrido y de alta resolución.

Finalmente en la tercera parte se presentan resultados concernientes a la reactividad catalítica de las muestras en la reacción de HDS de Tiofeno.

## REFERENCIAS

- [1] M. Breyssse, R. Frety and M. Vrinat  
Applied Catalysis, 12 (1984) 165-178
- [2] C. Gachet, R. Paulus, L. de Mourgues, C. Durand et H.Toulhoat.  
Bull. Soc. Chim. Belg., vol. 93/ No.8-9/ 1984, Second Workshop  
Meeting on Hydrotreating Catalysts Louvain-la-Neuve, 29-30  
October, 1984.
- [3] Otto Weisser and Stanislav Landa Sulphide Catalysts, their  
Properties and Applications. Pergamon Press, 1973
- [4] G. Hagenbach, P.H. Courty and B. Delmon  
J. of Catalysis 31, 264-273 (1973)
- [5] R. Candia, B.S. Clausen and Henrik Topsøe  
Bull. Soc. Chim. Belg., vol. 90/ No.12/ 1981
- [6] Fuentes, S., Díaz, G., Pedraza, F., Rojas, H., and Rosas, N.  
J. of Catalysis 113, 535 (1988)
- [7] H. Rojas, Tesis de Maestría, UAM 1986
- [8] R. Luna, Tesis de licenciatura, UAP, 1988

## **CAPITULO I**

### **GENERALIDADES SOBRE CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACION**

## GENERALIDADES SOBRE CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACION

### I.1 Introducción.

Los catalizadores de hidrot ratamiento se componen principalmente de sulfuros de metales de transición.

Sus aplicaciones incluyen, remoción de azufre (hidrodesulfuración, HDS), remoción de nitrógeno (hidrodenitrogenación, HDN) y mejoramiento de la calidad del producto (hidroconversión). El interés original en estos catalizadores (antes de la segunda guerra mundial) estaba centrado en su actividad para la hidrogenación de combustibles líquidos, los cuales contienen considerables cantidades de azufre, manteniendo los metales de transición en estado sulfhidrado. Fué rápidamente descubierto que los sulfuros de Co, Ni, Mo, W y sus mezclas, eran los metales de transición más activos y más baratos entre todos los sulfuros de metales de transición [1].

A pesar de la importancia de estos catalizadores, es poco el conocimiento que se tiene acerca de la base fundamental del origen de su actividad catalítica, aunque el conocimiento específico de catalizadores Co/Mo esta progresando rápidamente.

En este capítulo se revisan algunas de las propiedades fundamentales de los sulfuros de los metales de transición, las cuales gobiernan su habilidad para catalizar una reacción dada.

## 1.2 Efectos Electrónicos, Químicos y Físicos.

### 1. El efecto Electrónico.

Tomando como referencia la tabla periódica existe una variación en la habilidad de los sulfuros de metales de transición para catalizar la Hidrodesulfuración (HDS) de moléculas que contienen azufre.

El grupo VIII B de los metales de transición muestra una actividad máxima cuando se comparan con los de los grupos IVB-VIIB y grupos IB y IIB. Dentro del grupo VIII B la posición del máximo fluctúa, dependiendo de la reacción y particularmente del metal de transición bajo estudio.

En general, la actividad catalítica puede ser correlacionada con la configuración electrónica de los orbitales  $d$ , como puede ser el "porcentaje de carácter  $d$ " (basado en la teoría de valencia del enlace de Pauling) o con las fuerzas del enlace metal-adsorbato. El porcentaje de carácter  $d$  de Pauling, para los metales de transición, correlaciona muy bien con su actividad en HDS [2].

Se ha establecido que la fuerza del enlace metal-azufre en la superficie del catalizador, es determinante en la actividad de HDS, así también, como la presencia de electrones  $4d$  y  $5d$  en el catalizador.

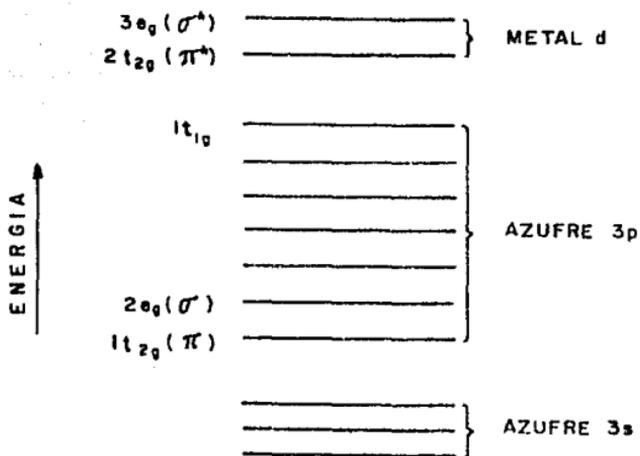


Fig. 1.1 Niveles energéticos de valencia para los cluster  $M86^{n+}$

Se han realizado estudios teóricos [3-5] para determinar la estructura electrónica de Clusters  $M86^{n+}$ , donde M representa un metal de transición. Considerandõ en más detalle los resultados de los clusters, fué posible identificar factores electrónicos, los cuales se correlacionan con la actividad catalítica de los sulfuros metálicos [4,5]. Un diagrama esquemático de los niveles energéticos de valencia, calculados para los clusters se muestra en la fig. 1.1

Se encontró que los parámetros importantes en catálisis, se relacionan con los orbitales que tienen simetría  $t_{2g}$  y  $e_g$ . Son

estos orbitales a través de los cuales ocurren las interacciones covalentes metal-azufre.

Asimismo fué posible identificar factores relacionados a los orbitales moleculares del enlace y antienlace metal-azufre, los cuales están correlacionados directamente con la actividad catalítica. El primer factor es el número de  $e^-$  en el HOMO (más Alto Orbital Molecular Ocupado) de cada cluster. El HOMO puede ser los orbitales  $3e_g$  ó  $2t_{2g}$ , de tal forma que este factor, el cual llamamos  $n$ , puede ser definido como el número de  $e^-$  "d" del metal en el HOMO.

La variación de  $n$  sigue muy de cerca las variaciones en actividad catalítica de los sulfuros. De esta manera, los sulfuros que tienen grandes valores de  $n$ , también tiene alta actividad en HDS.

El otro factor que se relaciona con la actividad catalítica, es la fuerza del enlace covalente metal-azufre (d - p). Aunque esta magnitud no puede ser obtenida directamente de los cálculos, puede definirse un parámetro  $B$  cuya magnitud es una medida de la fuerza del enlace covalente metal - azufre, como:

$$B = n_r D_r + n_p D_p$$

donde  $D_r$  y  $D_p$  son las contribuciones d del metal a los orbitales  $2e_g$  (enlace sigma) y  $1t_{2g}$  (enlace pi) respectivamente, y,  $n_r$  y  $n_p$  son el número de  $e^-$  de enlace sigma y pi. Respectivamente, para las series de transición 3d y 4d,  $D_r$  y  $D_p$  se incrementan, mientras que

$n_r$  y  $n_p$  se relacionan entre la covalencia metal-azufre y una alta actividad de HDS. Esto es, un valor alto de B está relacionado con la más alta actividad de HDS.

Una comparación entre los dos factores,  $n$  y  $B$ , y la actividad catalítica de los sulfuros metálicos, sugiere que los mejores catalizadores tienen valores grandes de  $n$  y/o  $B$ .

De la suposición de que  $n$  y  $B$  están directamente relacionados a la actividad, se obtiene una correlación entre la estructura electrónica calculada y la actividad catalítica experimental de los sulfuros; definiendo un parámetro de actividad  $A$ , que es el producto de  $n$  y  $B$ :

$$A = n B$$

Parece ser que el parámetro de actividad  $A$ , predice en buena medida la actividad de HDS de los sulfuros de metales de transición, y su conducta indica que factores electrónicos están relacionados a la actividad catalítica en el caso de HDS.

A partir de un punto de vista simple, esos factores sugieren que para un buen catalizador de HDS: (1) deberá haber una alta densidad de electrones  $d$  disponible en el metal de transición, y (2) el metal de transición deberá ser capaz de formar un fuerte enlace covalente con los orbitales  $3p$  del azufre.

Un mecanismo de HDS donde (1) la molécula heterocíclica reactante se enlaza al metal de transición en una vacancia a través del átomo de S del anillo y (2) el metal de transición dona

electrones a un orbital p del anillo, facilitando el rompimiento del enlace azufre-carbono, puede ser consistente con las propiedades electrónicas de los catalizadores más activos de HDS [4,5].

## 2. El Efecto Geométrico.

La estructura del cristal tiene un efecto muy importante al considerar en particular la optimización de la actividad de algún sulfuro de los metales de transición.

Definimos este efecto en los catalizadores de sulfuros de metales de transición como " el efecto geométrico".

El efecto geométrico se manifiesta claramente mediante el tratamiento térmico de un sulfuro, bajo condiciones diferentes (cambiando de esta manera, sus propiedades, tales como área superficial, tamaño de poro y tamaño del cristal) y observando tal efecto sobre la actividad catalítica.

Voorhoeve y Stulver [6] han propuesto, basados en estudios de ESR de catalizadores NiS/WS<sub>2</sub>, que en el plano borde del MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> se localiza el sitio activo en HDS.

Su modelo de pseudointercalación de Ni<sup>2+</sup> en el plano borde del WS<sub>2</sub> fué soportado por micrografías de microscopio electrónico, obtenidas por Cosse [7].

La carencia de correlación entre la actividad y el área superficial total aparentemente refleja el hecho de que la relación

plano borde/plano basal, puede variar ampliamente dependiendo del método de preparación del MoS<sub>2</sub>.

Estudios de quimisorción [39] han mostrado una fuerte evidencia sobre la actividad de los planos borde en el MoS<sub>2</sub>. Tanaka y Ouhara [8] demostraron que los planos borde del MoS<sub>2</sub> fueron reactivos para ciertos tipos de reacciones, cortando los cristales y comparando las velocidades de éstos y de cristales íntegros.

Debe tenerse en mente que el concepto de plano borde y plano basal son ideales y que "sitio borde" significa un defecto, el cual tiene una estructura idealizada como borde y que esos efectos pueden ocurrir en planos basales desordenados.

Se han hecho, recientes intentos [9] para crecer superficies borde en cristales de Mo, pero la relación de esas superficies a catalizadores reales queda aún sin demostración.

### 3. El Efecto Químico.

Existe la evidencia de una asociación del sitio activo para los catalizadores de HDS con los planos borde de los cristales del MoS<sub>2</sub>, surgiendo interrogantes como: Cual es la naturaleza estructural de este sitio activo y cual es la concentración de estos sitios sobre el plano borde?, tales cuestiones son incluidas en el término " Efecto Químico" de los sulfuros de metales de transición.

Mediante herramientas tales como la Resonancia de Spin-Electrón

(ESR) [10], que es altamente sensible a defectos en los materiales, se pueden detectar electrones desapareados y enlaces "dangling" (no saturados), los cuales están asociados con los sitios activos. De esta manera se ha sugerido una conexión entre los defectos del Mo y el proceso catalítico.

En contraste existe una relación débil entre las áreas superficiales BET y la actividad catalítica de HDS. Esto sugiere que no solo el área superficial del MoS<sub>2</sub>, sino también el tipo de superficie, son importantes. Las áreas que probablemente adsorben más oxígeno son los defectos (bordes, esquinas, etc.) en la estructura de capas del MoS<sub>2</sub>.

ESR y Quimisorción reflejan la actividad de HDS de esos catalizadores, un simple estimado de la magnitud de estos efectos sugiere que estos no están necesariamente asociados con el mismo sitio.

#### 4. El efecto Promocional.

Esta bien establecido que la presencia de un segundo metal puede llevar en algunos casos, a que los catalizadores posean actividades más altas que la simple suma de las actividades de catalizadores basados en sulfuros binarios.

Tal efecto de promoción del MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> por Co y Ni ocurre tanto en catalizadores soportados como máscicos.

Estudios acerca de esta promoción han llevado a la idea de un

"contacto sinérgico" para los sulfuros conteniendo Co o Ni, junto con Mo y W [11]. De esta manera, Ni/Mo, Co/Mo, Ni/W y Co/W puede decirse que se comportan como "pares sinérgicos".

Aunque las fases binarias másicas  $Ni_3S_2$ ,  $Co_9S_8$ ,  $MoS_2$  y  $WS_2$ , estén presentes en los catalizadores másicos. Topsoe et al [12] ha demostrado la presencia en catalizadores Co/Mo soportados y másicos, de una única forma de sulfuro de Co (la fase "CoMoS"), la cual se relaciona con la actividad.

Otros estudios [39] sugieren una relación entre la actividad de los "pares sinérgicos" y la posición periódica de los sulfuros binarios, cuando se observa el promedio de los calores de formación de los sulfuros de los pares sinérgicos.

Los calores de formación de los sulfuros ( $\Delta H_f$ ) se correlacionan linealmente con los calores de adsorción ( $\Delta H_{ads}$ ) del azufre sobre las superficies de los metales de transición [13]. Posiblemente la correlación entre  $\Delta H_f$  y  $\Delta H_{ads}$  y la actividad catalítica refleja una fuerza óptima del enlace del azufre del reactante sobre la superficie del catalizador. Bajo condiciones catalíticas, esta cantidad está relacionada con la facilidad de formación de vacancias de azufre y las fuerza de enlace de reactantes conteniendo azufre sobre la superficie.

Otra posibilidad para tratar de explicar la conducta de los sulfuros de los pares sinérgicos (Ni/Mo, Co/Mo, Ni/W y Co/W) es que estos sulfuros tengan propiedades superficiales las cuales

reflejan las propiedades superficiales promedio y por lo tanto, también las propiedades másicas promedio de sus componentes individuales. Así, los sulfuros Co/Mo o Ni/Mo se comportan en la superficie como sulfuros de elementos hipotéticos, cuya posición periódica está entre los componentes de ese par, de aquí, el término "sulfuro pseudobinario".

Otra particularidad en el caso de los "pares sinérgicos" es que los catalizadores con la misma composición nominal y área superficial, tiene substancialmente actividades diferentes. Sin embargo, en general las áreas superficiales de los pares sinérgicos, son más bajas que las de las fases puras [14]. Esto sugiere que en los pares sinérgicos, el número de sitios activos no se incrementa, sino más bien, la calidad del sitio activo puede ser realizada.

Diversas teorías macroscópicas han sido presentadas en la literatura y son consistentes con la relación pseudobinaria. Esta relación se refiere a la unidad "CoMoS" presente en la superficie, tal como esta mostrada en la figura 1.2.

El punto esencial es que en cierta posición del borde, los átomos de azufre, están compartidos con los átomos de Co y Mo, y presentan singularidades electrónicas promedio. Posiblemente, si tales interacciones electrónicas ocurren en la superficie de los catalizadores promovidos, la fuerza de los enlaces metal-azufre, los cuales llevan a la creación de vacancias, dichas interacciones

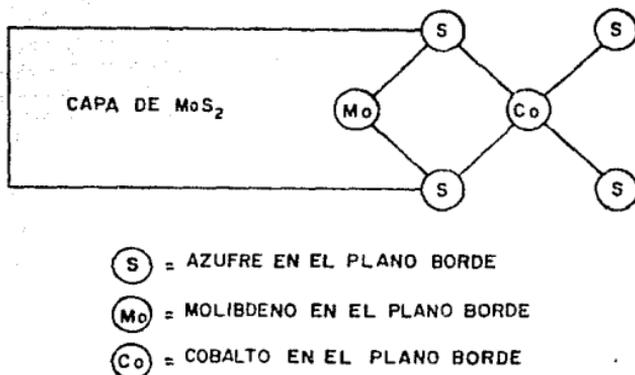


Fig. 1.2 Posición hipotética del Co en los planos borde del MoS<sub>2</sub>.

son ajustadas a valores intermedios, los cuales son necesarios para tener altas actividades. Así, en el caso de los promotores de Co y Ni, tales estados superficiales existen con azufres compartidos entre el promotor y el Mo, teniendo una fuerza de enlace óptima para la formación de vacancias, como está indicado en la fig. 1.2 [15].

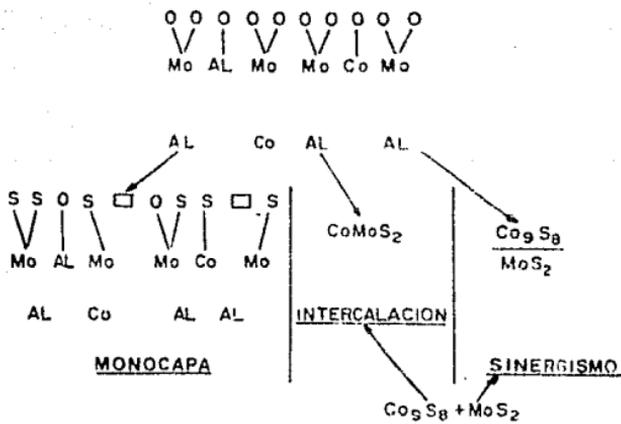


Fig. 1.3 Teorias del estado sulfhidrado.

### I.3 Modelos Propuestos para la Sinergia entre los Sulfuros.

El principal problema, y aún sin resolver, en el campo de los procesos de HDS, es el origen de la sinergia entre los sulfuros de los elementos del grupo VI<sup>B</sup>, y del grupo VIII<sup>B</sup>. Se han propuesto varias teorías sobre el catalizador sulfhidrado CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ellas son esquemáticamente representadas en la fig.1.3 .

Todas las teorías empiezan con la suposición de un modelo de monocapa para el catalizador oxidado, las diferencias aparecen en el subsecuente efecto que la sulfhidración tiene sobre la estructura de monocapa.

### 1. Modelo de Monocapa.

En este modelo propuesto por Hassoth [16], durante la sulfhidración, se reemplazan algunos aniones de óxido terminales por aniones de azufre y remoción de algunos de ellos por reducción, para formar vacancias, la capa superficial permanece esencialmente intacta. Esta es una modificación al primer modelo propuesto por Lipschard Schuit [17], para explicar la hidrogenólisis de tiofeno sobre catalizadores reducidos de Mo y más tarde ampliado por Schuit and Gates.

Las vacancias generadas por reducción o sulfhidración son consideradas los sitios activos para la adsorción de compuestos de azufre y la superficie sulfhidrada (y óxidos, si quedan) para la adsorción de hidrógeno, la hidrogenólisis ocurre por una reacción superficial entre esas dos especies [18,19]. La posición del Co no ha sido bien establecida, pero puede ser considerado parcialmente en la superficie y parcialmente en la red de la alúmina, el de la superficie posiblemente sufra sulfhidración. El papel promotor del Co en la actividad catalítica, es incierto en este modelo, y puede tener efectos cinéticos en las reactividades de la superficie a través de cambios en la fuerza de los enlaces y/o puede afectar las concentraciones de vacancias [20].

Este modelo es insatisfactorio en muchos aspectos. La principal objeción es que los sulfuros no soportados también muestran actividad.

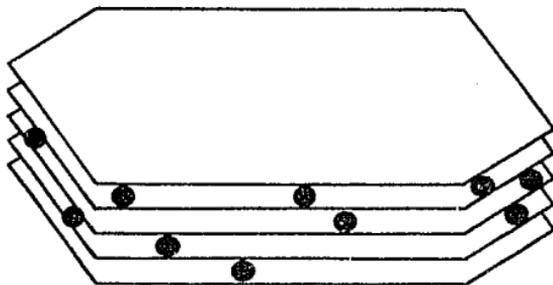
## 2. Modelo de Intercalación.

El modelo de intercalación fué propuesto por De Beer y Schuit [21]. En este modelo, la sulfhidración causa un rompimiento de la monocapa de óxido con formación de cristalitas de MoS<sub>2</sub> de tamaño pequeño. El Co puede reaccionar con el MoS<sub>2</sub> formando CoMoS<sub>2</sub> intercalado. Otro papel importante del Co es producir cristalitas de MoS<sub>2</sub> de tamaño muy pequeño durante la sulfhidración. El Co se asocia con posiciones borde del cristal del MoS<sub>2</sub>, lo que resulta en la formación de un catión Mo<sup>+3</sup>, el cual es considerado como el sitio catalítico activo. Probablemente, sin Co, la concentración de Mo<sup>+3</sup> sea baja, así, la actividad catalítica lo es también. No hay suficientes evidencias para la existencia de una fase intercalada en el catalizador soportado, la mayor parte del argumento de este modelo, esta basado en el modelo de intercalación, propuesto para el catalizador másico Ni-WS<sub>2</sub>.

Uno de los principios más importantes de este modelo de intercalación, es el papel del Co en el incremento en la población de Mo<sup>+3</sup>, posiblemente el sitio activo para la HDS. Sin embargo, si este es el sitio activo, un modelo de intercalación, no necesariamente explica la promoción por Co. [22].

## 3. Modelo de Pseudo-Intercalación.

Este modelo fué inicialmente propuesto por R.J.H.Voorhoeve y J.C.M.Stuiver [23-25] y desarrollado por A.L. Farrager y P. Cossee [26,27], principalmente con base en estudios sobre el sistema



● ATOMOS DE METALES DEL GRUPO VIII

**Fig. 1.4 Representación del modelo de pseudointercalación para los cristales de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub>.**

Ni-WS<sub>2</sub>. De acuerdo a este modelo, los átomos metálicos del grupo VIII B se intercalan entre los bordes de los cristales de los sulfuros del grupo VI B, como se observa en la fig. 1.4 .

Estudios de espectroscopía de Mössbauer en catalizadores pueden ser considerados como una primera evidencia fisicoquímica del modelo de intercalación o pseudointercalación. Los resultados sin embargo, están lejos de ser consistentes. El espectro correspondiente a Co intercalado es visible cuando 1 ppm de Co es incorporado al no soportado, un valor, el cual se cree cae dentro del rango donde la incorporación de Co es posible. Además, la línea atribuida por los autores al Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> está completamente ausente

en esos espectros: un resultado que contradice muchas observaciones.

La principal dificultad con este modelo surge de una contradicción entre la mínima cantidad de metal del grupo VIII B, que es necesaria para lograr la "decoración" de los bordes de los sulfuros del grupo VI B (un máximo de aproximadamente 1 Ni por 100 W) [28] y la cantidad necesaria para lograr la máxima actividad catalítica (9 - 10 Ni por 100 W, o más generalmente, entre 15 y 50 átomos del grupo VIII B por 100 del grupo VI B + átomos del grupo VIII B) [28,29].

