



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN DE MATERIALES
AVANZADOS**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**“REACCIONES DE HDS DEL DBT CON CATALIZADORES DE M/MoS₂ (M=Co,
Ni) PREPARADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA A PARTIR DE TIOSALES DE
TETRAALQUIL AMONIO”**

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:

MARIA ISELA SOSA VAZQUEZ

ASESOR: Dr GABRIEL ALONSO NÚÑEZ

EGRESADO DEL PROGRAMA DE MAESTRIA EN CIENCIA DE MATERIALES CON EL
ACUERDO DE RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ OFICIAL DE ESTUDIOS 964031

Chihuahua, Chih. México, Noviembre 2002.

Dedico este logro alcanzado con los seres que más quiero

Mi Hija Dayane por compartir conmigo este caminar

A Mis Padres Manuel e Isabel por su apoyo incondicional

A Mis Hermanos Marisa, Manuel y Alejandro

Hay Hombres que luchan un día y son buenos

Hay otros que luchan un año y son mejores

Hay quienes luchan muchos años y son muy buenos

Pero hay los que luchan toda la vida: esos son los imprescindibles

AGRADECIMIENTOS

Quiero manifestar mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas que cuya valiosa dedicación y completa colaboración me apoyaron.

Al Dr. Gabriel Alonso Núñez asesor de tesis, por su gran paciencia, dedicación y esmero en la realización de mi proyecto de investigación y objetivo personal, pero principalmente por compartir sus conocimientos, consejos y por esa calidad humana que logré apreciar y admirar a lo largo de este tiempo.

Agradezco el oportuno consejo y sus valiosos comentarios así como su presencia en la mesa de sinodales al Dr. Alfredo Aguilar del CIMAV, Dr. Alejandro López del CIMAV y al M.C. José Guillermo Ramírez del ITCH.

Al Dr. Neri, Dr. Duarte, Dr. Aguilar, Dr. Murillo, Dr. Márquez y al Dr. Martínez catedráticos de las materias que curse, a los cuales agradezco profundamente el haber compartido sus conocimientos tan profesionalmente y ser participes de mi formación académica.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Roberto Martínez por su apoyo académico y sus consejos.

A Silvia Miranda y Miriam Moreno por su apoyo técnico en la realización de los análisis químicos.

A Hilda Esparza, Armando Reyes y Wilber Antunez por su apoyo técnico en Microscopía electrónica de barrido

A Francisco Paraguay por su apoyo técnico en Microscopía electrónica de transmisión y su valiosa amistad.

A Carlos Ornelas por su apoyo técnico en la realización de la determinación del área superficial por el método BET, la utilización de los equipos del laboratorio de catálisis y principalmente por su apoyo moral y su valiosa amistad.

A Daniel Lardizábal y esposa por su apoyo técnico, pero principal por su apoyo incondicional y amistad.

A Luis de la Torre por su apoyo técnico en la determinación de área superficial por el método BET por sus consejos y amistad.

Alejandro Robau por sus sugerencias y apoyo técnico así como su amistad.

A Jair Lugo por su apoyo técnico y su amistad.

A mis compañeros Jaime, Any, Janet, Lorena, Yadira, Brenda y Karla y amigos de laboratorio que siempre me apoyaron y compartieron conmigo sus *conocimientos y experiencias*.

A mis grandes amigos Gregorio y Cristina Vázquez por su apoyo técnico, su amistad incondicional y principalmente por su apoyo moral.

También deseo expresar mi sincero agradecimiento a las siguientes instituciones:

Al Centro de Investigación de Materiales Avanzados por haberme abierto las puertas al conocimiento y a la investigación permitiéndome realizar uno de los objetivos en mi vida, el haber podido llegar al término de este escalón.

Al CONACYT por su apoyo económico y que gracias a la existencia de estos programas de Postgrado es posible la realización personal y el desarrollo de la investigación en México.

Resumen

En el presente trabajo se estudia el efecto de las tiosales de tetraalquil amonio como precursores para la preparación de catalizadores no soportados de MoS_2 , promovidos con cobalto y níquel para prepararlos en la reacción catalítica de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).