#### a) Defectos de estructura en MoS<sub>2</sub>

P. R. Pentreck y H. Wise trataron de explicar la sinergia por un cambio en la estructura del MoS<sub>2</sub> después de doparlo con iones de Co [30-32].

El dopar puede dar lugar a cambios en las propiedades semiconductoras del MoS<sub>2</sub>; pero el efecto en la actividad catalítica es menos claro. La objeción a esta explicación es del mismo tipo que para el modelo de intercalación: el número de átomos de Co, que pueden entrar a la red del MoS<sub>2</sub> es extremadamente baja, a una relación menor que 1 Co por 1000 Mo [32]. Esta composición está muy lejos de aquella donde el máximo efecto sinérgico puede ser observado.

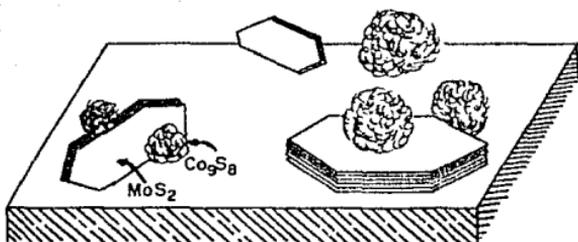


Fig. 1.5 Representación del sistema bifásico MoS<sub>2</sub>-Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y del posible contacto entre fases. El sistema puede ser soportado (como el representado aquí) o no soportado.

#### 4. Modelo de Contacto Sinérgico.

Delmon [31] propuso un modelo el cual involucra un contacto sinérgico entre las fases de sulfuro de Co y Mo. En este modelo, la monocapa de óxido es destruida durante la sulfhidración, resultando en la formación de fases separadas de MoS<sub>2</sub> y Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. El papel promotor del Co ocurre solo en las interfases, entre las dos fases separadas, fig. 1.5 .

El problema es identificar el tipo de interacción que tiene lugar entre esas fases o cristales [29]. Se ha propuesto una promoción de una fase, que podría tener lugar por transferencia de e<sup>-</sup> en la unión de MoS<sub>2</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, favoreciendo la densidad electrónica

de los sitios activos (posiblemente sobre MoS<sub>2</sub>) [33].

Otra explicación podría ser alguna transferencia de H de una fase a otra (probablemente de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> a MoS<sub>2</sub>).

El hidrógeno (H<sub>2</sub>), podría ser activado a H en la fase Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, transferido a MoS<sub>2</sub> y podría entonces reaccionar en los sitios activos de la fase MoS<sub>2</sub>, con las moléculas conteniendo azufre o con hidrocarburos insaturados.

En este modelo, el catalizador trabaja como un catalizador bifuncional, con dos diferentes tipos de sitios.

Una objeción a este modelo, es que no toma en cuenta los efectos del soporte, el cual incrementa la relación hidrogenación / hidrogenólisis sobre la de los sulfuros básicos [34].

#### 5. Modelo Pseudobinario de Promoción Electrónica.

Existe una relación entre las tendencias electrónicas y la actividad en hidrosulfuración (HDS) para sulfuros de metales de transición (TMS).

Diversos factores electrónicos han sido identificados, los cuales parecen estar relacionados con la actividad catalítica. Ellos son: (a) el número de electrones ( $n$ ) en el HOMO (el más alto orbital molecular ocupado), (b) el grado de covalencia del enlace metal-azufre y (c) la fuerza del enlace covalente metal-azufre.

El factor dominante en las correlaciones es  $n$ , el número de electrones en el HOMO, (porqué este número permite correlacionarse tan cercanamente con la actividad?) [a respuesta más obvia es

simplemente que el número de electrones disponible en el centro metálico (en terminología de Estado Sólido, la densidad electrónica  $d$  del metal, en el nivel de Fermi) es particularmente importante. Esto es, una alta densidad electrónica ( $d$ ) en el metal lleva a la más alta actividad. Los sitios activos en esos catalizadores son probablemente vacancias de azufre, expuestas a átomos metálicos, y si este es el caso, la ocupancia y la simetría de los orbitales metálicos en los sitios activos pueden ser importantes. El hecho es que en los catalizadores más activos, el HOMO es el nivel  $2t_{2g}$  que sugiere que la simetría de el HOMO es efectivamente importante.

La relación entre covalencia, fuerza del enlace covalente y la actividad, pueden ser interpretados en términos de posibles interacciones superficiales. Diversos cálculos [35] sugieren que no solo la formación de vacancias sino también la capacidad de enlace del metal en la vacancia son importantes para una alta actividad. Se ha propuesto que el azufre en un compuesto heterocíclico se enlaza al catalizador a través del átomo de azufre del anillo. De hecho, las correlaciones observadas entre los enlaces metal-azufre y la actividad del sulfuro metálico depende fuertemente de si el metal en la vacancia puede enlazarse efectivamente al azufre de la molécula heterocíclica.

Si la molécula heterocíclica se enlaza a un metal expuesto en una vacancia de azufre, entonces se sugiere que para los metales "3d", el enlace a través del azufre del anillo podría ocurrir con

dificultad. Para los metales "4d" este modo de enlace es más probable. Esto es consistente con los cálculos que indican que para los metales "4d", el enlace entre el metal del catalizador y el azufre en el anillo podría tener componentes sigma ( $\sigma$ ) y pi ( $\pi$ ), mientras que para los metales "3d", este tipo de enlace podría tener solo un débil componente sigma ( $\sigma$ ), lo cual es importante para la actividad catalítica.

#### 6. Modelo de la Fase Mixta "Co-Mo-S"

Mediante la aplicación de MES (Mössbauer Emission Spectroscopy) al estudio de catalizadores Co-Mo soportados en alúmina, se han encontrado evidencias sobre la posición de los átomos del promotor (Co) en el catalizador. Esos estudios [36] han dado evidencias directas de la presencia de Co y Mo en una fase superficial Co-Mo-S en catalizadores activos Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Así también, esta fase Co-Mo-S ha sido observada para catalizadores mássicos de Co-Mo conteniendo Co en concentraciones de ppm.

Catalizadores mássicos Co/MoS<sub>2</sub> con Co en ppm tienen espectros Mössbauer que difieren de los espectros de sulfuros de Cobalto y de CoMoS<sub>4</sub>.

Estos resultados demuestran que los alrededores inmediatos de los átomos de Cobalto son diferentes en los diferentes compuestos de Co. Así, los átomos de Co en el catalizador Co/MoS<sub>2</sub> con Co en ppm parecen estar íntimamente asociados con la estructura MoS<sub>2</sub>. Esta fase conteniendo Co, es por conveniencia denotada Co-Mo-S.

La composición química aproximada de la fase Co-Mo-S puede ser estimada a partir de resultados Mössbauer. A partir del análisis de los espectros de catalizadores Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha encontrado que aproximadamente 70% de los átomos de Co están localizados en la fase Co-Mo-S, correspondiendo a una relación Co/Mo = 0.2, suponiendo que todos los átomos de Mo están presentes en esa fase. Deberá ser notado que la fase Co-Mo-S puede tener un amplio rango de composiciones.

Estudios de MES también han dado información acerca de la dispersión del Co en la fase Co-Mo-S. También el estado de valencia de los átomos del promotor (Co) en la fase Co-Mo-S, se ha encontrado ser sensible a cambios en la mezcla de reacción. Los resultados muestran que las diferentes moléculas de gas tienen fácil acceso a los átomos de Co, revelando que la mayoría de esos átomos están localizados en la superficie de la fase Co-Mo-S. Además, el hecho de que una gran fracción de los átomos en esta fase son átomos de Co, lleva a la conclusión de que, en el caso de catalizadores soportados en alúmina, el total de la fase Co-Mo-S debe estar altamente dispersa. La observación de una relación lineal entre la actividad catalítica y la cantidad de fase Co-Mo-S también indica un alto estado de dispersión de esta fase.

Con respecto a la génesis de la fase Co-Mo-S, estudios sobre catalizadores no soportados muestran que un íntimo contacto entre Co y Mo favorece la formación de la fase Co-Mo-S, y es probable que este puede también ser el caso para catalizadores soportados en

alúmina.

En vista de la dificultad para explicar todas las características observadas de la fase Co-Mo-S en catalizadores Co-Mo soportados y no soportados, en términos de los modelos previamente descritos, se propone una alternativa.

La fase Co-Mo-S altamente dispersa en el soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) consiste de Co asociado con pequeñas fracciones de bloques S-Mo-S dispersos sobre la superficie de la alúmina.

Estudios de catalizadores mássicos por XRD, HRTEM o EXAFS, confirman que la fase Co-Mo-S es en muchos aspectos como la estructura MoS<sub>2</sub> [37,38].

El MoS<sub>2</sub> cristaliza en estructura de capas. Cada capa consiste de bloques S-Mo-S hechos de una capa de Mo teniendo capas de azufre en ambos lados. Los átomos de Mo están rodeados por 6 átomos de azufre en coordinación prismática trigonal. Las capas de S-Mo-S se mantienen unidas por fuerzas relativamente débiles del tipo Van der Waals. Los catalizadores no soportados que muestran fase Co-Mo-S, estructuras MoS<sub>2</sub> tridimensionales están presentes: varios bloques de MoS<sub>2</sub> son apilados uno encima del otro como en el MoS<sub>2</sub> mássico. Sin embargo, en catalizadores típicos, Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el Mo está presente como estructuras de simples bloques de MoS<sub>2</sub>.

Los bloques Co-Mo-S son bastante estables, pero después de extenso uso o altas temperaturas de sulfhidración, los bloques de MoS<sub>2</sub> se apilarán uno encima de otro y MoS<sub>2</sub> tridimensional, puede ser observado por varios métodos [39].

Diferentes posiciones de Co en los bloques de S-Mo-S son posibles. Una posición será en sustitución del Mo, dentro o en los bordes de los bloques. Otra posición podría ser como sulfuros de Cobalto en la superficie de los bloques. La observación de que los átomos de Cobalto en la fase Co-Mo-S de catalizadores mäsicos no se ven afectados por exposici3n al aire, sugiere que los átomos de Co pueden estar localizados en sitios bajo la superficie, favoreciendo la posici3n sustitucional.

#### I.4 Estructura de la fase: Sulfuro de Cobalto en Sulfuros de Co-Mo.

Mediante la t3cnica de MES, Topsøe y otros demostraron que los átomos de Co est3n situados en los bordes de los cristalitas del MoS<sub>2</sub>, en una estructura llamada "Co-Mo-S", y que es esta estructura la que gobierna casi completamente la actividad de HDS [36,40].

Posteriormente un modelo diferente fu3 propuesto por Duchet et al [41] y Vissers et al [42], quienes observaron una alta actividad para el sulfuro de Cobalto puro soportado en carb3n activado y a partir de esto, explic3 completamente la actividad de un sulfuro Co-Mo/C por la muy alta actividad de los sitios de Cobalto.

Despu3 Ledoux et al [43] demostraron que el efecto promotor del Cobalto esta relacionado con la concentraci3n de sitios de Co con simetría tetrah3drica, estabilizados por átomos de Co llamados "octah3dricos r3pidos" los cuales actuan como un pegamento entre los sitios de Co tetrah3drico y la fase MoS<sub>2</sub>. Y concluye que el

efecto sinérgico entre Co y Mo es debido a la adición de la actividad del Co octahédrico a la del Mo, pero si el catalizador CoMo/C es más activo que el Co/C, es debido a la presencia de Mo y no porque los átomos de Co octahédricos sean los sitios activos.

En un estudio reciente [44], se demostró que un Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> másico, 8 átomos de Co están coordinados tetrahédricamente y 1 Co está coordinado octahédricamente por el azufre. La estructura CoS<sub>2</sub> consiste solo de átomos de Co coordinados octahédricamente. Mediante espectros de XANES (X-Ray Absorption Near-Edge Structure) para Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, CoS<sub>2</sub> y Co-Mo/C, se identificaron picos correspondientes a transiciones 1s-3d, este tipo de transición es más intensa para Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (el cual consiste de 89% de Cobalto tetrahédrico y 11% octahédrico), mientras que para CoS<sub>2</sub> (100% Co octahédrico) su intensidad es muy pequeña. El catalizador Co-Mo/C mostró muy baja intensidad, comparable al compuesto CoS<sub>2</sub>, indicando que los iones de Co en la fase Co-Mo-S tiene coordinación octahédrica con el azufre. En vista de estos resultados, según los autores [44], la propuesta de Ledoux, de que los sitios tetrahédricos de Co son los responsables de la alta actividad de HDS en catalizadores de MoS<sub>2</sub> promovidos por Co, debe ser descartada.

Sin embargo, otra propuesta de Ledoux [45], de que los átomos de Cobalto llamados "octahédricos rápidos" pueden ser el origen de sitios muy activos, está más de acuerdo con los resultados de Bouwens et al [44]. Observando que la estructura del sulfuro de Cobalto en el catalizador Co/C, no es específicamente la fase

Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, ya que parecería que el Carbón como soporte, modifica los sitios activos de Cobalto.

### 1.5 Influencia del Soporte en catalizadores de HDS.

Ha sido observado que el soporte tiene un marcado efecto en la actividad de los sulfuros [46-49], y esto ha sido atribuido a la habilidad del soporte para estabilizar el MoS<sub>2</sub> con alta dispersión [46,50].

De los modelos propuestos para describir la acción del promotor en sulfuros (modelo de intercalación, el de contacto sinérgico y el de la fase "Co-Mo-S"), solo el modelo de la "Co-Mo-S" atribuye directamente un papel al soporte. Ha sido sugerido que el MoS<sub>2</sub> puede ser considerado como el soporte "primario", con alúmina, carbón, etc., actuando como soporte "secundario" [51], el cual permite la estabilización de estructuras MoS<sub>2</sub> altamente dispersas capaces de acomodar grandes cantidades de átomos promotores en los bordes.

De esta manera parece probable que el primer requerimiento de un catalizador activo, es la generación y estabilización del MoS<sub>2</sub> altamente disperso, el cual es entonces modificado en alguna forma por los átomos promotores. Por lo tanto, la génesis del MoS<sub>2</sub> en el soporte es de vital importancia.

Un estudio [52], ha demostrado que la morfología predominante de especies MoS<sub>2</sub> soportadas en alúmina o sílica, esta en forma de hojuelas de "MoS<sub>2</sub>" conteniendo de una a seis capas, localizadas

verticalmente a la superficie del soporte.

En contraste, cuando el Mo es soportado sobre Titania (anatase) o zirconia, las especies de MoS<sub>2</sub> consisten de estructuras tipo balsa ("raftlike"), asentándose en forma plana al soporte. A altas cargas, las balsas se expanden para cubrir el soporte en capas continuas, exponiendo así, solo los planos basales del MoS<sub>2</sub>. En todos los soportes, excepto Titania, existe a altas cargas un sulfuro no superficial derivado de MoO<sub>3</sub>, este material consiste de una coraza superficial de MoS<sub>2</sub>, con más de 10 capas de espesor, rodeando un núcleo de Mo.

En alúmina existe una segunda fase no superficial en forma de óxido, esta muestra una apariencia tubular y por Difracción Electrónica, se demostró ser Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>/3) [52]. En forma sulfhidrada, la morfología tubular es mantenida, y múltiples capas de MoS<sub>2</sub> forman una coraza con un núcleo de un material no identificado.

La actividad específica de Mo en Titania y Zirconia a bajas concentraciones superficiales fué mucho más alta que para catalizadores soportados en alúmina o sílica, sugiriendo una significativa interacción con el soporte [52].

En otro estudio [53], catalizadores MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, fueron caracterizados utilizando varias técnicas fisicoquímicas. Se demostró por LRS (Espectroscopía de Laser Raman) y XPS (Espectroscopía de fotoelectrones en Rayos X) que MoO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> es totalmente sulfhidrado, para producir predominantemente fases como

MoS<sub>2</sub>, mientras que MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es parcialmente sulfhidrado para producir especies Mo(V), así como fases MoS<sub>2</sub>. En base a resultados de TPR (Reducción a Temperatura Programada), los enlaces Mo-O-Ti, se consideran que son los más fáciles de romper durante la reducción, que los enlaces Mo-O-Al.

Con los catalizadores MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los espectros de LRS claramente indican la formación de especies MoS<sub>2</sub> y fué sugerido [53] que la dispersión de Mo en el catalizador sulfhidrado es tan alta como en los óxidos precursores.

Estudios de TDS (Espectroscopía de Desorción Térmica) de NO demuestran la presencia de por lo menos dos tipos de sitios de adsorción de NO, sitios a y b, los cuales fueron asignados a la adsorción en planos borde y esquinas en bloques de MoS<sub>2</sub> respectivamente.

En base a la coadsorción de H<sub>2</sub>S-NO, los sitios a y b fueron asignados a especies de NO coordinativamente insaturados (CUS) con diferentes números de insaturación. La relación a/(a+b) depende del contenido de Mo y del soporte.

Los catalizadores sulfhidrados MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> mostraron relaciones a/(a+b) menores que para catalizadores MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En ambos sistemas la relación aumentó con el incremento en el contenido de Mo. De esto, se sugirió que la morfología de especies MoS<sub>2</sub> depende del soporte y de la carga de Mo.

A altas cargas de Mo, los análisis de XPS sugieren la formación de tres especies MoS<sub>2</sub> tridimensionales. Esto implica que la

morfología de  $\text{MoS}_2$  de multicapas es también afectado por el soporte. El cambio en la morfología del sulfuro de molibdeno puede resultar de interacciones óxido de molibdeno-soporte y/o interacciones sulfuro de molibdeno-soporte. Se sugiere que el último tipo de interacciones modifican la facilidad para la formación de vacancias aniónicas.

Los sitios activos para HDS de tiofeno en sulfuros de Mo soportados no son tan sencillos como aquellos para la hidrogenación de butadieno a 273 K. Ninguna correlación lineal pudo ser obtenida entre la cantidad total de sitios a o b y la actividad.

En base a correlaciones parabólicas, se propuso que la HDS de tiofeno procede efectivamente en sitios Mo duales, por ejemplo, sitios adyacentes a-a, sitios a-b o sitios b-b, más que en sitios sencillos a o b.

La actividad de HDS de catalizadores soportados en  $\text{TiO}$  fué más alta que la de los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sugiriendo efectos negativos por interacciones sulfuro de Molibdeno-soporte en HDS [53].

## EVALUACION CATALITICA

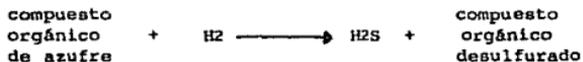
La química de la hidrodesulfuración catalítica no esta bien entendida, aunque la reacción de HDS de los destilados del petróleo ha sido practicada industrialmente por años.

Los procesos de hidrodesulfuración de destilados del petróleo estan bien establecidos y hasta hace poco no había gran interés para mejorar el catalizador.

### 1.6 DESCRIPCION GENERAL DEL PROCESO.

#### 1. Introduccion.

Las reacciones de HDS se pueden representar como:



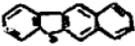
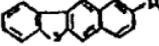
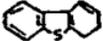
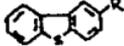
La mayoría de las cargas ligeras del petróleo han sido tratadas con H<sub>2</sub> en procesos catalíticos para remover azufre. El proceso de desulfuración tiene varios objetivos, entre ellos el pretratamiento de las cargas, que van al reformador catalítico, para prevenir el envenenamiento por azufre del catalizador de Pt y el tratamiento de las gasolina formada en la desintegración catalítica para dulcificar y estabilizar el producto. La desulfuración de fracciones pesadas del petróleo, da productos que incluyen diesel, aceites para calentamiento, aceites combustible. Existe especial

interés en la remoción de azufre de combustibles, ya que su combustión es la causa principal de contaminación atmosférica por SO<sub>2</sub>.

## 2. Cargas.

Las cargas del petróleo incluyen compuestos que contienen azufre, algunos de éstos están listados en la tabla I.

TABLA I

Compuesto	Estructura
Tioles (mercaptanos)	R S H
Disulfuros	R S S R'
Sulfuros	R S R'
Tiofenos	 
Benzotiofenos	 
Benzonaftotiofenos	 
Dibenzotiofenos	 

Los compuestos están listados en orden decreciente de reactividad en reacciones de HDS: los tioles son muy reactivos, mientras que los tiofenos lo son mucho menos.

### 3. Reacciones.

El tipo de reacciones más importantes que ocurren en el proceso de HDS, se dan a continuación incluyendo reacciones laterales que influyen en el diseño del proceso.

En la red de reacciones de HDS, se incluyen reacciones de hidrogenólisis que resultan en el rompimiento de enlaces C-S. Por ejemplo:



Bajo condiciones industriales también ocurren las reacciones de desintegración, que resultan en el rompimiento de enlaces C-C.

Por ejemplo:



La hidrogenación de compuestos insaturados también ocurre:



Otro tipo de reacciones de hidrogenólisis, es la hidrogenitrogenación:



Reacciones de desintegración pueden tener lugar para producir reducción de peso molecular.

Reacciones de demetalización son importantes en HDS de cargas residuales.

Las reacciones de HDS son virtualmente irreversibles a temperaturas entre 327° y 477°C y presiones arriba de 200 atm. Las reacciones son exotérmicas, con calores de reacción del orden de 10 a 20 Kcal por mol de H<sub>2</sub> consumido [54]

#### 4. Química Catalítica.

El petróleo contiene diferentes compuestos susceptibles de sufrir reacciones de HDS. El S puede estar enlazado a un carbono, como en los tioles y disulfuros; a dos carbonos de grupos alquilo, como en los sulfuros o a dos carbonos de anillos aromáticos, como en el tiofeno y dibenzotiofeno.

Resultados de estudios cinéticos de reacciones de HDS de tiofeno, llevan a la red de reacciones sugerida en la figura 1.6, para reacciones de tiofeno catalizada por cromato (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y molibdato de cobalto.

Denikan y Amberg [55] han sugerido que la primera reacción de tiofeno, es el rompimiento del enlace C-S para formar 1-3 butadieno, antes que la reacción de hidrogenación del enlace C=C. Amberg y colaboradores observaron que el H<sub>2</sub>S inhibe las reacciones de tiofeno y la hidrogenación de buteno, pero muy poco efecto en la isomerización cis-trans, cambio de doble enlace y conversión de butadieno a butenos. Estos resultados le llevaron a pensar que más de un sitio catalítico opera en el proceso de HDS.