Las tiosales sintetizadas son, Tiomolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (TMA), Tiomolibdato de tetrametil amonio $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{MoS}_4$ (TMTMA), Tiomolibdato de tetrapropil amonio $((\text{Pro})_4\text{N})_2\text{MoS}_4$ (TMTPA), Tiomolibdato de tetrabutil amonio $((\text{But})_4\text{N})_2\text{MoS}_4$. El promotor fue incorporado por el método de impregnación usando sulfuro de cobalto y níquel en suspensión. Los catalizadores obtenidos son CoMoS_0 , CoMoS_1 , CoMoS_4 , NiMoS_0 , NiMoS_1 , NiMoS_3 y NiMoS_4 los cuales fueron caracterizados antes y después de la prueba catalítica por análisis químico elemental, difracción de rayos X, área superficial por el método BET, Microscopía electrónica de barrido y Microscopía electrónica de transmisión.

Los resultados obtenidos muestran influencia de la cadena alquílica en la actividad catalítica y el efecto sinérgico entre M-Mo (M=Co,Ni).

Lo cual nos lleva a considerar a los catalizadores CoMoS_4 y NiMoS_4 como los catalizadores mas estables estructuralmente y con mejor actividad catalítica.

Lista de Acrónimos

HDS	Hidrodesulfuración
DBT	Dibenzotiofeno
TMA	Tiomolibdato de amonio
TMTMA	Tiomolibdato de tetrametil amonio
TMTPA	Tiomolibdato de tetrapropil amonio
TMTBA	Tiomolibdato de tetrabutyl amonio
BET	Método de área superficial
SMT	Sulfuros de metales de transición
HDN	Hidrogenitrogenación
HDO	Hidrodeoxigenación
ΔH_f	Calor de formación
DRX	Difracción de rayos X
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión

Contenido

	Página
Objetivo	1
1.- Introducción	2
1.1.- Características de los crudos	4
2.- Generalidades	14
2.1.- Características de un catalizador	14
2.2 Componentes de un catalizador	15
2.2.1 Fase activa	16
2.2.2 Soporte	16
2.2.3 Promotor	16
3 Modelos de catalizadores de hidrotatamiento	17
3.1 Modelo de Monocapa	17
3.2 Modelo de intercalación	18
3.3 Modelo de contacto sinérgico	19
4 Efecto promocional	20
5 Parte Experimental	28
5.1 Preparación del Tiomolibdato de amonio (TMA)	28
5.2 Síntesis del [(Metil) ₄ N] ₂ MoS ₄ (TMTMA)	28
5.3 Síntesis del [(Propil) ₄ N] ₂ MoS ₄ (TMTPA)	29
5.4 Síntesis del [(Butil) ₄ N] ₂ MoS ₄ (TMTBA)	29
5.5 Preparación del catalizador MoS ₂	30
5.6 Preparación del catalizador bimetalico M/ MoS ₂ (M=Co,Ni)	30
5.7 Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno	31
6 Técnicas de Caracterización	34
6.1 Difracción de Rayos X	35
6.2 Microscopía Electrónica de Barrido	35
6.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	36
6.4 Medición de área superficial (Método BET)	37
7 Resultados	39
7.1 Caracterización por análisis elemental	39
7.2 Caracterización de difracción rayos X	41
7.3 Area superficial, distribución de poro e isothermas	46
7.4 Actividad catalítica	55

7.5 Caracterización por micrografía electrónica de barrido	58
7.6 Caracterización por Microscopía electrónica de transmisión	63
8 Discusión de resultados	66
9 Conclusiones	68
10 Bibliografía	69

Indice de Figuras

Figura		Página
1	Características de un catalizador heterogéneo	15
2	Modelo de la monocapa propuesto por Schuit y Gates	17
3	Modelo de intercalación y pseudo intercalación	18
4	Modelo del contacto sinérgico en la fase activa de un Catalizador CoMo	19
5	Calores de formación de SMT vs actividad del HDS	22
6	Actividad del HDS de los metales de transición vs calores de formación	24
7	Posición del Co en el plano borde del MoS ₂	26
8	Modelo general de caracterización de catalizadores	34
9	Patrón de difracción de rayos X antes de reacción de los catalizadores Co/MoS _{2+x} a partir de los precursores correspondientes	41
10	Patrón de difracción de rayos X después de reacción de los catalizadores Co/MoS _{2+x} a partir de los precursores correspondientes	42
11	Patrón de difracción de rayos X antes de reacción de los catalizadores Ni/MoS _{2+x} a partir de los precursores correspondientes	43
12	Patrón de difracción de rayos X después de reacción de los catalizadores Ni/MoS _{2+x} a partir de los precursores correspondientes	44
13	Area superficial de los catalizadores Co/MoS _{2+x} antes y después de reacción	46
14	Distribución de tamaño de poro de los catalizadores CoMoS ₀ , CoMoS ₁ y CoMoS ₄ con promotor de cobalto a) antes de reacción b) después de reacción	48
15	Isotermas de los catalizadores CoMoS ₀ , CoMoS ₁ y CoMoS ₄ con promotor de cobalto a) antes de reacción b) después de reacción	49
16	Area superficial de los catalizadores Ni/MoS _{2+x} antes y después de reacción	50
17	Distribución de tamaño de poro de los catalizadores NiMoS ₀ , NiMoS ₁ , NiMoS ₃ y NiMoS ₄ con promotor de cobalto a) antes de reacción b) después de reacción	52
18	Isotermas de los catalizadores NiMoS ₀ , NiMoS ₁ , NiMoS ₃ y NiMoS ₄ con promotor de cobalto a) antes de reacción b) después de reacción	53
19	Micrografías de barrido de los catalizadores Co/MoS _{2+x} a baja (a,c,e) y alta (b,d,f) amplificación	60

20	Micrograffas de barrido de los catalizadores Ni/MoS _{2+x} a baja (a,c,e,g) y alta (b,d,f,h) amplificación	62
21	Micrografía de los catalizadores Co/MoS _{2+x} por microscopia electrónica de transmisión	64
22	Micrografía de los catalizadores Ni/MoS _{2+x} por microscopia electrónica de transmisión	65

Indice de Tablas

Tabla		Página
1	Clasificación del Petróleo	3
2	Especificación de productos contaminantes y tendencias	4
3	Propiedades típicas de varios crudos	5
4	Propiedades de varias fracciones que se obtienen en refinerías de corrida continua	7
5	Compuestos con azufre típicos	9
6	Efecto de sinergia	13
7	Promedio de los calores de formación de pares de metales de transición	25
8	Relación S/Mo y M/Mo+M (M=Co,Ni) de los catalizadores M/MoS ₂	39
9	Actividad catalítica de los catalizadores Co/MoS _{2+x}	55
10	Actividad catalítica de los catalizadores Ni/MoS _{2+x}	56

Gráficos

1	Conversión del DBT vs Tiempo (a Catalizadores Co/MoS _{2+x} (b Catalizadores Ni/MoS _{2+x} .	57
---	--	----

“REACCIONES DE HDS DEL DBT CON CATALIZADORES DE M/MoS₂ (M=Co, NI) PREPARADOS EN SOLUCION ACUOSA A PARTIR DE TIOSALES DE TETRAALQUIL AMONIO”

OBJETIVO:

Preparar catalizadores de MoS₂ no soportados a partir de tiosales de molibdeno (R₄N)₂MoS₄ en condiciones hidrotérmicas y promovidos con Co y Ni. Evaluar la actividad de los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

1.- INTRODUCCIÓN

El petróleo se conoce desde tiempos remotos por la humanidad, desde el siglo XVIII, los derivados principales del petróleo (gas LP, gasolina, turbosinas, diesel y combustóleo), se han utilizado como una fuente de vida, estos han sido principalmente usados para generar electricidad y combustible; pero además se han utilizado en la industria petroquímica los derivados del petróleo para la producción de plásticos, fibras sintéticas, detergentes, medicinas, conservadores de alimentos y agroquímicos.