Algunas de las conclusiones particulares acerca de la red de reacciones en HDS, son las siguientes:

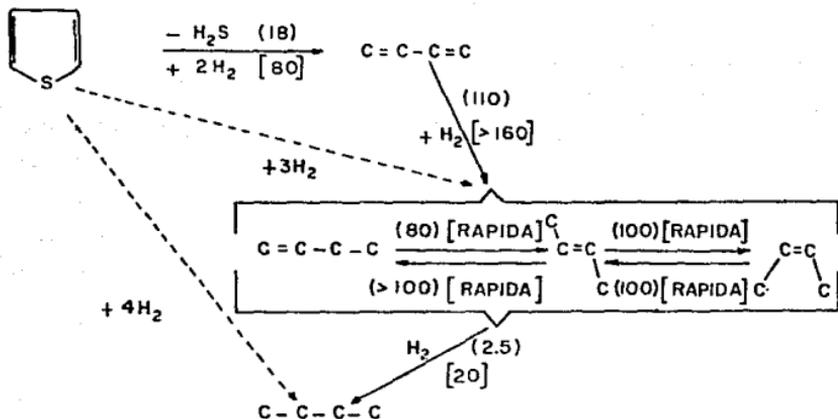


Fig 1.6 Reacción de HDS de tiofeno. Los números en ( ) son velocidades aproximadas (mmol/g s) con catalizador de Cromo a 415 C, los números en [ ] son para catalizador Co-Mo/Al2O3 a 400 C.

1. La HDS de tiofeno procede por medio de butadieno y no a través de un compuesto hidrogenado. Sin embargo, la reactividad del anillo de tiofeno es disminuida por la adición de un anillo bencénico (dando benzotiofeno), la velocidad de HDS es baja comparada con la velocidad de hidrogenación del anillo tiofénico.

2. Las reactividades de compuestos dentro de la clase de benzotiofenos sustituidos varia significativamente, indicando que hay poca posibilidad de resumir concisamente resultados, en términos de las reactividades de un número pequeño de compuestos.

## 5. CINÉTICA.

Se carece de estudios sobre la cinética de HDS que incluyan los efectos de todos los reactivos y productos. Util, aunque incompleto, Satterfield y Roberts [56] reportaron la determinación de la cinética de HDS de tiofeno en ausencia de la influencia de la transferencia de masa, en un catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conteniendo aproximadamente 3% de Co y 7% de Mo.

Los datos para las velocidades de desaparición de tiofeno (hidrogenólisis) y velocidades de formación de butano (hidrogenación de buteno), fueron correlacionados con ecuaciones de velocidad de Langmuir-Hinshelwood, como sigue:

$$r_{HDS} = \frac{k K_T P_T P_{H_2}}{(1 + K_T P_T + K_{H_2S} P_{H_2S})^2} \quad (1)$$

$$r_{HID} = \frac{k' K_B P_B P_{H_2}}{(1 + K' B P_B + K'_{H_2S} P_{H_2S})} \quad (2)$$

donde : k = cte. de la velocidad de reacción

K = cte. de reacción de equilibrio

P = presión parcial

subíndices: B = buteno

T = tiofeno

Aunque la conveniencia de esas ecuaciones (1) y (2) no esta firmemente establecida, existen algunos resultados cualitativos

importantes:

1. El H<sub>2</sub>S inhibe las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación.

2. Cantidades significativas de tiofeno y buteno fueron adsorbidas en la superficie del catalizador en competencia con el H<sub>2</sub>S.

3. La reacción de hidrogenólisis e hidrogenación proceden en sitios catalíticos separados, consistente con los resultados de Amberg.

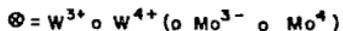
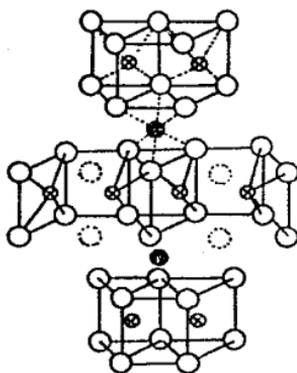
Estudios cinéticos de HDS de aceites cíclicos ligeros, fueron realizados por Frye y Mosby [57], quienes encontraron que la HDS es de primer orden en la presión parcial de hidrógeno, para valores menores de  $2.8 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup>, confirmando la suposición incorporada en (1).

También encontraron que la hidrogenólisis de cada compuesto de azufre es de primer orden en la presión parcial del compuesto de azufre.

Los resultados de Frye y Mosby están resumidos en la siguiente ecuación de velocidad:

$$r_{HDS} = \frac{k P_S P_{H_2}}{(1 + K_{ar} P_{ar} + K_{H_2S} P_{H_2S})^2} \quad (3)$$

En un análisis más exacto, el término que indica la adsorción competitiva de hidrocarburo aromático (  $K_{ar} P_{ar}$  ), puede ser reemplazado por la suma de términos de compuestos aromáticos específicos, incluyendo aquellos que contienen azufre. Esta



PRISMA TRIGONAL



Fig. 1.7 Modelo de Farragher-Cossee de la estructura superficial formada por intercalación de Ni (o Co) en un cristal de WS<sub>2</sub> (o MoS<sub>2</sub>).

ecuación tiene la misma forma que la ecuación (1), [58].

#### 1.7 SITIOS CATALITICOS.

La estructura mostrada en la fig. 1.7, ha sido sugerida para ser el sitio catalítico para la HDS, pero no hay evidencia experimental que relacione estas especies superficiales a la actividad catalítica.

Voorhoeve [59] y Farragher y Cossee [60] no dan datos para la

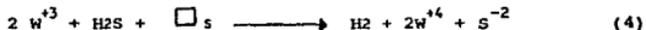
HDS, pero en su lugar, se refieren a la hidrogenación de benceno, suponiéndolo como un modelo de reacción.

La hidrogenación de ciclohexeno, así como la de benceno fué estudiada por Voorhoeve y Stulver [59], encontrando que la primera reacción fué aproximadamente 10 veces más rápida que la segunda.

La velocidad de cada reacción se incrementó después de la adición de Ni al catalizador, pero la acción del promotor fué mucho más fuerte para la hidrogenación de benceno. De esto, Voorhoeve concluyó que las dos reacciones ocurren en diferentes tipos de sitios.

El sitio para las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración, se ha supuesto estar asociado con vacancias aniónicas sobre los bordes del cristal. La formación de vacancias aniónicas se facilita desde el punto de vista del modelo de monocapa y de intercalación.

La vacancia aniónica puede ser llenada por azufre a partir del H<sub>2</sub>S de acuerdo a la reacción:



donde  $\square s$  representa una vacancia para un ion de azufre.

Las evidencias citadas a partir del modelo de intercalación, están basadas en datos de catalizadores WS<sub>2</sub>, pero más tarde, Furinsky y Amberg [61] obtienen resultados para el sistema MoS<sub>2</sub> en base a tal modelo.

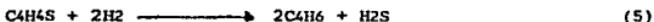
El modelo de intercalación descansa sobre una base más firme, que cualquier otra alternativa propuesta, pero hay resultados experimentales, los cuales no son fácilmente conciliables [62].

En un intento por conciliar tales resultados, se ha especulado con un proceso, que involucra la transferencia de átomos de hidrógeno ( o protones y electrones ) de uno de los compuestos sólidos al otro; posiblemente un compuesto (tal como el sulfuro promotor), podría facilitar la activación de H<sub>2</sub> y el otro (el catalizador real), el aceptor de azufre. Si esta hipótesis fuera válida, se podría sugerir que el sitio activo ideal es una yuxtaposición de un sitio activador de H<sub>2</sub> y un sitio aceptor de azufre.

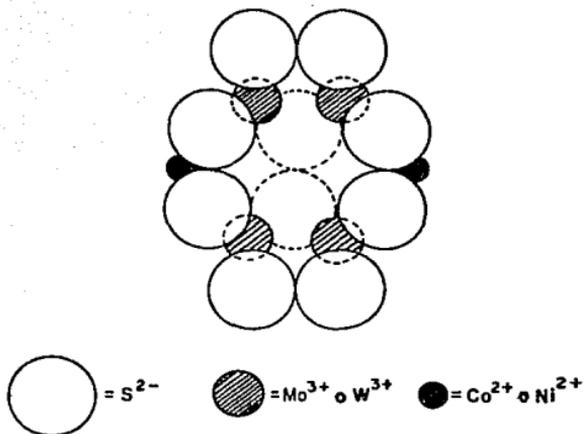
La estructura sugerida para tal sitio esta dada en la fig. 1.8. Esta estructura hipotética es derivada del modelo de Farragher - Cossee (figura 2) mediante la remoción de dos aniones del borde [58].

#### 1.8 MECANISMO DE REACCION EN CATALIZADORES PROMOVIDOS.

La primera reacción que toma lugar durante la hidrodeshulfuración de tiofeno, como esta mostrado en la fig. 1.6, es:



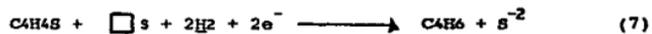
La información disponible acerca de la cinética de la reacción (ecuación 3) y la estructura del catalizador sugiere que los intermediarios adsorbidos incluyen H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y compuestos conteniendo



**Fig. 1.8 Modelo simplificado de un sitio catalítico para HDS en un borde (pseudo) intercalado de MoS<sub>2</sub> ( o WS<sub>2</sub>).**

azufre, donde los dos últimos ocupan vacancias aniónicas.

Se sugiere que la reacción proceda por lo menos, a través de tres reacciones superficiales elementales:



donde: H = átomo de Hidrógeno adsorbido

□ s = vacancia aniónica

e<sup>-</sup> = electrón

Para ser más específicos, se supone que el hidrógeno adsorbido es formado por una adsorción reductiva:



donde el hidrógeno adsorbido esta presente en los grupos SH<sup>-</sup>.

La donación de electrones puede deberse a la reacción:



Se entiende que el Ni<sup>+2</sup> puede reemplazar al Co<sup>+2</sup> y W<sup>+3</sup> puede reemplazar al Mo<sup>+3</sup>.

Al escoger esta representación, se sugiere que la reacción de hidrodesulfuración consiste de dos pasos redox separados, uno que suministra átomos H y el otro que dona e<sup>-</sup>.

La molécula de tiofeno es adsorbida en una vacancia aniónica de azufre, donde esta puede aceptar electrones y protones de los iones Mo<sup>+3</sup> y grupos SH<sup>-</sup>, respectivamente. La transferencia de e<sup>-</sup> puede ocurrir del Co<sup>0</sup> al Mo<sup>+4</sup>. De esta manera, el mecanismo formulado, se demuestra esquemáticamente en la fig. 1.9

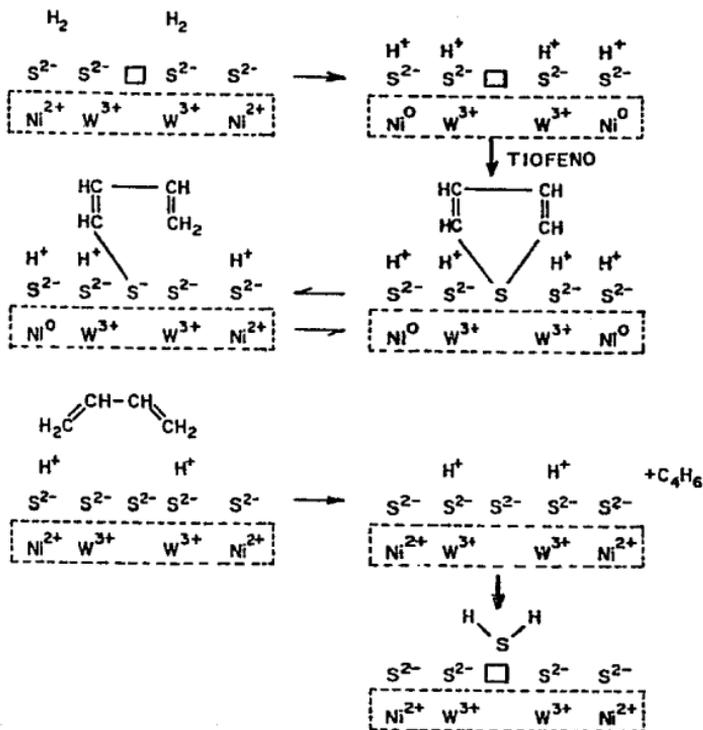


Fig. 1.9 Descripción del mecanismo sugerido para la HDS de Tiofeno.  $\square$  = vacancia aniónica,  $\{\dots\}$  indica que puede haber deslocalización parcial de electrones sobre los cationes encerrados.

Con base en la fig. 1.9, se puede decir que un compuesto como dibenzotiofeno se puede adsorber mediante una configuración similar a la del tiofeno y un proceso similar el cual contempla la

formación de H<sub>2</sub>S y bifenil.

La incorporación de grupos metilo en el anillo en posiciones cercanas al azufre podrían formar una estructura la cual es estéricamente impedida para adsorberse en la forma mostrada. Esta restricción estérica se toma en cuenta para explicar la disminución en la velocidad de HDS que resulta de la incorporación de sustituyentes metilo [59].

## 1.9 MODELOS DE ADSORCION DE COMPUESTOS TIOFENICOS.

### 1. Modelo de "una punta" .

El mecanismo propuesto más ampliamente discutido para la HDS de compuestos tiofénicos ha sido deducido a partir de estudios de la reacción de tiofeno catalizado por sulfuros Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y otros sulfuros parecidos, el modelo es comunmente llamado de "una punta".

Se supone que el primer paso es una adsorción donde solo el átomo de azufre del compuesto reactante experimenta interacción química con lo sitios catalíticos, que se suponen ser vacancias aniónicas en la superficie.

Ya que el resto del anillo tiofénico permanece vertical a partir del azufre enlazado a la superficie, el mecanismo ha sido denominado como mecanismo de "una punta" .

Esta interpretación fué derivada por Amberg y otros autores [63] a partir de estudios cinéticos y datos de la distribución de los productos. Estos autores detectaron butadieno entre los productos

de la reacción de HDS de tiofeno a bajas presiones (< 1 atm). Desikan y Amberg [55], interpretaron la formación de butadieno como señal de que la hidrogenación del anillo tiofénico no necesariamente precede a la hidrogenólisis del enlace azufre-carbono. Sin embargo, Kieran y Kemball [64] observaron al butadieno como un producto de la reacción de hidrógeno con tetrahidrotiofeno catalizado por  $MoS_2$ , indicando que la hidrogenación podría preceder al rompimiento del enlace C-S. Kolboe observó que la cantidad de butadieno formado en HDS de tetrahidrotiofeno es mayor que aquella formada a partir de la HDS de tiofeno, y sugirió que la reacción de tiofeno no ocurre por HDS, sino por una ruta de dehidrosulfuración.

Posteriormente, se obtuvieron datos cinéticos con dibenzotiofeno y otros compuestos relacionados, los cuales dieron nuevas evidencias del mecanismo de la reacción. La presencia de un grupo metilo en una posición 5 al átomo de azufre podría restringir el acceso del reactante al sitio activo sobre la superficie del catalizador.

Mediante estudios de adsorción, Zdrzil [65], quien utilizó tiofenos sustituidos y aromáticos, con un catalizador sulfuro  $Co-Mo/Al_2O_3$ , demostró que el enlace con la superficie está solo ligeramente afectado por los grupos substituyentes y es similar para compuestos tiofénicos y bencenos sustituidos que tengan pesos moleculares similares. Todos estos efectos substituyentes, sugieren que el modelo de adsorción de "una punta" es inadecuado.

## 2. Modelo de "multipuntos" .

Se sugiere [66] que las moléculas de Tiofeno pueden ser quimisorbidas, de tal manera, que el enlace C1-C2 esté coordinado, en una vacancia aniónica del catalizador, con el azufre adyacente o interactuando con un azufre vecino sobre la superficie. Cuando el anillo tiofénico esta enlazado via C1-C2 a una vacancia aniónica, el resultado es un cambio en la distribución electrónica del anillo tiofénico, haciendo al átomo de azufre, electrónicamente deficiente y promoviendo en consecuencia, su enlace con un átomo de azufre sobre la superficie del catalizador, con alta densidad electrónica.

Estos cambios facilitan la adición de átomos de hidrógeno a los centros coordinados C1-C2 y la formación de un tiofeno dehidrogenado como compuesto intermediario, fig. 1.14 (las líneas punteadas intentan representar un grado fraccional de covalencia en los enlaces).

Estudios sobre esta estructura, reconocen diversas formas alternas para los pasos que llevan a la formación de productos a partir de complejo reactante-catalizador.

Finalmente, el proceso lleva a la liberación de butadieno, o si el doble enlace es reducido antes que la reducción del doble enlace del sulfuro vinílico, buteno será formado directamente, sin butadieno.

Este modelo, el cual supone que los tiofenos estan enlazados a la superficie del catalizador a través de una coordinación que involucra sus electrones p, toma en cuenta los efectos estéricos de

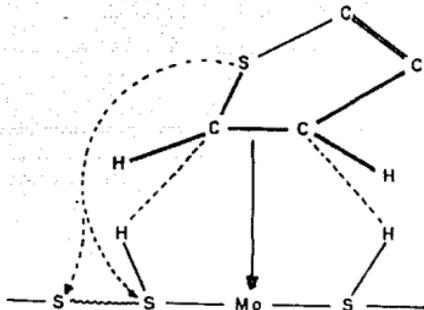


Fig. 1.10 Estructura sugerida para el tiofeno quimisorbido, con un mecanismo de tres puntos. Las líneas punteadas indican una interacción entre centros más débil que la línea continua. Las líneas más gruesas indican enlaces más remotos entre centros.

substitución, que surgen a partir de de la adsorción planar del anillo. El efecto de los grupos metilos substituyentes disminuyen ligeramente el grado de coordinación de esos centros de reacción con el catalizador, [66].

Con base en esta revisión bibliográfica, podemos decir que el conocimiento de la microestructura de los catalizadores de HDS ha progresado considerablemente en años recientes. Sin embargo, existen interrogantes y desacuerdos sobre la naturaleza de los sitios altamente activos, creados por la combinación de sulfuros metálicos de los grupos VIB y VIIIB. También es importante mencionar que las propiedades catalíticas de los sulfuros básicos dependen

del método de preparación del catalizador. Catalizadores preparados por métodos convencionales (HSP [67] y CM [68]) han sido objeto de gran investigación, pero poca ha sido dedicada al estudio de nuevas rutas de preparación como el método Descomposición de Tiosales Impregnadas (DTI [69]), y sobre el cual está enfocado este trabajo, con la idea de contribuir al conocimiento del origen de la alta actividad catalítica [70] de los catalizadores preparados por este método.

#### REFERENCIAS.

- [1] E.B. Donati. Adv. Catal., 8, 39 (1956)
- [2] T.A. Pecoraro and R. Chianelli, J. Catal., 67, 430-445 (1981)
- [3] S.Harris, Chem. Phys., 67,229 (1982)
- [4] S. Harris and R.R. Chianelli, Chem. Phys. Lett., 101, 603-605 (1983)
- [5] S. Harris and R.R. Chianelli, J. Catal., 86, 400-412 (1984)
- [6] R.J.H. Voorhoeve and J.C.M. Stuver, J. Catal., 23, 228-242 (1971)
- [7] A.L. Farragher and P. Cossee, in Proceeding, 5th. Internatinal Congress on Catalysis, Palm Beach, 1972 (J.W.Hightower, ed), North-Holland, Amsterdam, 1973, p.1301
- [8] K. Tanaka and T. Okuhara, in Proceeding of the Third Internatinal conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum, Climax Molybdenum, 1979, pp. 170-175
- [9] M. Salmeron, G.A. Somorjai and R.R. Chianelli, Surf. Sci., 127, 526-540 (1983)
- [10] B.G. Silbernagel, T.A.Pecoraro and R.R. Chianelli, J. Catal., 78, 380-388 (1982)
- [11] B. Delmon, in Proceeding of the Third International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum, Ann Arbor, Michigan, August 19-23, 1979, pp. 73-78
- [12] H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C.Wivel and S. Morrey, J. Catal., 68 (2), 433 (1981)

- [13] J. Bernard, J. Oudar, N. Barbouth, E. Margot and Y. Berthier ,  
Surf. Sci., 88, L35-L41 (1979)
- [14] O. Weisser and S. Landa, Sulfide Catalysts: Their Properties  
and Applications, Pergamon, Oxford, 1973.
- [15] Heinemann, Gabor A. Somorjai, Catalysis and Surface Science.  
Marcu Dekker, Inc., pág. 61-91
- [16] Massoth, F.E., J. Catal. 36, 164 (1975)
- [17] Lipsch, J.M.J.G. and Schuit, G.C.A., J. Catal., 15, 179  
(1969)
- [18] Massoth, F.E., J. Catal. 47, 316 (1977)
- [19] Massoth, F.E., and Kibby, C.L., J. Catal. 47, 300 (1977)
- [20] Ratnasamy, P., Ramaswamy, A.V., Benerjee, K., Sharma, D.K., and  
Ray, N., J. Catal. 38, 19 (1975)
- [21] De Beer, V.H.J., and Schuit, G.C.A., in "Preparation of  
Catalysts" (B. Delmon, P.A. Jacobs, and G. Poncelet, eds.), p.  
343. Elsevier, Amsterdam, 1976, Ann. N. Y. Acad. Sci. 272, 61  
(1976)
- [22] F.E. Massoth. Characterization of Molybdena Catalysts.  
Advances in Catalysis, vol. 27, 1987
- [23] R.J.H. Voorhoeve and J.C.M. Stuiver, J. Catal., 23, 228  
(1971)
- [24] R.J.H. Voorhoeve, J. Catal., 23, 236 (1971)
- [25] R.J.H. Voorhoeve and J.C.M. Stuiver, J. Catal., 23, 243  
(1971)
- [26] A.L. Farragher and P. Consee, in "Catalysis", Proc. 5th

- Int. Cong. Catalysis, J. W. Hightower, Ed., North Holland, Amsterdam, 1973, p. 1301
- [27] A.L. Farragher, Symposium on the Role of Solid State Chemistry in Catalysis, ACS Meeting, New Orleans, March 20-25, 1977.
- [28] A.L. Farragher and P. Cossee, in "Catalysis", Proc. 5th Int. Cong. Catalysis, J. W. Hightower, Ed., North Holland, Amsterdam, 1973, p. 1301- 1317
- [29] B. Delmon, Preprints, Div. Petrol. Chem. ACS, 22, 503 (1977)
- [30] P.R. Wentreck and H. Wise, J. Catal., 45, 349 (1976)
- [31] P.R. Wentreck and H. Wise, Preprints, Div. Petrol. Chem. ACS, 22, 525 (1977)
- [32] P.R. Wentreck and H. Wise, J. Catal., 51, 80 (1978)
- [33] G. Hagenbach, Ph. Courty and B. Delmon, J. Catal., 31, 264 (1973).
- [34] Bernard Delmon, Recent Approaches to the Anatomy and Physiology of Cobalt Molybdenum Hydrodesulfurization Catalysts. 1979
- [35] Suzanne Harris and R.R. Chianelli, J. of Catalysis 86, 400-412 (1984)
- [36] Henrik Topsøe, Bjerne S. Clausen, Robert Candia, Carsten Wivel and Steen Mørup. J. of Catalysis 68, 433-452 (1981)
- [37] R. Candia, B.S. Clausen and H. Topsøe, Bull. Soc. Chim. Belg., 90, 1311 (1981)
- [38] B.S. Clausen, H. Topsøe, R. Candia and B. Løngeler, in

Catalytic Materials: Relationship between Structure and Reactivity, ACS Symposium Series, No. 248, San Francisco, California, 1984, p. 71

- [39] Heinz Heinemann, Gabor A. Somorjai, Catalysis and Surface Science. Marcu Dekker, Inc., pág. 61-119
- [40] C. Wivel, R. Candia, B.S. Clausen, S. Morup and H. Topsøe. J. of Catalysis 68, 453-463 (1981)
- [41] J.C. Duchet, E.M. Van Oers, V.H.J. de Beer and R. Prins, J. Catal. 80, 386 (1983)
- [42] J.P.R. Vissers, V.H.J. de Beer and R. Prins, J.C.S. Faraday Trans. I., 83 (1987) 2145
- [43] M.J. Ledoux, O. Michaux, G. Agostini and P. Panissod, J. Catal., 96, 189 (1985)
- [44] S.M.A.H. Bouwens, D.C.Koningsberger, V.H.J. de Beer and R. Prins. Catalysis Letters 1 (1988) 55-60
- [45] M.J. Ledoux, J. C.S. Faraday Trans. I, 83 (1987) 2172
- [46] Muralidhar, G., Massoth, F.E. and Shabtai, J., J. Catal. 85,44 (1984)
- [47] Nishijima, A., Shimada, H., Sato, T., Yoshimura, Y., and Hiraishi, J., Polyhedron 5, 243 (1986)
- [48] Shimade, H., Sato, T., Yoshimura, Y., and Hiraishi, J. and Nishijima, A., J. Catal, 110, 275 (1978)
- [49] Breyse, M., Bennett, B.A., Chadwick, D., and Vrinat, M., Bull. Soc. Chim. Belg. 90, 1271 (1981)
- [50] Topsøe, H., Candia, R., Topsøe N-Y, and Clausen, B.S.,

- Bull. Soc.Chim. Belg. 93, 783 (1984)
- [51] Topsøe, H., Clausen, B.S., Topsøe, N-Y., and Pedersen, E., Ind. Eng. Chem. Fund. 25, 25 (1986)
- [52] Kerry C. Pratt, John V. Sanders and Victor Christov J. of Catalysis 124, 416-432 (1990)
- [53] Yasuaki Okamoto, Akinori Maezawa and Toshinobu Imanaka. J. of Catalysis 120, 29-45 (1989)
- [54] Journal Review G.C.A. Schit and B.C. Gates. Chemistry and Engineering of Catalytic Hidrodesulphuration. AICHE Journal, vol. 19, No.3, pag. 417
- [55] Desikan, P., and Amberg, C.H., Canad. J. Chem. 41, 1966 (1963): 42, 843 (1964).
- [56] Satterfield, C.N. and G. W. Roberts. Am. Inst. Chem. Eng. J., 14, 159 (1968)
- [57] Frye, C.G. and J. F. Mosby, Chem. Eng. Prog. 63 (9), 66 (1967)
- [58] Bruce C. Gates, James R. Katzer, G.C.A. Schuit. Chemistry of Catalytic Process. Cap. 5, pág. 391
- [59] Voorhoeve, R.J.H. J. of Catalysis 23, 236 (1971)
- [60] Farragher A.L., and P. Cossee, Proc. 5<sup>th</sup> Int. cong. Catal. p. 1301, North-Holland, Amsterdam, 1973.
- [61] Furimsky, E., and C.H. Amberg, Can. J. Chem. 53, 2542 (1975).
- [62] Hagenbach, G., P. Courty, and B. Delmon., J. Catal., 23, 195 (1971); 31, 264 (1973); G. Hagenbach, and B. Delmon, C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C., 273, 1489 (1971).

- [63] Owen, P.J. and Amberg, C.H., *Canad. J. Chem.* 40, 941, 947 (1962); *Advan. Chem. Ser.* 33, 182 (1961)
- [64] Kieran, P., and Kembal, C., *J. Catal.* 4, 380, 394 (1965)
- [65] Zdrzil, M., *Coll. Czech. Chem. Commun.* 42, 1484 (1977).
- [66] H. Kwart, G.C.A. Schit and B. C. Gates, *J. of Catalysis* 61, 128-134 (1980)
- [67] R. Candia, B.S. Clausen and Henrik Topsøe. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, vol. 91/No. 12/1981
- [68] G. Hagenbach, P.H. Courty and B. Delmon. *J. of Catalysis* 31, 264-273 (1973).
- [69] Fuentes, S., Díaz, G., Pedraza, F., Rojas, H., and Rosas, N. J. of *Catalysis* 113, 535 (1988)
- [70] H. Rojas, *Tesis de Maestria, UAM, 1986*

## **CAPITULO II**

### **PREPARACION DE CATALIZADORES**

## PREPARACION DE CATALIZADORES

### II.1 INTRODUCCION

La composición química es claramente el principal factor que determina las propiedades catalíticas.

Sin embargo, con una composición química constante, las características catalíticas pueden variar en un amplio rango dependiendo de las condiciones y métodos de preparación de los catalizadores. Estos métodos de preparación pueden generar cambios en la naturaleza de interacción de los componentes del catalizador: dispersión, estructura de poro, cambios cristaloquímicos y otros factores, los cuales pueden influir grandemente en el comportamiento de los catalizadores.

La evaluación de las propiedades catalíticas de un catalizador está determinada por las siguientes características:

1. La Actividad Catalítica: definida como la velocidad, a la cual la reacción procede al equilibrio químico. La velocidad puede ser expresada en varias formas (ejem. cantidad de producto formado por unidad de volumen del reactor).
2. Selectividad: determinada por la relación de velocidad de formación del producto requerido a la velocidad total de conversión del reactivo a cierta temperatura y composición de la mezcla de reacción.
3. Estabilidad: resistencia al envenenamiento, a la temperatura y a la operación en un periodo de tiempo largo.
4. Resistencia Mecánica.

5. Características Hidrodinámicas: determinadas por el tamaño, forma y densidad de las partículas de catalizador.

El objetivo de la teoría de preparación de catalizadores, es encontrar:

1. (Cuáles propiedades de un catalizador se ven influenciadas por su composición química?
2. (Cuáles son los valores óptimos de esas propiedades, o más exactamente, cuál es la combinación óptima de esos valores, que darán una alta calidad en un catalizador para una reacción en particular?
3. (Cómo esas propiedades pueden modificarse durante la preparación de los catalizadores a fin de alcanzar sus valores óptimos? [1].

## II.2 PREPARACION DE SULFUROS.

La investigación sobre la preparación de sulfuros ha sido motivada predominantemente por el gran potencial de sus futuras aplicaciones en diversas áreas.

Los sulfuros minerales naturales o sulfuros precipitados en forma convencional, generalmente son bastante ineficientes como catalizadores, o su actividad puede ser muy baja. Por lo tanto, los sulfuros catalíticamente activos deben ser preparados por procedimientos especiales.

Como otros catalizadores, los sulfuros pueden ser usados ya sea en su forma másica, o soportados, así también como sulfuros individuales o sus mezclas, en diferentes combinaciones y relaciones atómicas. Para mejorar la actividad y tiempo de vida del

catalizador y alcanzar el grado de selectividad requerido, a menudo, promotores son adicionados al catalizador básico.

Los sulfuros son comunmente preparados por la acción directa del  $H_2S$  o de algun otro agente sulfhidrante, sobre los compuestos iniciales disponibles en estado sólido.

La formación de sulfuros procede a elevadas temperaturas, por varias horas. En el proceso, el catalizador es convertido completamente a un sulfuro, introduciendo un gran exceso del agente sulfhidrante.

La sulfhidración es usualmente precedida por un secado, calcinación y formación del óxido metálico.

La conversión de las sustancias iniciales a los sulfuros no es un procedimiento unificado, ya que prácticamente cada sulfuro demanda condiciones especiales de preparación y en muchos casos un procedimiento especial de preparación del material inicial.

A menudo, los sulfuros activos son preparados convirtiendo los respectivos óxidos a sulfuros. Los compuestos iniciales pueden ser convertidos en óxidos por calcinación o preparación oxidativa.

En algunos casos, la conversión de los respectivos hidróxidos metálicos o carbonatos a sulfuros, es empleado para preparar sulfuros activos, [2].

El desarrollo en hidrot ratamiento ha originado sulfuros especializados con diferentes selectividades para hidrodeshulfuración (HDS), hidrodentrogenación (HDN), hidrodemetalización (HDM), hidrodearomatización (HDA) e hidrodeshintegración. La combinación de los metales Co o Ni con Mo o

W, detalles de preparación y algunos aditivos como sílice, zeolitas, fluor o fósforo, se han encontrado que influyen en la selectividad.

#### 1. CATALIZADORES CONVENCIONALES Co-Mo Y Ni-No.

Los catalizadores másicos o no soportados pueden ser preparados por dos métodos diferentes reportados en la literatura, el método de comaceración (CM), desarrollado por Hagenbach et al [3] y un método desarrollado por Candia et al [4], llamado por estos autores Precipitación Homogenea de Sulfuros (HSP). Los dos procedimientos incluyen dos etapas, la preparación de precursores y su descomposición bajo diversas condiciones.

##### A) Preparación de Precursores

En el método de comaceración, se hacen reaccionar óxido de Molibdeno,  $\text{MoO}_3$  (obtenido por la descomposición en aire del paramolibdato de amonio a  $600^\circ\text{C}$ ) y óxido de Cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (obtenido por la oxidación con aire del nitrato de Cobalto a  $600^\circ\text{C}$ ), en una solución acuosa de sulfuro de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  al 20%. La solución se calienta a  $70^\circ\text{C}$  y es agitada continuamente por seis horas hasta sequedad [5].

El método de Precipitación Homogenea de Sulfuros (HSP), consiste en llevar una solución diluida de heptamolibdato de amonio  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  y nitrato de Cobalto  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3]$ , con un valor de  $r$  ( $r = \text{Co}/\text{Co} + \text{Mo}$ ) predeterminado, hasta una temperatura de  $70^\circ\text{C}$

y agitar vigorosamente. Posteriormente una solución de sulfuro de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  es adicionada lentamente. La mezcla final es agitada vigorosamente hasta evaporar la fase líquida [4].

#### B) Descomposición de Precursores

Los compuestos que resultan de la etapa anterior son calentados en un flujo de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  al 15% a diferentes velocidades de calentamiento (4 a  $12^\circ\text{C}/\text{min}$ ) y de flujo (2 a 8 l/h) y mantenidas a  $400^\circ\text{C}$  por varias horas. [6].

#### 2. DECOMPOSICION DE TIOSALES.

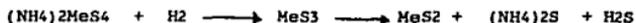
Otro método de preparación de sulfuros reportado recientemente es el de Descomposición de Tiosales Impregnadas, por medio del cual, son obtenidos catalizadores a base de Mo y W sensiblemente más activos.

La preparación de tiosales generalmente inicia a partir de la sal de amonio del respectivo metal, la cual es precipitada en medio amoniacoal con ácido sulfhídrico. El proceso de precipitación es controlado de tal manera, para obtener una tiosal libre de oxígeno (la tetratiosal en el caso de Mo y W), [2].

Los tiometalatos iniciales, generalmente son materiales bien cristalizados con baja área superficial. Sin embargo, esta se incrementa considerablemente durante el curso de la descomposición, debido a la vigorosa evolución de productos volátiles tales como  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . La descomposición de la tiosal puede ser llevada a cabo por medios térmicos. Donde la temperatura es incrementada muy

rapidamente a fin de obtener un material bien disperso. Sin embargo, la descomposición es difícil de controlar bajo tales condiciones y puede ser difícil de reproducir (7).

La descomposición térmica de las tiosales es el método más utilizado para llegar a los sulfuros activos de Mo y W. Esta es usualmente es llevada a cabo en atmósfera de H<sub>2</sub>, de tal manera que el respectivo disulfuro es formado al mismo tiempo, de acuerdo a la reacción:



donde Me = W o Mo.

La descomposición térmica de tiometalatos de amonio para dar sulfuros no soportados, es más usada para preparar MoS<sub>2</sub> másico.

La preparación es llevada a cabo ya sea directamente en un paso, o aislando MoS<sub>3</sub> como intermediario, Este puede ser obtenido por descomposición del Tiomolibdato de amonio sólido a 200°C en un gas inerte. La composición; textura y actividad catalítica del producto depende del tipo de gas que fluya a través de la muestra, del programa de temperatura y de detalles del procedimiento usado, tales como velocidad de flujo del gas y la cantidad de muestra descompuesta.

Por otra parte, dado que demasiado azufre es removido del sólido en una atmósfera de H<sub>2</sub>, la descomposición puede ser hecha en una mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> bajo diversas condiciones a fin de conservar la estequiometría constante, mientras cambia el área superficial.

### II.3 PARTE EXPERIMENTAL

#### METODO DE DESCOMPOSICION DE TIOSALES IMPREGNADAS

##### Síntesis de Precursores.

Los precursores fueron preparados por el método denominado Descomposición de Tiosales Impregnadas (DTI). En esencia este método utiliza el concepto de impregnación empleado para preparar catalizadores soportados y cuyo objetivo es dispersar la fase activa en la superficie del soporte. En nuestro caso el "soporte" es la tiosal  $[(NH_4)_2MoS_4]$ , la cual es "impregnada" con el promotor (Co).

Este método fué empleado para preparar sulfuros de Molibdeno ( $MoS_2$ ) así como las mezclas CoMo.

Se prepararon precursores de tetratiomolibdato de amonio (TMA)  $(NH_4)_2MoS_4$ , estos cristales sirvieron como "soporte" para preparar catalizadores CoMo, con relaciones atómicas  $r = Co/Co + Mo = 0.1, 0.3$  y  $0.5$

#### 1. Precursores del Sulfuro de Molibdeno: $(NH_4)_2MoS_4$

##### a) Equipo Empleado: figura 2.1

1. Tanque de  $H_2S$
2. Burbujómetro para medir el flujo de  $H_2S$
3. Matraz de bola: donde se efectua la reacción para formar los cristales de tetratiomolibdato de amonio e hidróxido de amonio.
4. Trampas de sosa
5. Soporte

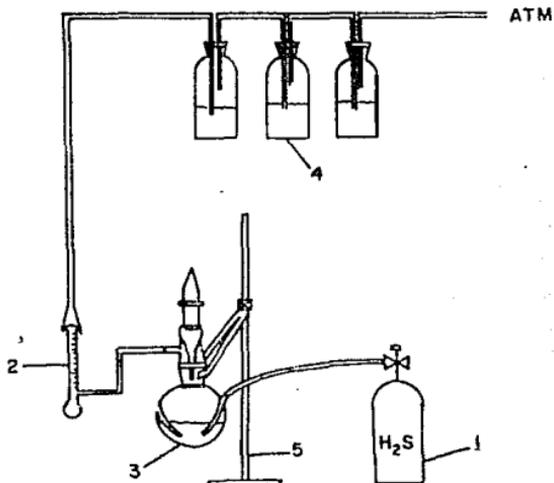


Fig. 2.1 Esquema del equipo empleado para la preparación del  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ .

**b) Procedimiento**

Para obtener 5 g. de cristales de tetratiomolibdato de amonio, se emplean 5 g. de heptamolibdato de amonio,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 50 ml de hidróxido de amonio,  $(\text{NH}_4\text{OH})$  y 15 ml. de agua. Los cristales de tetratiomolibdato de amonio se obtienen haciendo burbujear  $\text{H}_2\text{S}$  a una solución de heptamolibdato de amonio e hidróxido de amonio. La solución toma primero un color amarillo y al continuar burbujear el  $\text{H}_2\text{S}$ , pasa a un color rojo y después de media hora, precipitan los cristales [8].

Estos cristales se obtienen a partir de la siguiente reacción:



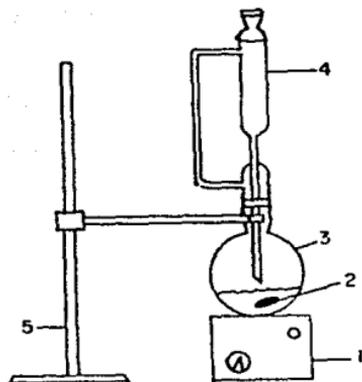


Fig. 2.2 Esquema del equipo empleado para la preparación de los sulfuros mixtos.

**2. Precursores de sulfuros mixtos  $\text{CoMo}$ :**

a) Equipo empleado: fig. 2.2

1. Parrilla de agitación
2. Barra magnética para agitación
3. Matraz de bola: donde se suspenden los cristales de tetratiomolibdato de amonio en acetona, para ser impregnados con el promotor (Co)
4. Embudo de separación: contiene la solución de nitrato de cobalto en acetona.
5. Soporte

## b) Procedimiento:

Se suspenden los cristales de tetratiomolibdato de amonio  $[(NH_4)_2MoS_4]$  en acetona, solvente en el cual no se disuelven apreciablemente. Por otra parte, se disuelve en el mismo solvente, la cantidad necesaria de sal de nitrato de Cobalto, para obtener la relación atómica Co/Co+Mo deseada.

La solución de Cobalto es adicionada gota a gota a la suspensión de TMA, agitando continuamente a temperatura ambiente, hasta que todo el solvente sea evaporado. De esta forma es obtenido un precursor mixto, con el promotor situado preferencialmente en la superficie del precursor.

## 3. Obtencion de las "cáscaras".

La preparación de los cristales de tetratiomolibdato de amonio  $[(NH_4)_2MoS_4, TMA]$ , y la impregnación de estos con Co, se efectuó como se menciona en párrafos anteriores.

Es preciso hacer notar que durante la impregnación, se observa un cambio de color en la superficie de los cristales de TMA, indicando que alguna reacción superficial toma lugar.

A fin de eliminar el núcleo del TMA que no reaccionó durante la impregnación con Co, los cristales ya impregnados fueron molidos y lavados exhaustivamente con agua destilada.

El material resultante que llamamos "cáscara" y que es insoluble en agua, es filtrado al vacío y secado a  $40^\circ C$ .

Dado que la cáscara es insoluble en agua, nos confirma que algunos compuestos se formaron por reacción, durante el proceso de

impregnación, los cuales son diferentes de las fases originales solubles en agua [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>].

#### 4. Descomposición de precursores

Las muestras son tratadas a 400° C haciéndole pasar un flujo de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> al 20% a razón de 3.6 l/h durante 4 hs, después de este tiempo, la muestra es enfriada hasta temperatura ambiente bajo el mismo flujo.

Finalmente las muestras son conservadas en atmósfera inerte en frascos sellados.

## REFERENCIAS

- [1] B Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet, G.K. Boreskov.  
Preparation of Catalysts. Vol. 1, 223
- [2] Otto Weisser and Stanislav Landa  
Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications.  
Pergamon Press, 1973.
- [3] G. Hagenbach, P.H. Courty and B. Delmon.  
J. of Catalysis 31, 264-273 (1973)
- [4] R. Candia, B.S. Clausen and Henrik Topsøe  
Bull. Soc. Chim. Belg. vol. 90 No. 12/1981
- [5] G. Hagenbach, P.H. Courty and B. Delmon.  
J. of Catalysis 23, 295-300 (1973)
- [6] M. Vrinat, M. Breyse and R. Frety  
Applied Catalysis 12 (1984) 151-163
- [7] M. Zdražil  
Recent Advances in Catalysis over Sulphides  
Catalysis Today, Vol. 3, No. 4, July 1988
- [8] Handbook of Preparative Inorganic Chemistry  
Ed. G. Brauer Academic Press, New York, 1965  
Vol. 2, pág 1416.

### **CAPITULO III**

#### **CARACTERIZACION FISICA DE LOS CATALIZADORES**

## CARACTERIZACION FISICA DE LOS CATALIZADORES

### III.1 INTRODUCCION.

La mayoría de los catalizadores son materiales muy complejos y un problema básico es como correlacionar su conducta catalítica con su estructura química y física. Solo unos pocos métodos de caracterización están estandarizados. Estos incluyen la determinación del área superficial por el método BET, volumen de poro, distribución de volumen de poro y, en algunos casos específicos, el área metálica por quimisorción selectiva.

Aparte de estos, existe una enorme variedad de técnicas instrumentales para examinar y caracterizar la superficie y las especies adsorbidas. Muchas requieren aparatos muy elaborados y costosos y un alto grado de conocimiento por parte del investigador para la interpretación de resultados. Estas técnicas han sido desarrolladas rápidamente durante las dos últimas décadas y en muchos casos su potencial para la aplicación a problemas en catálisis esta empezando a ser explorado.

### III.2 DIFRACCION DE RAYOS X DE POLVOS.

Las estructuras cristalinas producen un único patrón de difracción de rayos X, si el material bajo estudio esta compuesto de pequeños cristalitas, como lo son la mayoría de los polvos y metales.

El patrón de difracción para un componente particular, irradiado por un haz monocromático de rayos X, consiste en una secuencia de

líneas e intensidades. Estas líneas de difracción en un difractograma están localizadas en posiciones angulares características en relación al haz del rayo X no desviado.

La medida de esas distancias angulares debe ser transformada en espaciosa interplanares ( $d$ ) para comparación con los archivos de la ASTM (American Society for Testing Materials).

Con los valores  $d$  tabulados en orden descendente, se procede a la identificación de las fases difractantes en la muestra.

La interpretación se hace de la misma manera si el patrón de difracción es de una sustancia simple o de una mezcla, aunque las mezclas de componentes son más difíciles de analizar e identificar [1].

### III.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA.

Es común encontrar que la mayoría de los rasgos significativos de la estructura de un material son de tamaño microscópico, es por eso que la Microscopía Electrónica empleada en este trabajo, proporcionó información muy amplia a nivel atómico. Los métodos se basan en: a) el análisis de patrones de difracción para determinar la fase o fases presentes en una muestra, b) modos de imagen (campo claro y campo oscuro), que dan información acerca de la estructura, defectos de cristalinidad y muchos otros aspectos de la microestructura, c) sistema de barrido: proporciona información de la superficie de muestras gruesas (morfología, porosidad), d) Dispersión de energía (EDS): mediante esta técnica se identificaron los elementos presentes en las muestras, es decir, un análisis

elemental cualitativo, midiendo la energía (longitud de onda) de los Rayos X característicos emitidos [2].