A través del tiempo ha surgido la necesidad de clasificar al petróleo [1], una de las formas es la clasificación tecnológica la cual se subdivide en clases de acuerdo al contenido de azufre en el petróleo, en la gasolina y en los combustibles para motores a chorro y diesel; en tipos, según el rendimiento de fracciones hasta 350°C; en grupos, de acuerdo con el contenido potencial de aceites de base, en subgrupos, por el índice de viscosidad de aceites de base y en categorías basándose en el contenido de parafina en el petróleo, en la tabla 1 se presenta la clasificación tecnológica del petróleo [1].

TABLA 1.- Clasificación del petróleo [1].

Clasificación Tecnológica del petróleo													
Clase	Contenido de azufre % (en masa)				Tipo	Rendimiento de fracciones hasta 350°C, % (en masa)	Grupo	Contenido potencial de aceites básicos, % (en masa)		Subgrupo	Índice de viscosidad de aceites de base	Categoría	Contenido de alcanos en el petróleo % (en masa)
	en el petróleo	en la gasolina (c.h.p.eb. 200° C)	en el combustible para motores chorro (120-240°C)	en el combustible para motores diesel (240-350°C)				Calculado para el petróleo	Calculado para el mazut (>350°C)				
I	< 0.50	< 0.15	<0.1	< 0.2	T1	> 45	M1	>25	> 45	H1	> 85	II1	<1.50
II	0.51-2.0	< 0.15	<0.25	< 1.0	T2	30 - 44.9	M2	15 - 25	> 45	H2	40 - 85	II2	1.51 - 6.0
							M3	15 - 25	30 - 45				
III	>2.0	> 0.15	>0.25	> 1.0	T3	< 30	M4	< 15	< 30			II3	> 6.0

* Componente con bajo punto de ebulición.

Uno de los principales enfoques de la ciencia en las últimas décadas es la eliminación de los elementos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados en el petróleo, considerados como principales contaminantes al medio ambiente, por ello se han estudiado los procesos de hidrotatamiento para la remoción de estos metales.

Las tendencias mundiales se ven dirigidas a la disminución de los contenidos de los principales metales contaminantes. En la tabla 2 se presenta la tendencia de la disminución del azufre para cada uno de los principales productos del petróleo [2].

Tabla 2.- Expectativas del contenido de azufre en los principales derivados del petróleo [2].

	Especificaciones actuales (<1993)					Expectativas a futuro (1993 - 2000)			
	Europa	Suecia	Japon	Estados Unidos	California	Europa	Japon	Estados Unidos	California
Gasolina									
Max. S (%wt)	0.05 - 0.1	0.1		0.1		0.01		0.04	0.003
Diesel									
Max. S (%wt)	0.2-0.3	0.001-0.2	0.2	0.3-0.5	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Combustibles pesados									
Max. S (%wt)	3.5					0.25-1	1	1	1

1.1.- Características de los crudos

Uno de los aspectos difíciles del hidrotreamiento es la complejidad de la alimentación y la falta de un conocimiento minucioso acerca de la naturaleza de los compuestos presentes. Sin embargo, las estructuras que contienen los heteroátomos se distribuyen en su totalidad en el rango superior del punto de ebullición en las fracciones de destilación del crudo, pero generalmente incrementan en las fracciones de puntos de ebullición más altos y en los residuos no volátiles, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3.- Propiedades típicas de varios crudos [2].

	Arabia ligero	Arabia pesado	Atakka (Indonesia)	Boscan	Aceite blando	Tar sand	Carbon líquido (SRC-II)
Gravedad específica (g cm ⁻¹)	0.86	0.89	0.81	0.998			
Sulfuro (%wt)	1.8	2.9	0.07	5.2	0.7	5	0.3
Nitrogeno (%wt)	0.1	0.2	< 0.1	0.7	1.6	0.5	0.9
Oxígeno (%wt)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	1.5	0.5	3.8
V (ppm)	18	50	< 1	1200		150	
Ni (ppm)	4	16	< 1	150		75	
Conradson	3	7		15		20	
Carbon (%wt)							
wt% destilado a 360°C	54	47	91	20			
H/C		1.5			1.6	1.4	1.3