#### III.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA Y FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Mediante estas técnicas fué posible determinar la concentración de los elementos presentes en las muestras, es decir, realizar un análisis elemental cuantitativo, midiendo la absorbancia de los átomos cuando son irradiados con luz de su misma longitud de onda, para el caso de la Absorción atómica; y la radiación fluorescente característica de cada átomo excitado por la radiación de una fuente dada, para el caso de la Fluorescencia Atómica [3].

## PARTE EXPERIMENTAL

### III.5 PREPARACION DE MUESTRAS

#### 1. Rayos X

En la preparación de muestras en forma de polvos, el material recién preparado fué molido en un mortero de agata, hasta que este pase a través de una malla 325. Si la muestra es metálica, finas limaduras son suficientes. Existe siempre el peligro de distorsiones de la red, así que una ligera presión fué usada para compactar y homogeneizar la muestra.

El tiempo requerido para obtener un patrón satisfactorio depende de muchos factores, pero en general el tiempo de exposición va de 30 min. a 3 hrs. Los difractogramas de Rayos X fueron obtenidos usando una radiación Cu-K $\alpha$ , así como un monocromador secundario para eliminar casi toda la fluorescencia del Co. Todos los espectros fueron corregidos del componente K $\alpha_2$  del haz incidente, los picos fueron identificados comparándolos con los de las tarjetas del JCPDS, almacenados en la memoria de la computadora del Difractómetro SIEMENS D500.

#### 2. Microscopio Electrónico de Transmisión.

Las muestras para Microscopía Electrónica de Transmisión deberán ser obviamente delgadas, aunque el mejor espesor dependerá del tipo de información que es requerida. Para este trabajo, se utilizaron como portamuestras unas rejillas de cobre, sobre las cuales se deposita la muestra de catalizador.

Tanto la rejilla como la muestra requieren de un tratamiento previo.

a) Tratamiento de rejillas: las rejillas para colocar la muestra son de cobre, con un diámetro de 3 mm, a las cuales, antes de ser utilizadas, se cubrieron con una capa de colodión disuelto en agua. Una vez seco, sobre esta capa se evaporó carbón. El colodión y el carbón sirven como soporte del catalizador.

b) Tratamiento de la muestra: en un vaso de precipitado de 5 ml, se colocó agua destilada y una pequeña cantidad de muestra; esta solución fué homogeneizada, utilizando un vibrador de ultrasonido. De esta solución, se tomó una gota, la cual se depositó sobre la rejilla previamente tratada, se esperó a que seicara completamente antes de colocarla en el microscopio.

### 3. Microscopio Electrónico de Barrido.

Debido a que en la mayoría de los casos, el SEM es usado para estudiar la morfología de la superficie, normalmente se requieren muestras gruesas, por lo que su preparación es más simple que para el TEM. Ya que no hay lentes bajo la muestra, existe espacio disponible para acomodarla, así como diversos controles para manipularla. Para obtener una imagen adecuada en el SEM, es necesario que la superficie de la muestra sea eléctricamente conductora.

El portamuestras es una pequeña barra de carbón, de forma

rectangular (25 mm x 5 mm x 3 mm), sobre la cual se colocó primeramente una capa de tintura de plata y en seguida una capa de catalizador, tal como se obtuvo al término de su preparación, con el fin de no modificar su morfología, la barra de carbón es introducida en el microscopio.

### 3. Espectroscopía de Dispersión de Electrones

El mismo portamuestras usado para observar muestras por microscopía de barrido fué usado para esta técnica, sin tener que sacar la muestra del microscopio electrónico.

**REFERENCIAS.**

[1] X- Ray Diffraction Procedures

Harold P. Klug, Leroy F. Alexander

John Wiley & Sons. Inc. 1967

[2] Electron Microscopy and Analysis

P.J. Goodhew, F. J. Humphreys.

Taylor & Francis, 1988 2nd. Ed., pág. 64

[3] Atomic Absorption, Fluorescence and Flame Emission  
Spectroscopy. A practical Approach.

K.C. Thompson, R.J. Reynolds

Charles Griffin & Company LTD, 2nd. Ed., pág. 1-4,

262-264

## **CAPITULO IV**

### **EVALUACION CATALITICA**

## EVALUACION CATALITICA

### IV.1 PARTE EXPERIMENTAL

#### 1) Catalizadores

Los catalizadores, MoS<sub>2</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y CoMoS con relaciones atómicas  $r = \text{Co/Co} + \text{Mo} = 0.3$ , así como las muestras o "cáscaras" resultantes después del lavado exhaustivo de catalizadores CoMoS con  $r = \text{Co/Co+Mo} = 0.1, 0.3, 0.5$ , todas ellas preparadas por el método DTI, fueron evaluados en reacciones de HDS de Tiofeno bajo las condiciones de evaluación, mencionadas en párrafos posteriores.

#### 2) Reactivos.

Tiofeno, pureza 99.0%

Gas Hidrógeno.

#### 3) Descripción del sistema de Reacción: fig. 4.1

1. Malla molecular para remover oxígeno
  2. Malla molecular para remover agua
  3. Flujo metro
  4. Saturador de vidrio que contiene el reactivo
  5. Reactor de lecho fijo
  6. Horno
  7. Trampas
  - \* 8. Cromatógrafo
  - \*\* 9. Integrador
- \* Para este trabajo se utilizó un cromatógrafo modelo Shimadzu GC-RIA con:

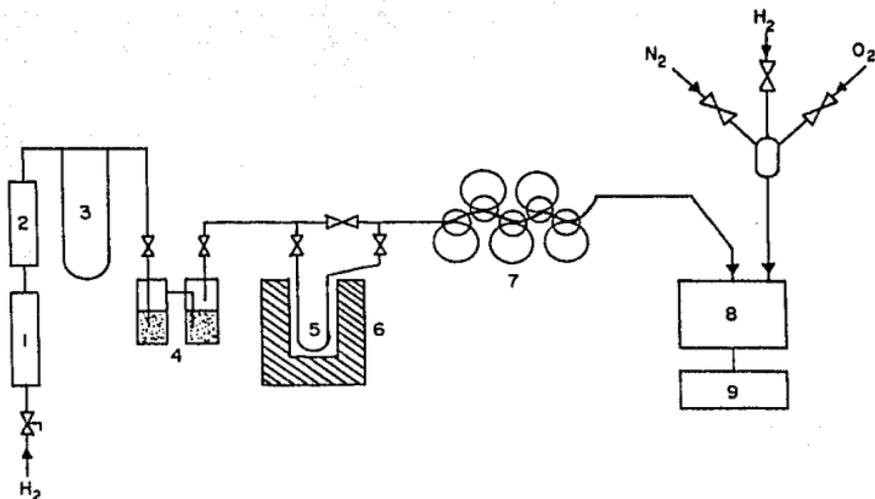


Fig. 4.1 Diagrama del sistema de reacción de HDS.

- detector de ionización de flama.
- trampas purificadoras de gases.
- columna de acero inoxidable de 3 m. de longitud y 3 mm. de diámetro interno, con soporte Chromosorb W y como fase líquida Carbowax 20 M al 20%.

Las condiciones de operación en el cromatógrafo fueron:

- Temperatura de las columna: 130°C.
- Flujo de N<sub>2</sub> en la columna: 60 ml/min.
- Presión de N<sub>2</sub> en la columna: 6 Kg/cm<sup>2</sup>.
- Tempertura del detector de ionización de flama: 150°C.

- Flujo de H<sub>2</sub> en el detector: 50 ml/min.
- Presión de H<sub>2</sub> en el detector: 0.6 Kg/cm<sup>2</sup>.
- Flujo de aire en el detector: 500 ml/min.
- Presión de aire: 0.2 Kg/cm<sup>2</sup>.

\*\* El integrador es un Shimadzu, modelo PRP-01, el cual nos proporciona áreas de los picos, tiempos de retención y concentración de los compuestos detectados.

#### 4) Procedimiento de Evaluación.

Las reacciones de HDS se llevaron a cabo en un sistema dinámico el cual consta de un saturador que contiene el reactivo (tiofeno) a temperatura constante ( $T = 0^{\circ}\text{C}$ ) y presión de vapor 20 Torr.

Al abrir una válvula, el flujo de gas hidrógeno arrastra el tiofeno al reactor de lecho fijo, en el cual se han colocado 150 mg. de catalizador.

Los productos de reacción se recogen con una jeringa para gases y 1 ml. de flujo es inyectado en el cromatografo, para su análisis.

Las reacciones se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de  $240^{\circ}\text{C}$  a  $320^{\circ}\text{C}$  y bajo presión atmosférica de Hidrógeno.

#### IV.2 CALCULOS.

##### 1) Determinación de la Velocidad Específica.

Definimos la velocidad específica como el número de moles transformados, por segundo y por gramo de catalizador.

Para calcularla utilizamos la siguiente expresión:

$$V = \frac{F}{22400} \cdot \frac{P_v}{760} \cdot \frac{273}{T_a} \cdot \frac{1}{m} \cdot \% C$$

donde: V = velocidad (mol/ g seg)

F = flujo de hidrógeno (ml/seg)

T<sub>a</sub> = temperatura ambiente (K)

m = masa de catalizador (g)

% C = porcentaje de conversión

P<sub>v</sub> = presión de vapor del Tiofeno (20 Torr)

##### 2) Determinación de la Energía de Activación.

Para determinar la energía de activación aparente de la reacción, utilizamos la ecuación de Arrhenius, que tiene la siguiente forma:

$$K = A \exp (-E/RT) \quad \text{o} \quad \ln K = \ln A - E/RT$$

donde: E = energía de activación aparente

A = factor de frecuencia o colisión

T = temperatura

$R = \text{cte. de los gases}$

$K = \text{velocidad específica}$

Una gráfica de  $\ln K$  contra  $1/T$  da una línea recta de pendiente  $-E/R$  e intersección  $\ln A$ .

Este modo de calcular la energía de activación es muy utilizado en cinética. La gran mayoría de las reacciones químicas cumple la ley de Arrhenius y son muy raras las excepciones.

El factor  $A$  está relacionado con el número de choques entre las moléculas [1].

## REFERENCIAS

[1] Carrberry , James J.

Chemical and Catalytic Reaction Engineering, 1976, 20.

## **CAPITULO V**

### **RESULTADOS Y DISCUSION**

## RESULTADOS Y DISCUSION

A fin de obtener un conocimiento más detallado sobre la naturaleza y estructura de las diferentes fases obtenidas durante la preparación de sulfuros como por el método DTI, en este trabajo se presentan primeramente los resultados de una profunda caracterización de los catalizadores obtenidos, utilizando una variedad de técnicas que incluyen: Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Alta Resolución (HREM), Difracción Electrónica, Dispersión de Energía (EDS), Absorción Atómica (AA) y Fluorescencia y Difracción de Rayos X (XRD).

Finalmente se presentan los resultados concernientes a la actividad catalítica de las muestras en reacciones de HDS de Tiofeno.

### V.1 CARACTERIZACION FISICA

#### MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB).

Mediante esta técnica se estudiaron las características morfológicas de las partículas.

La fig. 5.1 corresponde a una fotografía tomada, utilizando la técnica MEB, a un catalizador de Sulfuro de Molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), preparado por la técnica de Descomposición de Tiosales (DTI).

En ella se aprecian cristales bien definidos de forma hexagonal, pseudomorfa con el  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  del que fueron obtenidos.

La fig. 5.2, muestra una micrografía de barrido de un sulfuro

mixto como con una relación atómica  $r = \text{Co}/\text{Co}+\text{Mo} = 0.3$ . Se observan cristales de forma hexagonal, de características similares al  $\text{MoS}_2$ , y la presencia de cierto tipo de "cáscara" cubriendo la superficie de los cristales.

La fig. 5.3 muestra el espectro por DRX de polvos de la tiosal recién preparada, se observan picos bien definidos, que corresponden a una fase simple, que coinciden perfectamente con la fase esperada y reportada  $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$ .

La fig. 5.4 pertenece a la tiosal impregnada con Co, haciendo una comparación, solo pequeños picos adicionales y un ligero incremento en la señal de fondo (asociada con la presencia de fases amorfas) fueron obtenidas después de la impregnación.

Tal similitud entre ambos espectros resulta sorprendente, ya que durante la impregnación de los cristales de TMA, se observa un cambio de color rojo a negro en la superficie de la tiosal, indicando alguna reacción superficial que no pudo ser identificada en el espectro anterior. Por otra parte, las micrografías de Barrido muestran la presencia de una "cáscara", como es evidente en la fig. 5.2

A fin de obtener mayor información acerca de la naturaleza de esta "cáscara", se decidió eliminar la fuerte señal proveniente del TMA observada en los difractogramas de Rayos X, para esto, los cristales del TMA ya impregnados, se molieron y lavaron exhaustivamente con agua destilada, para eliminar TMA que no haya sido consumido durante la impregnación.

La "cáscara" resultante es insoluble en agua, confirmando la

formación de algunos compuestos por reacción durante el proceso de impregnación, los cuales son diferentes de las fases originales solubles en agua  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ .

La fig. 5.5, corresponde a una fotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido tomada a una "cáscara" con una relación atómica nominal  $r = 0.3$  y sulfhidrada a  $400^\circ \text{C}$ . La "cáscara" presenta forma irregular, y significativa porosidad.

La fig. 5.6 muestra el espectro de la "cáscara" sin sulfhidrar, y corresponde, en su mayor parte a una fase amorfa. Sin embargo, en espectros obtenidos en etapas intermedias del proceso de lavado de los cristales, algunas contribuciones cristalinas fueron observadas en la señal amorfa de los difractogramas. Después de eliminar la señal no cristalina del espectro, fué posible identificar esas contribuciones cristalinas, asignándolas a un sulfato de Cobalto,  $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; en el caso de otras "cáscaras", las contribuciones cristalinas indicaron la presencia de TMA, óxido de  $\text{CoMo}$  hidratado, sulfato de Cobalto hidratado y nitrato de amonio.

Siguiendo el procedimiento para obtener una muestra sulfhidrada, la "cáscara" fué tratada a  $400^\circ \text{C}$  por 4 horas bajo una mezcla de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  al 15% y enfriada a temperatura ambiente bajo la misma atmósfera. Un difractograma de la "cáscara" después de sulfhidrar se muestra en la fig. 5.7, donde la principal contribución corresponde a la fase "poco cristalina"  $\text{MoS}_2 \cdot 2\text{H}$ . Sin embargo, dos picos bien definidos corresponden a la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , además de otras contribuciones cristalinas superpuestas al perfil amorfo.

A fin de hacer una identificación más precisa de esas fases,

mediante una mejor cristalización, las "cáscaras" fueron sometidas a un tratamiento adicional de sulfhidración a  $800^{\circ}$  C por 4 horas. El correspondiente difractograma, es mostrado en la fig. 5.8, las fases molibdenita-2H (MoS<sub>2</sub>), sulfuro de Cobalto (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) y un sulfuro de Cobalto-Molibdeno (CoMoS<sub>3.13</sub>), están ahora caracterizadas por picos bien definidos. Otras fases fueron también consideradas, y los ajustes correspondientes se muestran en las regiones ampliadas de los siguientes espectros:

La fase CoS<sub>1.035</sub> se ajusta muy bien teniendo su línea más intensa a  $2\theta = 46.78$  (fig. 5.9).

Otra fase considerada es Co<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (fig. 5.10), esta fase se ajusta a varios picos en posición e intensidad. Sin embargo, las líneas más intensas de esta fase no aparecen en el espectro experimental; por otra parte, si ésta fase estuviera presente como una mezcla con Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, la línea coincidente para ambas fases alrededor de  $2\theta = 52.0$  debería aparecer con una intensidad mayor que la observada.

La fase CoMoS<sub>3.13</sub> también considerada, es mostrada en la fig. 5.11, las líneas reportadas de esta fase explican algunas contribuciones del espectro que no pueden ser explicadas por las fases Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y MoS<sub>2</sub>.

Para  $2\theta = 39.62$ , parece indicar que alguna contribución cristalina es superpuesta a la señal amorfa del MoS<sub>2</sub>. El doblete a  $2\theta = 60.34$  puede ser solamente explicado introduciendo la contribución de la fase CoMoS<sub>3.13</sub>. Ninguna de las otras fases consideradas pueden explicar tales contribuciones.

En un trabajo reportado anteriormente [1], la fase CoMoS<sub>3.13</sub>,

fué considerada como una mezcla de  $\text{MoS}_2$  y  $\beta\text{-CoS}$ , sin embargo, en la fig. 5.11, es claro que algunas de las líneas asociadas a la fase  $\text{CoMoS}_{1.13}$  no pueden ser explicadas por esa mezcla de fases. Esto podría ser una señal de la existencia real de este sulfuro mixto Co-Mo o alguna otra fase cercanamente relacionada.

Otros sulfuros de Co-Mo con composiciones atómicas  $r = 0.5$  y  $0.1$ , también fueron preparados por el método DTI y posteriormente lavados exhaustivamente con agua destilada. Las "cáscaras" obtenidas fueron tratadas en atmósfera sulfhidrante a  $400^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$  por 4 horas.

Los resultados de rayos X concernientes a estas "cáscaras" se muestran en las siguientes figuras:

La fig. 5.12 muestra el espectro de la "cáscara" para la composición  $r = 0.5$ , sulfhidrada a  $400^\circ\text{C}$ , se observa también que en su mayoría es una fase amorfa. A este espectro se le restó la parte amorfa, obteniéndose el espectro de la fig. 5.13, notándose las contribuciones cristalinas que fueron asignadas a las fases  $\text{CoS}_{1.097}$  y  $\text{CoS}_{1.035}$

La misma muestra fue sulfhidrada a  $800^\circ\text{C}$  por 4 horas a fin de lograr una mejor cristalinidad. El correspondiente espectro se muestra en la fig. 5.14, ahora los picos se encuentran mejor definidos, asignándolos a las fases molibdenita-2H ( $\text{MoS}_2$ ), sulfuro de cobalto ( $\text{CoS}_{1.035}$ ) y un sulfuro mixto de cobalto-molibdeno ( $\text{CoMoS}_{1.13}$ ) que explica algunas contribuciones del espectro.

La fig. 5.15 corresponde a la "cáscara" sulfhidrada a  $400^\circ\text{C}$ , con composición  $r = 0.1$ , notándose la poca cristalinidad de la

muestra. Sin embargo, los picos mejor definidos pueden asignarse a la fase CoS<sub>1.097</sub>, además de la fase molibdenita MoS<sub>2-H</sub>.

Igualmente la muestra fué sulfhidrada a 800° C por 4 horas a fin de obtener una mejor identificación de los picos. El espectro correspondiente se indica en la fig. 5.16, indicando la presencia de la fase CoMoS<sub>3.13</sub>, para algunos picos que no pueden ser explicados por otras fases.

#### ESPECTROSCOPIA DE DISPERSION DE ENERGIA (EDS)

A fin de hacer una identificación cualitativa de los elementos presentes en las "cáscaras", se realizó a las mismas un análisis por EDS (dispersión de energía), el espectro que se obtuvo se muestra en la fig. 5.17. Aunque no se obtuvieron determinaciones cuantitativas, se detectó claramente la presencia de Molibdeno y Cobalto, como se indica en los picos de la misma figura. Sin embargo, para el caso del azufre, ocurre un traslape entre su línea K con la línea L del Mo, lo que impide la identificación precisa de este elemento.

#### ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA Y FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

Para el análisis cuantitativo de los elementos presentes en las "cáscaras" con relación atómica nominal  $r = Co/Co+Mo = 0.3$ , se emplearon las técnicas de absorción y fluorescencia atómica.

La tabla I muestra los valores promedio de la relación atómica Co/Mo obtenidos por fluorescencia de rayos X y absorción atómica de dos "cáscaras" diferentes, la "cáscara 2", resultó de un lavado más

exhaustivo que la "cáscara 1".

TABLA I

CONCENTRACION ATOMICA DE Mo Y Co Y RELACIONES ATOMICAS Co/Mo MEDIDAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X Y ABSORCION ATOMICA								
MUESTRA	FLUORESCENCIA DE RAYOS X				ABSORCION ATOMICA			
	% atómico Mo	Co	Co/Mo	Co/Co+Mo	% atómico Mo	Co	Co/Mo	Co/Co+Mo
* CoMo8 (sin lavar)	25.56	10.4	0.41	0.29	27.7	12.2	0.44	0.3
Cáscara 1	23.06	10.41	0.45	0.31	-	-	-	-
Cáscara 2	23.62	13.4	0.57	0.36	18.55	9.3	0.5	0.33

\* Esta muestra fue usada como referencia en las mediciones de fluorescencia de rayos X y absorción atómica.

El incremento de la relación atómica Co/Mo de 0.41 para la muestra no lavada a 0.45 para la "cáscara 1" y 0.57 para la "cáscara 2", podría deberse a una mayor pérdida por disolución durante el lavado del tiosulfato de amonio (THA), que no reaccionó durante la impregnación.

La misma tendencia se observó en las determinaciones obtenidas por absorción atómica.

Otro punto interesante a notar es que el valor del cociente Co/Mo+Co obtenido por ambos métodos de análisis, coincide con el

valor nominal de 0.30 para la muestra sin lavar. Esto nos permite tener confianza en los valores reportados en la tabla I.

#### MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION (HREM).

La fig 5.18 muestra una "cáscara" ( $r = 0.3$  nominal) sulfhidrada a  $800^{\circ}$  C, donde se observan claramente dos tipos de planos. Uno de ellos en líneas paralelas bien definidas, con distancias interplanares de 0.57 nm, las cuales corresponden a los planos (111) de la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (ver flecha "A"). El otro tipo de plano asignado al  $\text{MoS}_2\text{-}2\text{H}$  con distancias de 0.617 nm que corresponden a los planos (002), (flecha "B").

Otra región de una "cáscara"  $\text{CoMoS}$  ( $r = 0.3$  nominal y sulfhidrada a  $800^{\circ}$  C) se muestra en la fig. 5.19, presentando distancias interplanares de 0.619 nm (planos 002 de la fase  $\text{MoS}_2$ ), ver flecha "A".

La fig.5.20, muestra la presencia de los planos (002) con distancia de 0.6 nm para el caso del  $\text{MoS}_2$ (ver flecha "A"), así como planos (111) con distancia de 0.57 nm correspondientes a la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (ver flecha "B").

#### DIFRACCION ELECTRONICA.

Esta técnica nos permitió identificar las fases presentes mediante la indización de patrones de difracción de regiones particulares de las muestras.

La fig. 5.21 corresponde a un patrón de difracción de un  $\text{CoMoS}$  ( $r = 0.3$  nominal) lavado o "cáscara", sulfhidrado a  $800^{\circ}$  C. Se

observan varios puntos de difracción, formando un hexágono, indicando así la presencia del sistema de cristalización de la fase MoS<sub>2</sub>, identificado en el eje de zona  $\{1\bar{2}\bar{3}\}$ .

La fig. 5.22 pertenece a otra región de la "cáscara" de la figura anterior, corroborándose la presencia de la fase MoS<sub>2</sub>, en el eje de zona [001].

En otra región de la misma "cáscara" ( fig. 5.23), se encontró una combinación de anillos y puntos. La presencia de anillos indica que se trata de una muestra policristalina. Estos anillos fueron indizados, correspondiendo a las fases MoS<sub>2</sub>-2H (plano 102) y CoSi<sub>0.97</sub>. Otros puntos corresponden a la fase Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>.

En la tabla II se presentan los resultados globales de la indización de los puntos y de los anillos presentes en los patrones de difracción de las "cáscaras".

TABLA II

**DIFRACCIÓN DE ELECTRONES**

CATALIZADORES (MOLIBDÉNICO Y MONOMERICO)			
Catódica (A)	Catódica (B)	Catódica (C)	Referencia
<b>Figura 5.21</b>			
2.73 2.67	2.58 2.46	100 111, 011	MoS <sub>2</sub> -2H MoS <sub>2</sub> -2H
<b>Figura 5.22</b>			
2.73	2.68	100, 010, 110	MoS <sub>2</sub> -2H
<b>Figura 5.23</b>			
2.62 2.501 1.75 1.49 1.29	2.59 2.59 1.715 1.48 1.29	303,205 102 440 622 731,553	CoS1,097 MoS <sub>2</sub> -2H Co9S8 Co9S8 Co9S8

**HREM CON SIMULACION DE IMAGENES.**

La identificación de imágenes cristalográficas a través de DRX que incluye procesos iterativos de refinación de las posiciones atómicas, hasta producir el mejor ajuste con el experimento, presenta serias limitaciones cuando el material no es suficiente o

aparece mezclado. Esto último produce grandes señales de "ruido", acompañando a la que ahora es la señal de interés. Este segundo caso lo presentan los catalizadores de Mo promovidos por Co, en los que, además de las fases mayoritarias MoS<sub>2</sub> y Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, pueden aparecer otras como CoMoS<sub>3.13</sub>, Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Co<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, CoS<sub>1.035</sub> y/o CoS<sub>1.097</sub>, cuya existencia ya ha sido demostrada.

Para el caso de sulfuros producidos por el método de DTI [2], la identificación por Rayos X, que da resultados inequívocos, se ve complicada por el hecho de que el MoS<sub>2</sub> presenta un patrón de difracción de Rayos X con picos considerablemente anchos; si a este "fondo" se añade otra señal de una fase minoritaria, la identificación es aún más difícil.

Otra complicación en Rayos X, es la posición de los picos más intensos de la fase CoS<sub>1.035</sub> que se traslapan con los de la fase CoMoS<sub>3.13</sub>.

Una forma de resolver este problema es mediante la técnica de Microscopía de Alta Resolución (HREM).

Esta técnica produce imágenes que representan la proyección bidimensional del potencial electrónico de la muestra; o, de otra forma, las imágenes representan la proyección de pequeñas columnas atómicas o grupos de átomos de la muestra. De esta manera, si tenemos una imagen del arreglo de átomos en cierta dirección cristalográfica, tendremos la posibilidad de identificar de que fase proviene.

La técnica implica un proceso de simulación de la imagen que produciría el microscopio electrónico de la fase de interés. Tal

imagen simulada o "teórica" es entonces comparada con la experimental. El acuerdo entre ambas imágenes permite entonces la identificación de la fase en cuestión.

La fig. 5.24 muestra una imagen de HREM de un sulfuro de CoMo con relación nominal  $r = 0.3$ , obtenida con un microscopio electrónico de transmisión Jeol 4000 EX. En ella se identificaron claramente los planos basales del  $\text{MoS}_2$ , por su espaciado interplanar típico de 0.6 nm. Asimismo, en la parte central se midieron distancias interplanares de 0.24 y 0.28 nm. que podrían corresponder a las fases  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{CoMoS}_3.13$ ,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ ,  $\text{CoS}_1.035$  y  $\text{CoS}_1.097$ . El  $\text{Co}_4\text{S}_3$  se descarta porque no tiene espacios interplanares en este intervalo.

Por otra parte, el ángulo medido experimentalmente entre los planos anteriores es de 65 grados: este arreglo no puede ser producido por ninguna estructura cúbica de las aquí consideradas, por lo que el  $\text{Co}_3\text{S}_4$  y el  $\text{Co}_9\text{S}_8$  quedan eliminados. Por otra parte, desgraciadamente el  $\text{CoMoS}_3.13$  no puede ser considerado porque no se conoce el sistema cristalino al que pertenece, dato que resulta necesario en el proceso de simulación.

Las fases restantes son entonces el  $\text{CoS}_1.035$  y  $\text{CoS}_1.097$ , pero de acuerdo a la literatura [3], este último es una superestructura basada en  $\text{CoS}_1.035$ , por lo que se pueden considerar como estructuras muy similares, y solo haremos referencia al  $\text{CoS}_1.035$ .

Para simular la imagen se utilizó un programa comercial [4], que usa el método de multicapas ("multislice") para obtener la imagen.

Al programa se le alimentan datos como: condiciones de operación

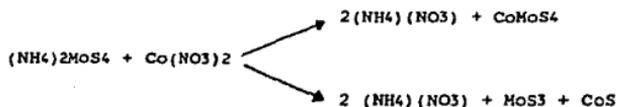
del microscopio (voltaje de aceleración, etc), características geométricas de la muestra (orientación cristalográfica, etc.) y condiciones de toma de la fotografía (grado de desenfoque, etc). Con todo esto, y si la estructura es la adecuada, la imagen producida deberá ser similar ( en distancias interplanares y ángulos ) a la imagen experimental.

En la fig. 5.25 se muestra la imagen simulada correspondiente al CoS1.035 para un espesor de 3 nm., un desenfoque de -50 nm. y haces hasta de  $7\text{nm}^{-1}$ . Como puede verse, el acuerdo entre ambas imágenes es muy bueno; sin embargo, no se puede decir que se haya identificado unívocamente la fase CoS1.035, pues como se mencionó anteriormente, la fase CoMoS3.13 tiene distancias interplanares similares a los medidas experimentalmente. Es interesante notar que las líneas de Rayos X para la fase CoS1.035 están contenidas en las líneas del CoMoS3.13, y por tanto, si ésta última fase está presente la identificación por Rayos X de la fase CoS1.035 se hace muy difícil. Por otra parte para el sistema CoMoS3.13 ni el sistema cristalino, ni los parámetros de red, ni el grupo espacial están determinados.

Con base en los resultados discutidos anteriormente, es posible proponer el origen de las especies presentes en esas "cáscaras". Es claro que un compuesto diferente de las fases originales  $\{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4\}$ , es formado durante el proceso de impregnación, mediante algún tipo de reacción que ocurre entre el Co y la superficie del precursor del MoS2. Este hecho es evidente por el

cambio de color de la superficie (no así el núcleo) de los cristales de TMA.

Para explicar el proceso que tiene lugar, se propone que una ligera disolución progresiva de la superficie de los cristales de TMA por el solvente (acetona) ocurre durante la impregnación, produciéndose las siguientes reacciones:



Primeramente, cabe señalar que el nitrato de amonio fué identificado por DRX como uno de los productos de reacción.

Otro de los productos es un sulfuro  $\text{CoMo}$  y/o una mezcla de  $\text{MoS}_3$  y  $\text{CoS}$ . Estos dos últimos compuestos, siendo amorfos, no pueden ser puestos en evidencia por Rayos X, aunque explicarían la importante contribución amorfa en los espectros.

Sin embargo, debe ser notado que aun cuando la fase  $\text{CoS}$  es amorfa, existe una fase estequiométricamente cercana que es cristalina ( $\text{CoS}_{1.035}$ ).

En relación al sulfuro  $\text{CoMoS}_4$ , no existe información como compuesto químico estable, sin embargo, no hay razón para descartar su formación a partir de una base estequiométrica. Este compuesto podría visualizarse como una especie del tipo cluster  $\text{CoMoS}_9$

propuesto por Harris and Chianelli [5].

Por otra parte, las contribuciones cristalinas observadas después de etapas intermedias de lavado, podrían ser resultado de la interacción de compuestos de azufre con el aire.

La observación mediante Rayos X de un componente amorfo, como la parte más importante de los productos de reacción durante el proceso de impregnación, está entonces de acuerdo con la reacción propuesta.

Por otra parte, la fase propuesta  $\text{CoMoS}_4$  podría ser el precursor del sulfuro mixto  $\text{CoMoS}_{3.13}$ , como uno de los productos realmente presente en la muestra después de sulfhidración.

## V.II ACTIVIDAD CATALITICA

Al inicio de este trabajo, se menciona que en un estudio previo [2,6], fueron preparados por el método DTI sulfuros mixtos de Co y Mo en un amplio intervalo de relaciones atómicas  $r$  ( $r = \text{Co}/\text{Co}+\text{Mo}$ ). Así también, fueron preparados catalizadores por el método HSP con fines comparativos.

La evaluación catalítica de estos catalizadores para la reacción modelo de HDS de Tiofeno, condujo al establecimiento de curvas tipo "volcán" con el máximo situado en la composición atómica  $r = 0.3$ .

Comparativamente, los catalizadores  $\text{CoMo}$  (y  $\text{NiMo}$ ) obtenidos por esta técnica (DTI) muestran una actividad catalítica cinco veces

mayor a otros catalizadores preparados por métodos convencionales [2].

Debido a lo anterior se continuó con la investigación de estos catalizadores preparados por este nuevo método (DTI), así como el efecto del promotor (Co), para esto, fué realizado un trabajo que integró una tesis de Licenciatura [7], en el que se estudió la influencia del tamaño del cristal de la tiosal precursora del MoS<sub>2</sub>, para catalizadores promovidos por Co, con una relación atómica r = 0.3; sobre la actividad catalítica en reacciones de HDS de Tiofeno. Se obtuvieron tres tamaños diferentes de cristal de precursor de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y CoMoS. Estos fueron identificados mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido.

Los resultados de velocidad específica (V<sub>s</sub>), área superficial (A<sub>s</sub>), velocidad intrínseca (V<sub>i</sub>) y energía de activación (E<sub>a</sub>), a 300°C y presión atmosférica de hidrógeno, para los tres tamaños diferentes de catalizadores obtenidos se muestran en la tabla III.

TABLA III

## HDS DE TIOFENO A 300 C Y PRESION ATMOSFERICA

CATALIZADOR	r=Co/Co+Mo	$V_s \times 10^7$ (mol/g seg)	As (m <sup>2</sup> /g)	$V_i \times 10^7$ (mol/m <sup>2</sup> seg)	Ea (Kcal/mol)
MoS <sub>2</sub> # 1	0	1.08	8.5	0.127	13 ± 2.5
MoS <sub>2</sub> # 2	0	1.19	9.2	0.130	13 ± 2.5
MoS <sub>2</sub> # 3	0	2.11	10.5	0.201	13 ± 2.5
CoMoS # 1	0.3	1.81	12.0	0.150	13 ± 2.5
CoMoS # 2	0.3	2.6	-	-	13 ± 2.5
Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	1.0	0.61	-	-	13 ± 2.5

Es claro que la diferencia en actividad catalítica entre los tres catalizadores preparados a partir de tamaños diferentes de precursor no es muy grande, esto para los catalizadores puros como para los mixtos.

La actividad catalítica por lo tanto, no se ve influenciada por el tamaño del cristal del precursor. Esto hace suponer que, durante la descomposición de los cristales de la tiosal precursora, ocurre un rearrreglo en el interior del cristal, favoreciendo la formación de sitios activos, no influenciado por el tamaño del cristal del precursor.

De otra manera, mientras la apariencia exterior de las

partículas muestran una forma y tamaño bien definidos, aún después de sulfhidrar, el interior podría haberse modificado, con la formación de pequeños cristales. Lo anterior podría corroborarse en parte, con el trabajo de J. Cruz y otros [8], que estudiaron por HREM cristales de Sulfuros de CoMo preparados por el método DTI, las micrografías revelan la morfología, estructura y fases encontradas en este tipo de muestras.

Podemos decir entonces que los tres catalizadores poseen el mismo tipo de sitios catalíticos, independientemente de la morfología exterior que presenten las partículas.

El mismo comportamiento se observa en los catalizadores mixtos. El tamaño exterior del cristal precursor del que fueron obtenidos, no es determinante en la formación de sitios activos que promuevan la actividad catalítica. Aunque es evidente el efecto promotor del Co, ya que para los catalizadores mixtos la actividad catalítica es mayor, en comparación con los sulfuros puros. Comparativamente el CoPS8 presenta un valor bajo de actividad catalítica.

La identificación de esos sitios catalíticos llevaron a la necesidad de hacer un estudio más profundo sobre estas muestras, dicho estudio integra el presente trabajo de tesis, obteniendo para ello las "cáscaras" mencionadas ya anteriormente.

Desde el punto de vista catalítico, la reactividad de las "cáscaras" es interesante, debido principalmente a la posible presencia de la fase mixta CoMoS<sub>3.13</sub>, ya que en la literatura [9,10] ha sido reportada una actividad catalítica muy baja para otros sulfuros mixtos como CoMoS<sub>4</sub> o las fases Chevral Co<sub>1.7</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>.

Por otro lado, la identificación de fases de sulfuro de Cobalto, que por otros estudios [11,12], se ha demostrado su alta actividad catalítica, no debe ser descartada.

La tabla IV muestra los valores de velocidad específica ( $V_s$ ), área superficial ( $A_s$ ), velocidad intrínseca ( $V_i$ ) y energía de activación ( $E_a$ ), para "cáscaras" con diferente composición nominal ( $r=Co/Co+Mo= 0.1, 0.3, 0.5$ ), en reacciones de HDS de Tiofeno. Se incluyen valores de una muestra no lavada CoMoS con  $r= 0.3$ , para efectos de comparación.

TABLA IV

HDS DE TIOFENO A 300 C Y PRESION ATMOSFERICA					
CATALIZADOR	$r=Co/Co+Mo$ NOMINAL	$V_s \times 10^3$ (mol/g seg)	$A_s$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_i \times 10^3$ (mol/m <sup>2</sup> seg)	$E_a$ (Kcal/mol)
CASCARA # 1	0.3	3.23	23.7	0.14	21 ± 1.5
CASCARA # 2	0.3	6.0	9.3	0.65	21 ± 1.5
CASCARA # 3	0.1	2.92	68.0	0.04	21 ± 1.5
CASCARA # 4	0.5	4.18	—	—	21 ± 1.5
CoMoS (sin lavar)	0.3	1.81	12.0	0.150	13 ± 2.5

Los valores de velocidad específica de esta tabla, indican que las muestras lavadas o "cáscaras" son hasta tres veces más activas que las muestras no lavadas (a composición nominal idéntica), resulta también interesante la alta velocidad intrínseca de las "cáscaras" (en particular la "cáscara" 2), cuando es comparada con la muestra no lavada, estos resultados se muestran también en la fig. 5.26.

En cuanto a las "cáscaras" con diferente composición nominal, la que presenta mayor velocidad específica es aquella con composición  $r = 0.3$  (lavada más exhaustivamente), seguida por la de  $r = 0.5$  y finalmente la de  $r = 0.1$ , esto se muestra gráficamente en la fig. 5.27, para  $T = 300^{\circ} \text{C}$  y adicionalmente para  $280^{\circ} \text{C}$  y  $320^{\circ} \text{C}$ , con la misma tendencia para estos últimos valores de temperatura.

Adicionalmente la energía de activación fué evaluada en el intervalo de temperatura de  $280^{\circ} \text{C}$  a  $320^{\circ} \text{C}$ , la gráfica de Arrhenius se muestra en la fig. 5.28, resultando una energía de activación promedio para las "cáscaras" es de 21.0 Kcal/mol.

Indiscutiblemente las fases activas reconocidas son  $\text{MoS}_2$  y en menor alcance  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , sin embargo, los resultados de actividad catalítica para las muestras lavadas o "cáscaras" indican la presencia de un sitio activo que posiblemente este ligado a la existencia de la estructura  $\text{CoMoS}_3$  u otra muy cercana a ella.

La presencia de la estructura  $\text{CoMoS}_3$  estaría relacionada a las diferencias en el método de preparación y su formación favorecida por un "íntimo contacto" entre el Co y Mo durante la preparación de estos catalizadores no soportados que resulta en un

incremento de la actividad catalítica.

Otras fases que contienen Co, como CoS1.035, también fué identificado por HREM, cuya formación puede depender del contenido de metal y de los detalles del método de preparación. Recientes estudios [11-15] han puesto su atención en una fase de Sulfuro de Cobalto, como la fase verdaderamente promotora del efecto sinérgico observado en catalizadores de Co-Mo. Por esta razón, la fase CoS1.035, no puede ser descartada como contribuyente a la reactividad de las "cáscaras". La confirmación de esto último, será objeto de futuras investigaciones.

## REFERENCIAS

- [1] P. A. Engelhard and Y. Trambouze, Bull. Soc. Chim, 195 (1959)
- [2] Fuentes, S., Díaz, G., Pedraza, F., Rojas, H., and Rosas, N., J. of Catal. 113, 535 (1988).
- [3] Kuznetsov et al, Inorg. Mat. 1, (1965) 617.
- [4] Programa Mac Tempas, de la Cia. "Total Resolution" de Berkelsy, C.A.
- [5] S. Harris and R.R. Chianelli, J. Catal., 86, 400-412 (1984).
- [6] H. Rojas, Tesis de Maestria, UAM, 1986
- [7] R. Luna, Tesis de Licenciatura, UAP, 1988
- [8] J. Cruz, M. Avalos-Borja, S. Fuentes and G. Díaz, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol 111, 1988 Materials Research Society.
- [9] J.M. Van Der Berg, Inorg. Chim. Acta 2 (1986) 216
- [10] K.F. Mc Carty, J. M. Anderegg and G. L. Schrader, J. Catal. 93 (1985) 375
- [11] J. C. Duchet, E.M. Van Oers, V. H. J. de Beer and R. Prins, J. Catal. 80, 386 (1983)
- [12] J.R.P. Vissers, V.H.J. de Beer and R. Prins, J.C.S. Faraday Trans. I., 83 (1987) 2145
- [13] M.J. Ledoux, O. Michaux, G. Agostini and P. Panissod, J. of Catal., 96, 189 (1985).
- [14] S.M.A.M. Bouwens, D.C. Koningsberger, V.H.J. de Beer and R. Prins. Catalysis Letters 1 (1988) 55-60
- [15] M.J. Ledoux, J.C.S. Faraday Trans. I, 83 (1987) 2172.

## FIGURAS DEL CAPITULO DE RESULTADOS

- Fig. 5.1 MoS<sub>2</sub> por Microscopía Electrónica de Barrido preparado por DTI
- Fig. 5.2 Micrografía de Barrido de un CoMoS ( r = 0.3 ) preparado por DTI
- Fig. 5.3 Difractograma de Rayos X de Polvos del Tetratiomolibdato de Amonio recién preparado
- Fig. 5.4 Difractograma de la tiosal impregnada con Cobalto
- Fig. 5.5 Micrografía de Barrido de una "cáscara" sulfhidrada con composición nominal r = 0.3
- Fig. 5.6 Espectro de Rayos X de una "cáscara" con composición nominal r = 0.3, sin sulfhidrar
- Fig. 5.7 Espectro de Rayos X de una "cáscara" con composición nominal r = 0.3, sulfhidrada a 400°C. Se indica la posición de las fases MoS<sub>2</sub> y Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>
- Fig. 5.8 Difractograma de rayos X de una "cascara" con composición nominal r = 0.3, después de sulfhidración a 800°C por 4 horas.
- Fig. 5.9 Región ampliada de la fig. anterior, donde se indica la fase CoS<sub>1.035</sub>
- Fig. 5.10 Posición de la fase Co<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, las flechas indican la intensidad relativa reportada.
- Fig. 5.11 Región ampliada de la fig. 5.8, donde se indica la fase CoMoS<sub>3.13</sub>
- Fig. 5.12 Espectro de Rayos X de una "cáscara" con composición nominal r = 0.5, sulfhidrada a 400°C
- Fig. 5.13 Difractograma de Rayos X de una "cáscara" con composición nominal r = 0.5, sulfhidrada a 400°C
- Fig. 5.14 Espectro de Rayos X de una "cáscara" con composición nominal r = 0.5, sulfhidrada a 800°C
- Fig. 5.15 Difractograma de una "cáscara" con composición nominal r = 0.1, sulfhidrada a 400°C

- Fig. 5.16 Espectro de Rayos X de una "cáscara" con composición nominal  $r = 0.1$ , sulfhidrada a  $800^{\circ}\text{C}$
- Fig. 5.17 Espectro de EDS de una "cáscara" con composición nominal  $r = 0.3$
- Fig. 5.18 Imagen de Alta Resolución de una "cáscara" de una "cáscara" con composición nominal  $r = 0.3$ , sulfhidrada a  $800^{\circ}\text{C}$
- Fig. 5.19 "cáscara" con composición nominal  $r = 0.3$ , sulfhidrada a  $800^{\circ}\text{C}$ , obtenida por HREM
- Fig. 5.20 Otra región de la "cáscara" con composición nominal  $r = 0.3$ , sulfhidrada a  $800^{\circ}\text{C}$
- Fig. 5.21 Patrón de Difracción de electrones de una "cáscara" con composición nominal  $r = 0.3$ , sulfhidrada a  $800^{\circ}\text{C}$
- Fig. 5.22 Patrón de difracción de otra región de la "cáscara" de la figura anterior
- Fig. 5.23 Patrón de difracción de la "cáscara" con composición nominal  $r = 0.3$ , sulfhidrada a  $800^{\circ}\text{C}$
- Fig. 5.24 Microfotografía de Alta Resolución de un catalizador Co-Mo-S preparado por DTI
- Fig. 5.25 Imagen simulada de  $\text{CoS1.035}$ .
- Fig. 5.26 Gráfica de Velocidad Específica de HDS de Tiofeno vs. Temperatura, para "cáscaras"
- Fig. 5.27 Gráfica de Velocidad Específica de HDS de Tiofeno vs. Composición, para "cáscaras"
- Fig. 5.28 Gráfica de Energía de Activación para "cáscaras", en HDS de Tiofeno.