El azufre es de los heteroátomos más abundantes como impurezas en el petróleo crudo. El contenido de azufre puede ser tan bajo como 0.1 % en peso en los casos de los crudos de África del Norte e Indonesia y se incrementa de 2-5 % en peso en el caso de los crudos como son Arabia Saudita y Venezuela. En los de baja ebullición en la fracción del nafta, el sulfuro esta mayormente presente en forma de tioles (mercaptanos), sulfuros, disulfuros o tiofenos. Para los querosenos y los aceites de gas en la fracción destilada intermedia, se encuentran los compuestos que contienen anillos bencénicos como la estructura del dibenzotiofeno [2].

El contenido de nitrógeno en el petróleo crudo esta alrededor del 0.1 % pero puede ser tan alto como el 1%. Generalmente las concentraciones de nitrógeno en las fracciones son más pesadas cuando contienen sulfuros y en las fracciones de craqueo. Típicamente se encuentran presentes los compuestos de nitrógeno contenidos en los núcleos de piridina.

El oxígeno que se encuentra en el petróleo crudo usualmente es bajo, típicamente alrededor de 0.1 % en peso. En contraste con el petróleo crudo, los combustibles de aceites blandos, el alquitrán de arena y los derivados del carbón líquidos pueden contener concentraciones relativamente altas en moléculas de oxígeno, que pueden encontrarse en éteres, furanos, ácidos carboxílicos y fenoles.

La concentración de parafinas disminuyen en las fracciones de alto punto de ebullición cuando predomina el contenido de aromáticos, estos comúnmente tienen pequeñas cadenas de álcalis que influyen significativamente en su reactividad. Los crudos pesados y residuos tienen menor relación H/C en la destilación deseada de los productos, en la tabla 4 podemos observar las propiedades de varias fracciones que se obtienen comúnmente en las refinerías.

Tabla 4.- Propiedades de varias fracciones que se obtienen en refinerías de corrida continúa [2].

	Nafta	Keroseno	Aceite de gas	Atm. Residuo	Vacio de aceite de gas	Vacio residuos
Punto de ebullición rango (°C)	40 -180	180 - 230	230 -360	343 +	343 -500/550	500 +
% de aceite crudo	20	10	20	50	30	20
Composición	50% alcanos 40% naftenos 10% aromáticos	20% alcanos 60% naftenos 20% aromáticos	10% alcanos 60% naftenos 30% aromáticos	30% alcanos y naftenos 65 % aromáticos 5% asfaltenos	40% alcanos y naftenos 60% aromáticos av. mv 400	15% asfaltenos
S (%)	0.01 - 0.05	0.1 - 0.3	0.5 - 1.5	2.5 - 5	1.5 - 3	3.0 - 6.0
N (%)	0.001	0.01	0.01 - 0.05	0.2 - 0.5	0.05 - 0.3	0.3 - 0.6
V (%)				20 - 1000		50 - 1500
NI (%)				5 - 200		10 - 400
H/C	2.0 - 2.2	1.9 - 2.0	1.8 - 1.9	1.6	1.7	1.4
Principales determinaciones	Mejoramiento de aleras (HDS)	Mejoramiento del punto de humo (reduccion aromática)	Mejoramiento de cetonas (reducción de aromáticos)	Reducción de S en combustibles pesados	Pretratamientos de FCC (HDN, HDS, PNA reducción)	Pretratamientos de procesos de conv. (HDS, HDN, HDM)
de hidrotratamientos	Pretratamiento de reformacion de catalizadores (HDS, HDN)	Reducción de S en Jet fuel	Reducción de S en diesel	Reducción de asfaltenos	Conversion (HCR, MHCR)	
	Pretratamiento de reformación en vapor (HDS)			Reducción de metales		

Las fracciones de los aceites crudos después de la destilación son removidos a residuos atmosféricos, en grandes o pequeñas cantidades de material como residuos dependiendo del tipo de proceso de destilación [1,2].