Fig. 5.1 MoS<sub>2</sub> por Microscopía Electrónica de Barrido, preparado por DTI.

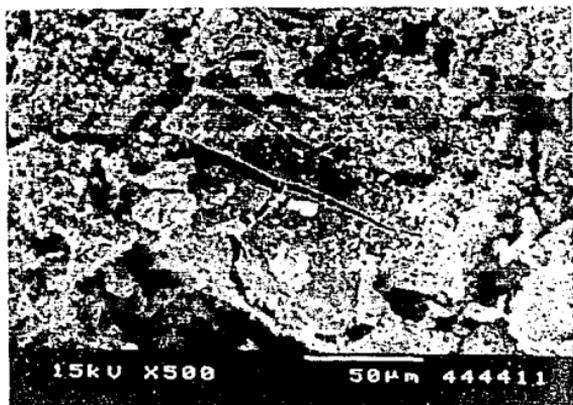


Fig. 5.2 Micrografía de Barrido de un Co-Mo-S ( $r = 0.3$ ) preparado por DTI.

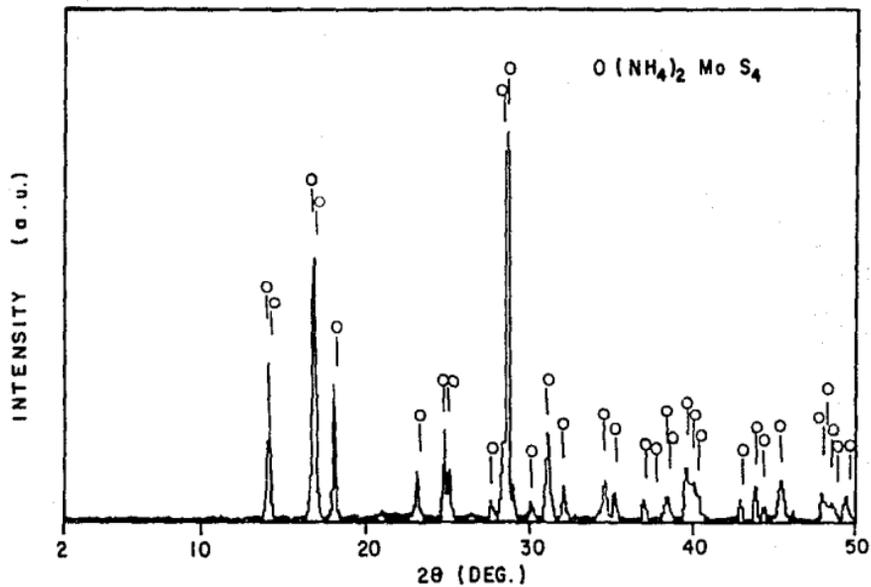


FIG. 5.3 DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DE POLVOS DEL  
TETRATIOMOLIBDATO DE AMONIO RECIENTE PREPARADO

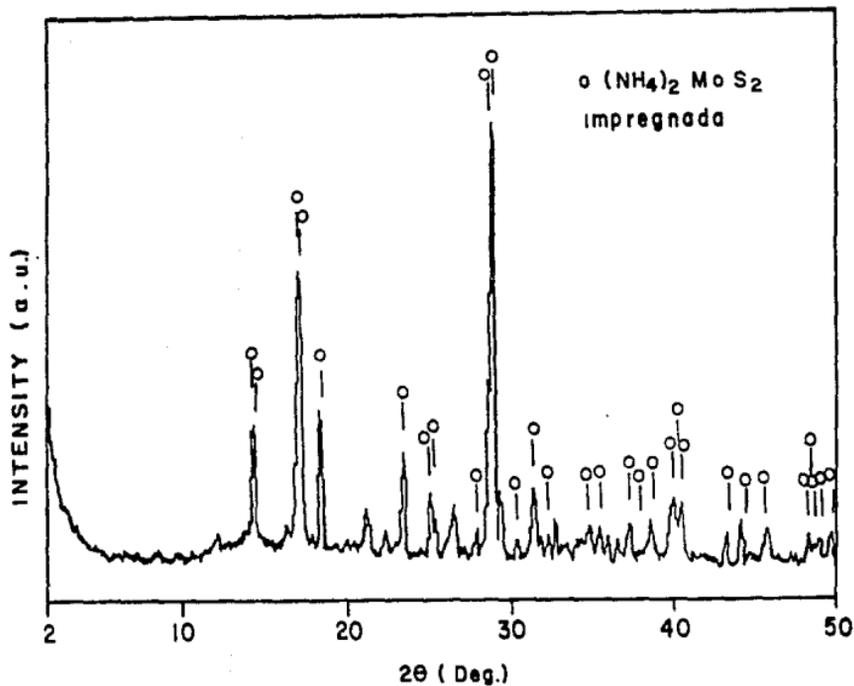
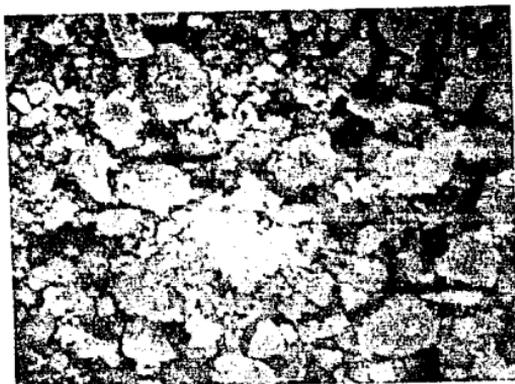


FIG.5.4 DIFRACTOGRAMA DE LA TIOSAL IMPREGNADA  
CON COBALTO CON  $r = 0.3$



**Fig. 5.5** Micrografía de Barrido de una "Cáscara" sulfhidrada, con composición nominal  $r = 0.3$

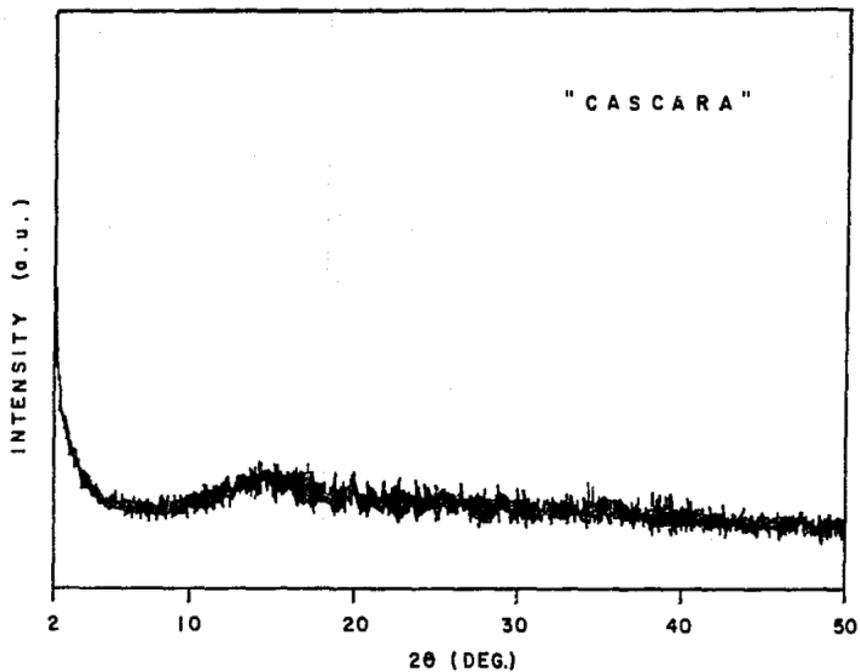


FIG. 5.6 ESPECTRO DE RAYOS X DE UNA "CASCARA" CON COMPOSICION NOMINAL  $r=0.3$ , SIN SULFIDRAR.

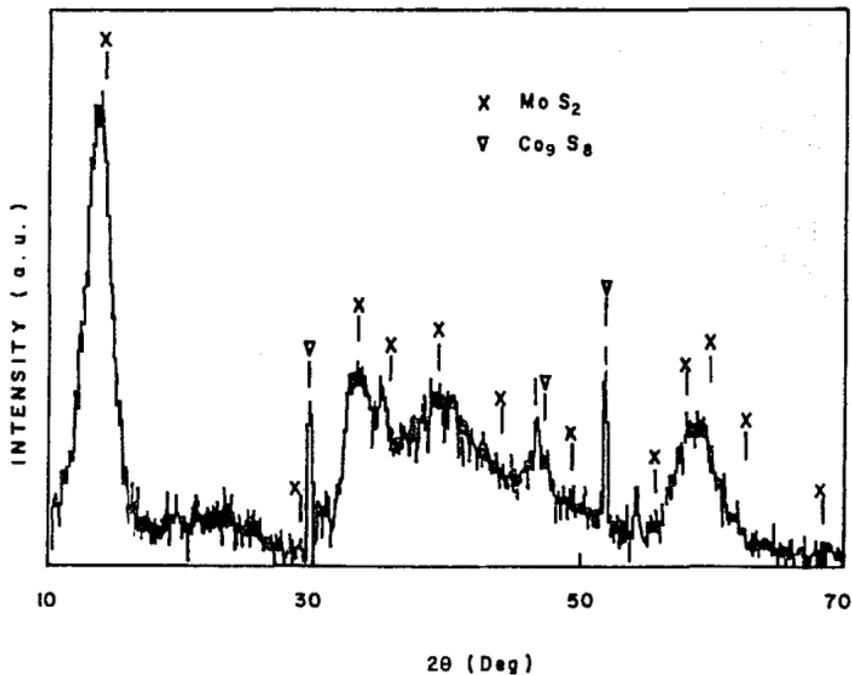


FIG. 5.7 ESPECTRO DE RAYOS X DE UNA "CASCARA"  
 CON COMPOSICION NOMINAL  $r = 0.3$  SULFIDADA  
 A 400°C SE INDICA LA POSICION DE LAS FASES  
 $\text{MoS}_2$  Y  $\text{Co}_9\text{S}_8$

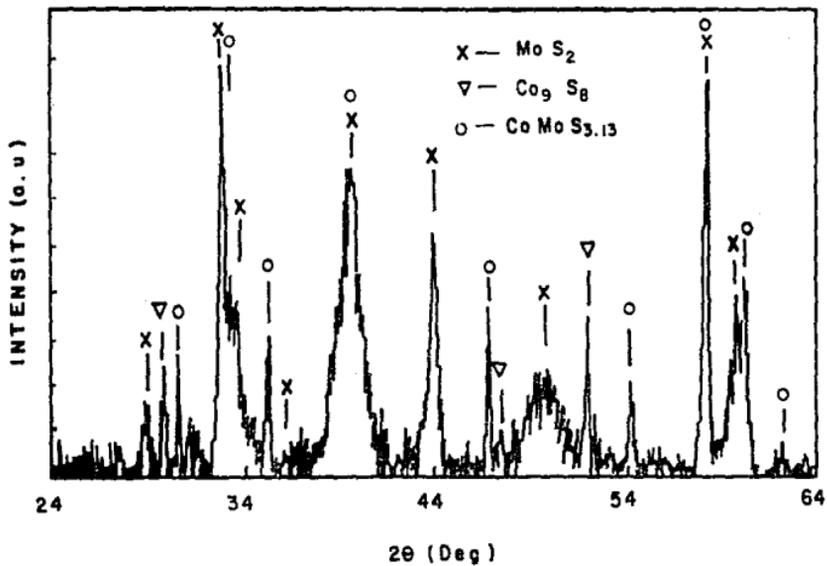


FIG. 5.8 DIFRACTOGRAMA DE LA "CASCARA" CON  
 COMPOSICION NOMINAL  $r = 0.3$ , SULFIDACION A  
 800°C POR 4 HRS.

FIG. 5.9 REGION AMPLIADA DE LA FIG. ANTERIOR, DONDE SE INDICA LA FASE  $\text{Co S}_{1.035}$

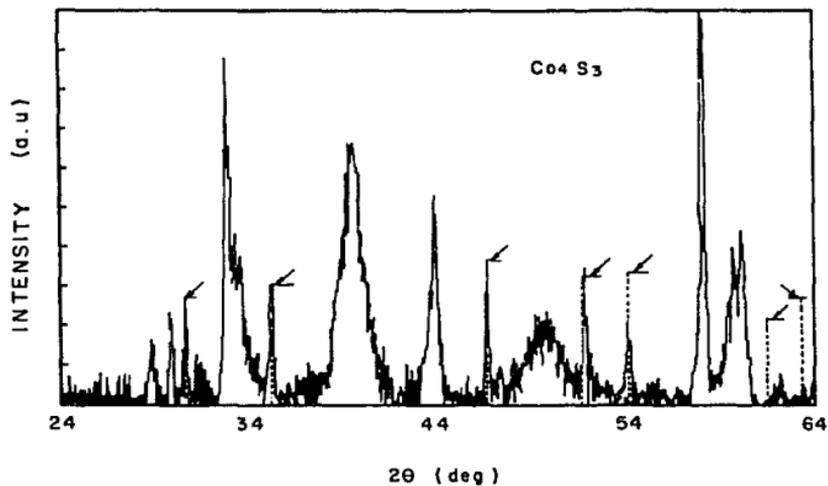
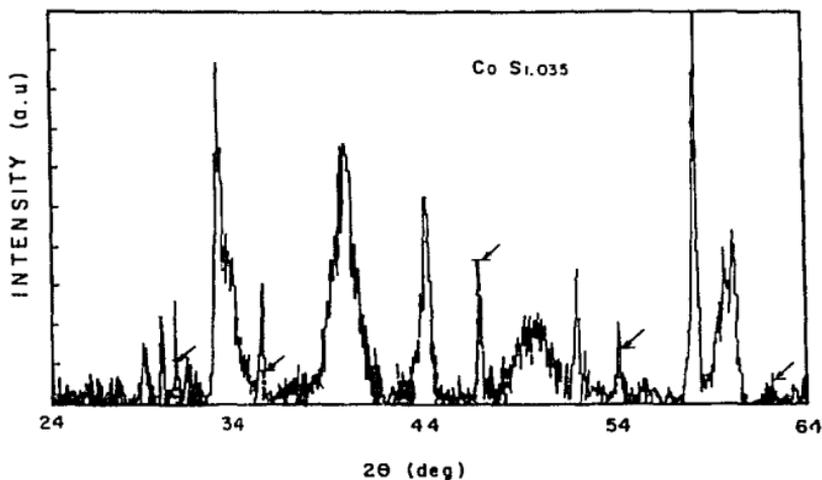


FIG. 5.10 POSICION DE LA FASE  $\text{Co}_4\text{S}_3$  LAS FLECHAS INDICAN LA INTENSIDAD RELATIVA REPORTADA

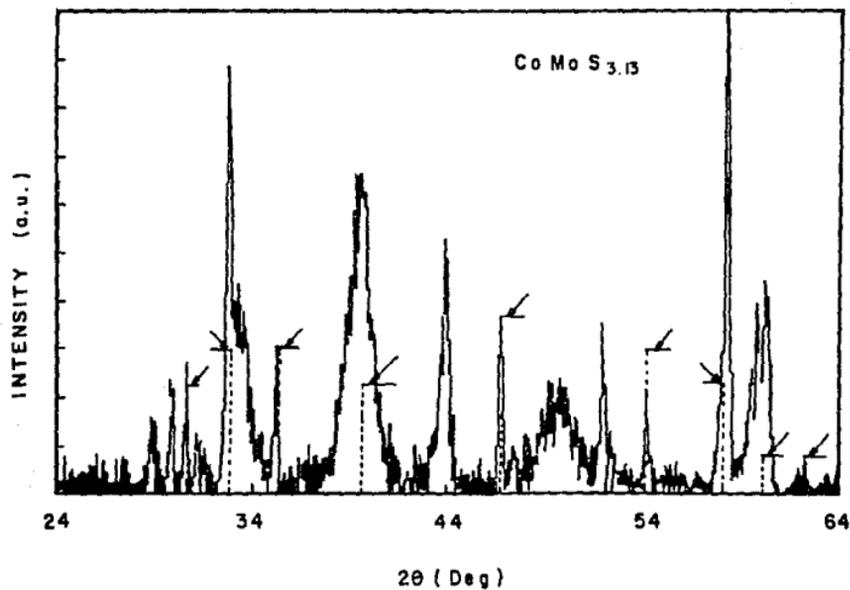


FIG. 5.II REGION AMPLIADA DE LA FIG. 5.8 , DONDE SE INDICA LA FASE  $\text{Co Mo S}_{3.13}$

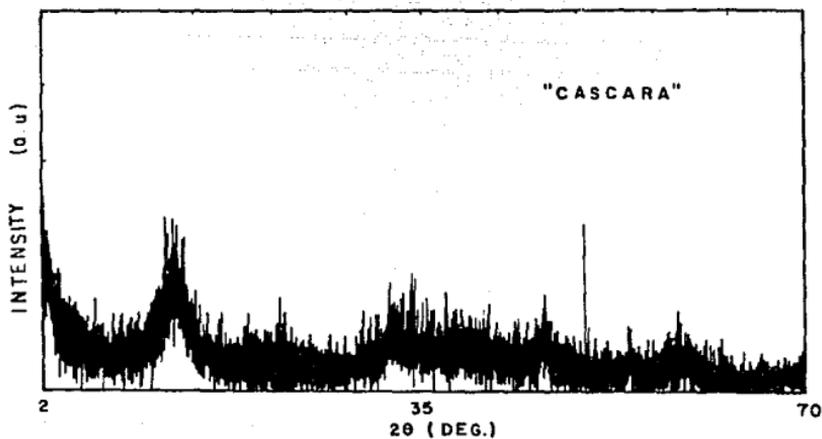


FIG. 5.12 ESPECTRO DE RX DE UNA "CASCARA" CON COMPOSICION NOMINAL  $r = 0.5$

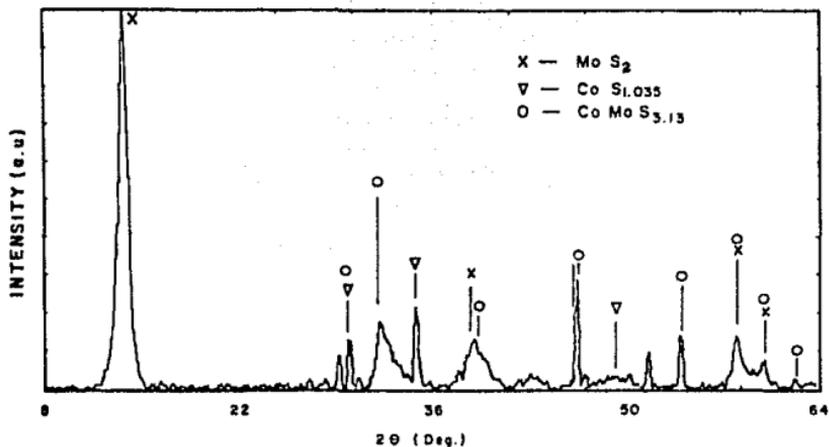


FIG. 5.14 ESPECTRO DE RAYOS-X DE UNA "CASCARA" CON COMPOSICION NOMINAL  $r=0.5$ , SULFIDRADA A 800 °C

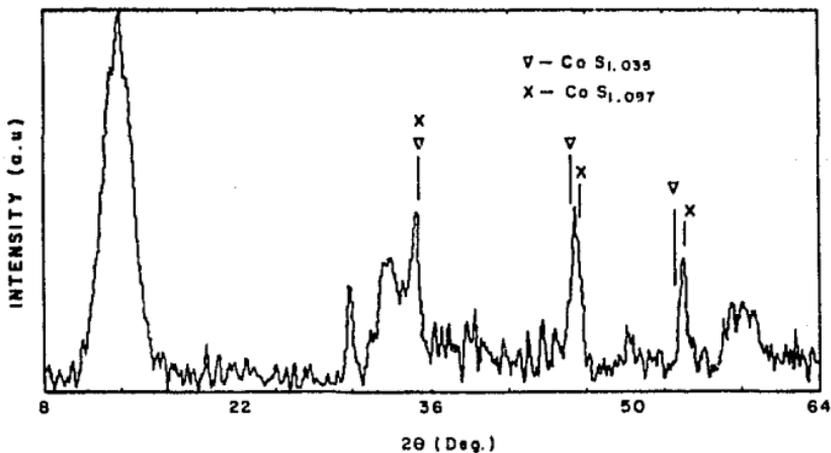


FIG. 5.13 DIFRACTOGRAMA DE UNA "CASCARA" CON COMPOSICION NOMINAL  $r=0.5$  SULFIDRADA A 400 °C

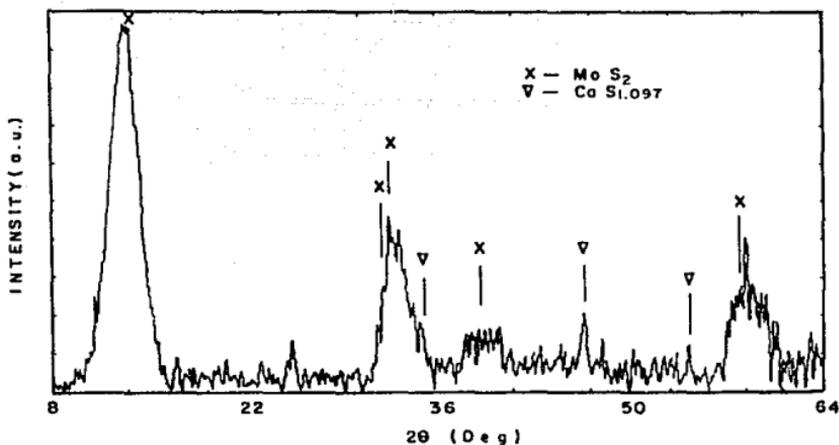


FIG. 5.15 DIFRACTOGRAMA DE UNA "CASCARA" CON COMPOSICION NOMINAL  $r=0.1$ , SULFIDRADA A 400 °C

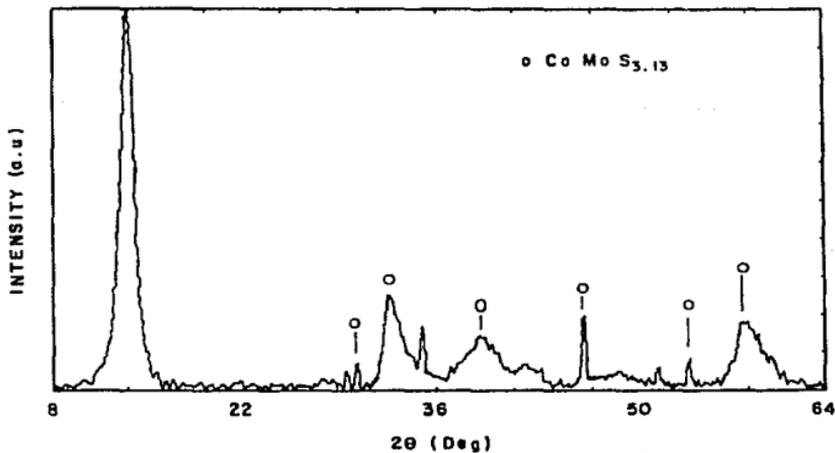


FIG. 5.16 ESPECTRO RAYOS - X DE UNA "CASCARA" CON COMPOSICION NOMINAL  $r=0.1$  SULFIDRADA A 800 °C.

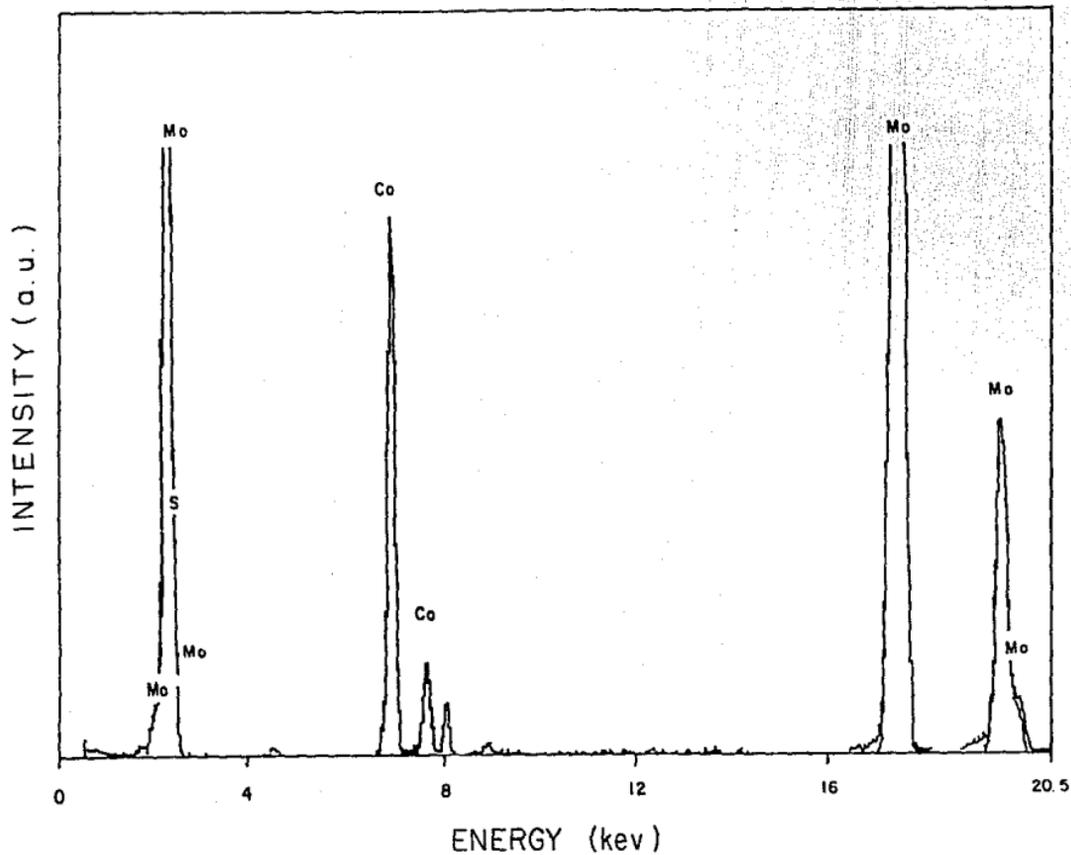


FIG.5.17 ESPECTRO DE EDS DE UNA "CASCARA " CON COMPOSICION NOMINAL  $r = 0.3$



Fig. 5.18 Imagen por Microscopía de Alta Resolución de una cáscara sulfhydrada a  $800^{\circ}\text{C}$ , con composición nominal  $r = 0.3$

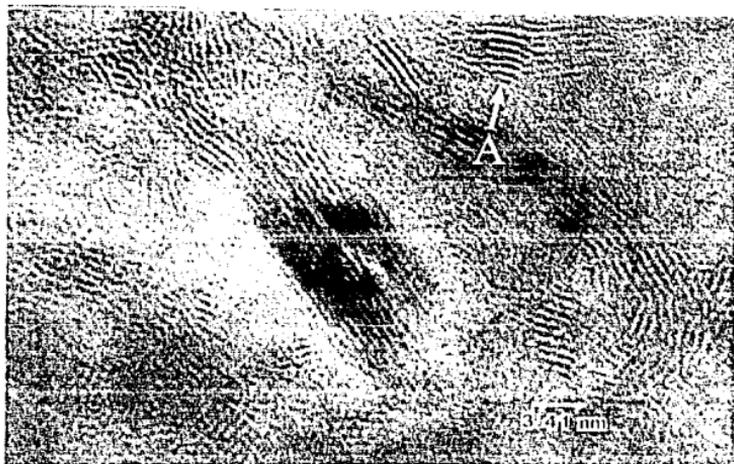


Fig. 5.19 "cáscara" con composición nominal  $r = 0.3$ , sulfhidrada a  $800^{\circ}\text{C}$ , obtenida por HREM

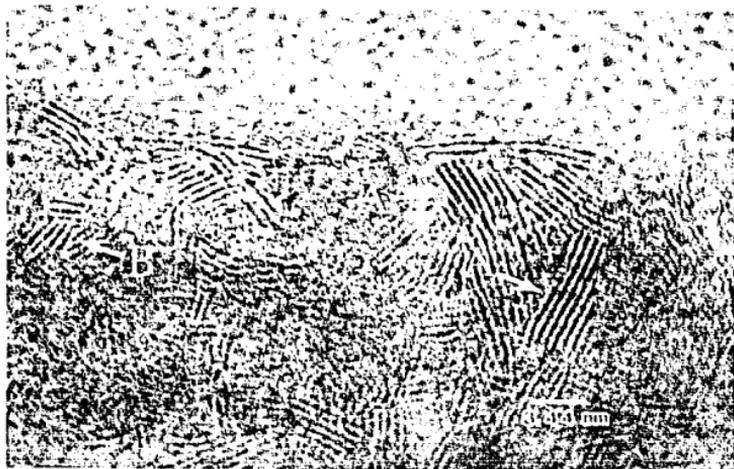


Fig. 5.20 Otra región de la "cáscara" con composición nominal  $r = 0.3$ , sulfhidrada a  $800^{\circ}\text{C}$ , obtenida por HREM

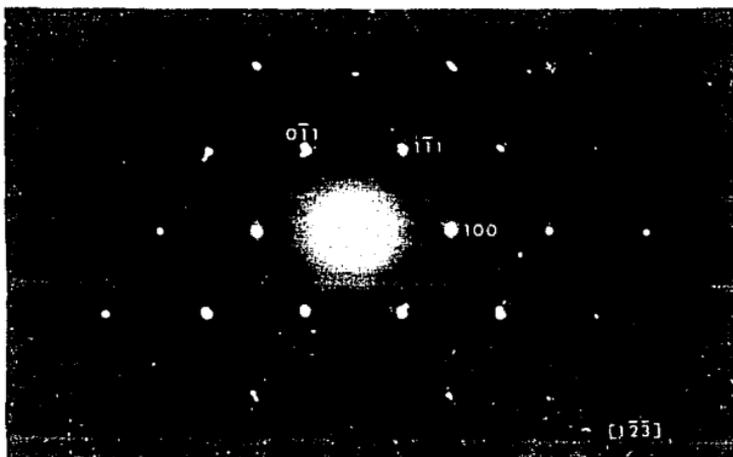


Fig. 5.21 Patrón de Difracción de una "cáscara" con composición nominal  $r = 0.3$ , sulfidada a  $800^{\circ}\text{C}$

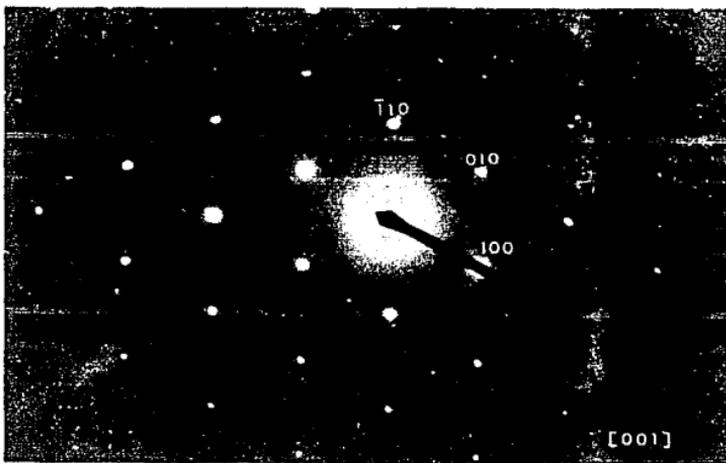


Fig. 5.22 Patrón de Difracción de otra región de la "cáscara", de la figura anterior.

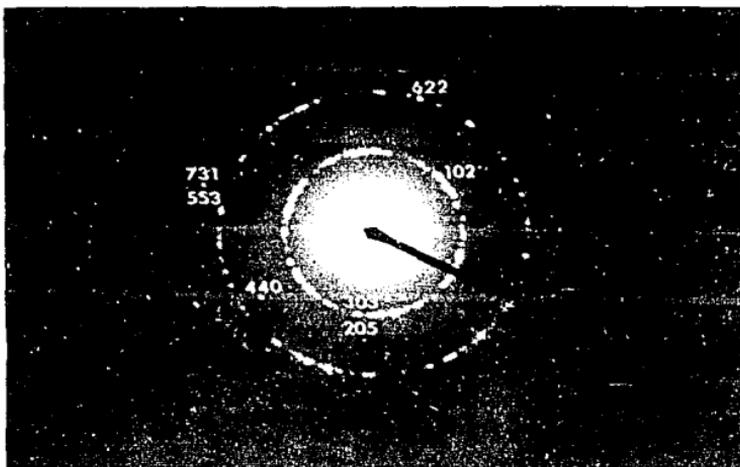


Fig. 5.23 Patrón de Difracción de la "cáscara" con composición nominal  $r = 0.3$ , sulfhidrada a  $800^{\circ}\text{C}$

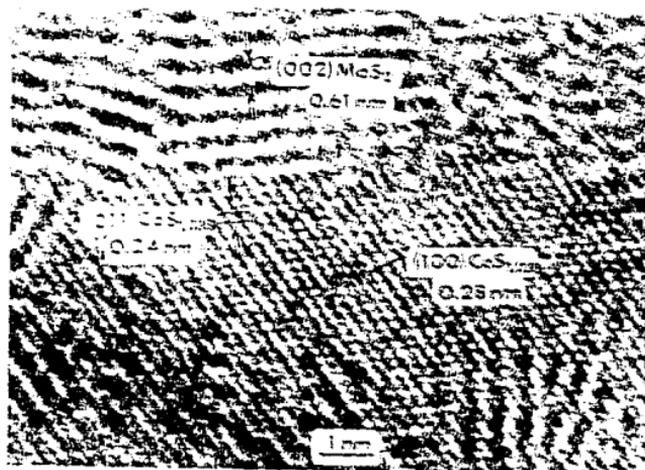


Fig. 5.24 Microfotografía de alta resolución de un catalizador Co-Mo-S preparado por DTI

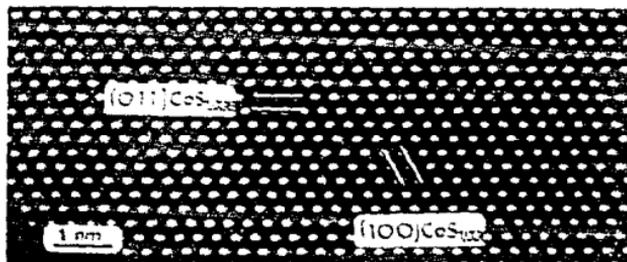
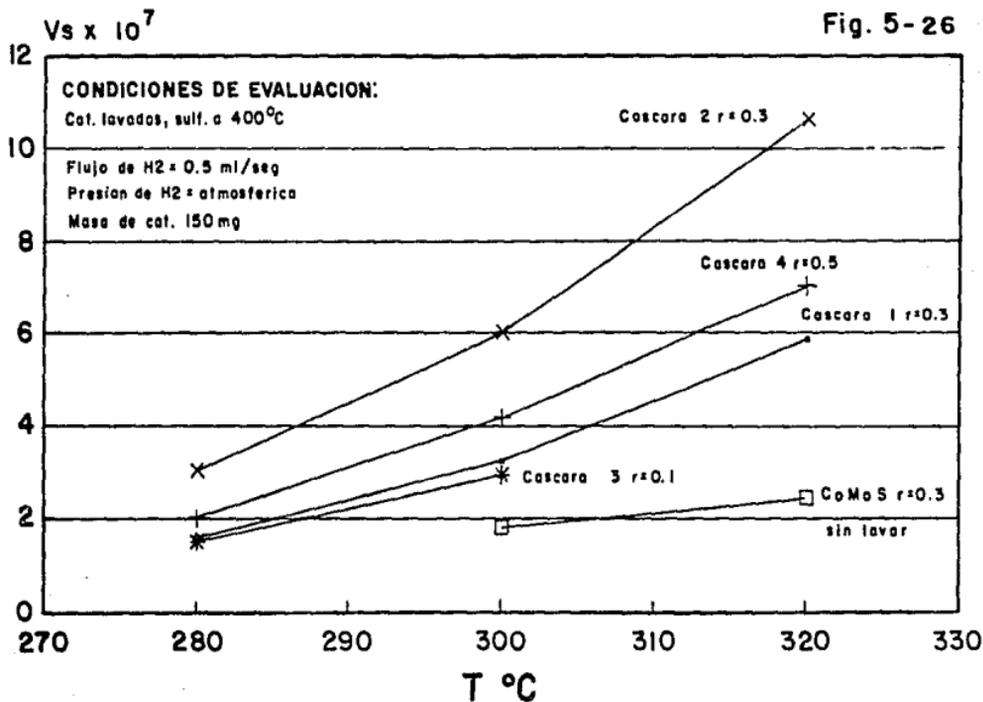
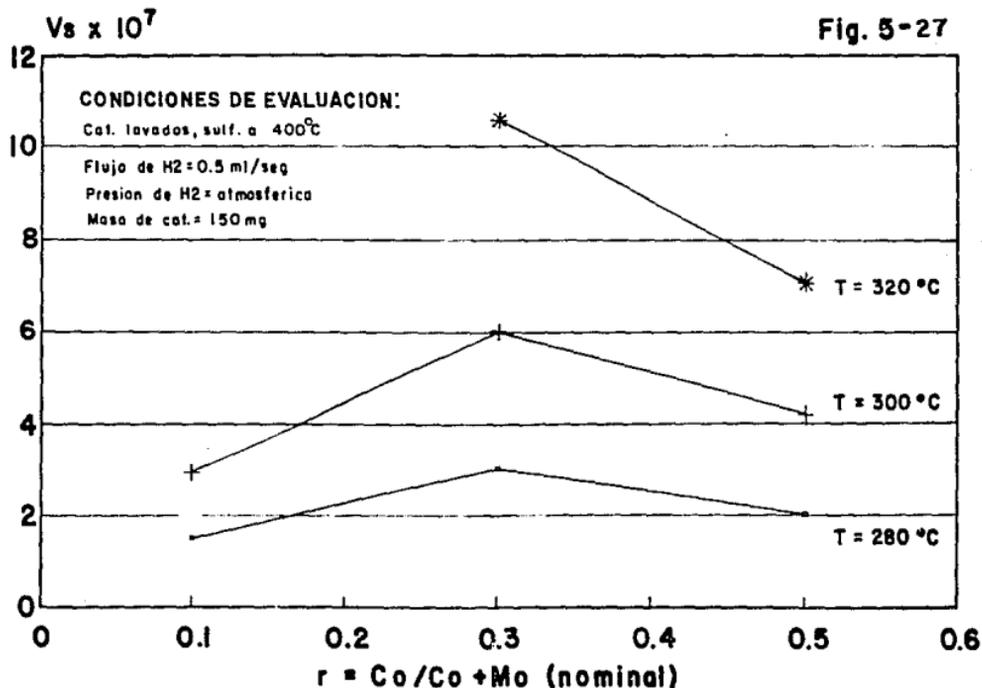


Fig. 5.25 Imagen simulada de CoS<sub>1.035</sub>

# VELOCIDAD DE HDS DE TIOFENO vs TEMPERATURA, CoMoS LAVADOS

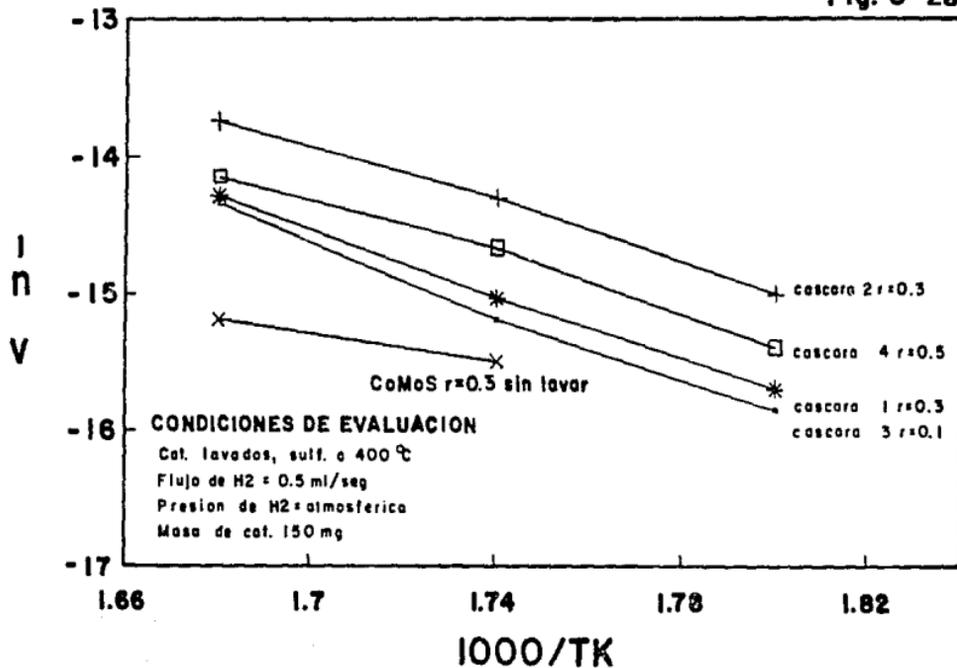


# VELOCIDAD DE HDS DE TIOFENO vs $r = Co / Co + Mo$ para CoMoS LAVADOS



# ENERGIA DE ACTIVACION PARA HDS DE TIOFENO, CoMoS LAVADOS

Fig. 5-28



## CONCLUSIONES

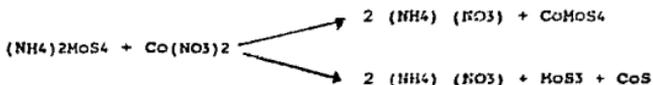
## CONCLUSIONES

Durante la preparación de sulfuros básicos como por el método de Descomposición de Tioales Impregnadas (DTI), una verdadera reacción química toma lugar en la superficie de la tiosal precursora  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ , durante la impregnación con Co.

Este hecho fué puesto en evidencia, mediante el lavado exhaustivo con agua de los cristales de  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  impregnados con Co, obteniéndose un material que llamamos "cáscara", el cual resultó insoluble en agua. Esto nos confirma la formación de compuestos diferentes de las fases originales solubles en agua  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  Y  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$ .

Después de la eliminación de la tiosal  $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$  que no reaccionó, la caracterización por difracción de Rayos X de Polvos (DRX) demostró que los productos de la reacción son en su mayoría amorfos. Sin embargo, pequeñas contribuciones cristalinas también fueron identificadas y visualizadas como resultado de la reacción superficial y de la evolución de la muestra en el aire.

Se propone que reacción superficial que tiene lugar durante la impregnación puede ser representada por el siguiente esquema:



Los productos de reacción serían congruentes con las observaciones por DRX.

Después del procedimiento de sulfhidración a  $400^\circ \text{C}$ , se obtuvieron

muestras pobremente cristalinas identificándose las fases  $\text{MoS}_2$  Y  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . La sulfhidración a  $800^\circ \text{C}$  lleva a un mayor grado de cristalinidad, lo cual permite una mejor identificación de las fases realmente presentes en las muestras sulfhidradas a bajas temperaturas.

Además de las fases  $\text{MoS}_2$  Y  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , un sulfuro mixto fué identificado por difracción de Rayos X de Polvos:  $\text{CoMoS}_3.13$ , y por HREM se identificó el sulfuro  $\text{CoS}_1.035$ . Ambas fases están estequiométricamente cercanas a los productos de la reacción propuesta  $\text{CoMoS}_4$ ,  $\text{CoS}$  y  $\text{MoS}_3$ .

La actividad catalítica en la HDS de Tiofeno a presión atmosférica, de las "cáscaras" preparadas por el método de Descomposición de Tiosales Impregnadas (DTI), es siempre más alta en comparación con los catalizadores no lavados preparados por los métodos HSP y DTI. Puede considerarse, dados los resultados experimentales, que el método de preparación DTI permite obtener una mayor densidad de sitios activos, posiblemente, asociados con la estructura mixta identificada ( $\text{CoMoS}_3.13$ ), cuya formación se favorece por un íntimo contacto entre el Co y el Mo, durante la preparación del catalizador, resultando esto en un incremento de la actividad catalítica en reacciones de HDS de Tiofeno.

Finalmente no podemos descartar que la presencia del sulfuro de Cobalto ( $\text{CoS}_1.035$ ), contribuya como fase promotora de la actividad catalítica de las "cáscaras", quedando aún como interrogante, cuya respuesta requiere futura investigación.