Estas fracciones pesadas contienen impurezas de S, N, V que se encuentran presentes en el crudo, jugando un papel muy importante ya que determinan la calidad y precio del mismo.

Se sabe que las reservas petroleras mundiales contienen en su mayor parte grandes cantidades de azufre, lo cual lleva a que tanto sus procesos de refinación como la obtención de sus derivados ocasionen costos adicionales.


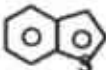
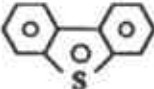
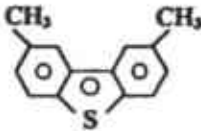
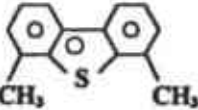
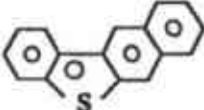
Las gasolinas que contienen azufre que van desde 0.033 a 0.15% en masa, disminuye la potencia del motor en 10.5 % y aumenta el consumo de la gasolina hasta en un 12%, análogamente esto se observa al utilizar combustible sulfurosos para motores diesel, siendo además muy nocivos para el medio ambiente.

Los óxidos de azufre que se desprenden durante la combustión ocasionan grave daño perjudicial en las plantas y son nocivos en el organismo humano. Por lo tanto muchos países desarrollan con gran rapidez métodos de purificación para los derivados del petróleo y la eliminación de los compuestos sulfurosos.

Los compuestos sulfurosos del petróleo se distribuyen irregularmente por las fracciones, al aumentar la temperatura de destilación incrementan el contenido de compuestos sulfurosos. El azufre se concentra en los residuos pesados del petróleo y específicamente en la parte asfalto-resinosa.

En la tabla 5 se presentan los compuestos típicos que contienen azufre en los crudos pesados.

Tabla 5.- Compuestos típicos que contienen azufre [].

Compuesto	Estructura	Velocidad relativa de Hidrodesulfuración*
Tiofeno		23
Benzotiofeno		13
Dibenzotiofeno		1.0
2,8-Dimetildibenzotiofeno		1.0
4,6-Dimetildibenzotiofeno		0.1
Benzonaftotiofeno		3.0

Con todo esto, se ha llegado a la necesidad de desarrollar catalizadores para hidrotratamientos, tales como hidrodeshulfuración (HDS), hidrogenación (HDN) e hidrodeoxigenación (HDO). Los investigadores Weisser y Landa [3], Furimsk [4], Grange [5] han encontrado que los sulfuros de los metales de transición son especialmente útiles como catalizadores de hidrotatamiento en hidrodeshulfuración.

Industrialmente, los sulfuros de los metales de transición (SMT), particularmente los de molibdeno y tungsteno se preparan en base a pequeños cristallitos dispersos sobre un soporte de área grande para dar propiedades mecánicas de estabilidad y dispersión (generalmente alúmina de 300 a 500 m²/g), se ha señalado que la alúmina no contribuye a incrementar las propiedades catalíticas del sistema, Voorthoeve y Stuiver [6] por tal razón, estos sistemas pueden ser estudiados sin soporte, también se usan promotores de Co y Ni para mejorar las propiedades químicas de los catalizadores de MoS₂ y WS₂ en procesos de HDS.

Estos catalizadores tienen como objetivo el obtener combustibles con menor cantidad de azufre, esto lo hacen, removiendo el azufre de los compuestos organoazufrados del petróleo a través de reacciones con hidrógeno, generando como productos ácido sulfhídrico e hidrocarburos. En estudios recientes (Bohringer y Schulz [7], Daage *et al* [8,9], Alonso *et al* [10]), para las reacciones de HDS con catalizadores de MoS₂ y WS₂ han utilizado como molécula modelo al

dibenzotiofeno (DBT), siendo éste, uno de los compuestos organoazufrados que contiene el petróleo y es uno de los más difíciles de desulfurar.

Recientemente, los investigadores como: R. Chianeli [11, 12], S. Fuentes [13] y G. Alonso [14] y otros muchos más se han dado a la tarea de investigar esta línea de la cual se han obtenido buenos resultados [11]. Partiendo del hecho de los estudios realizados sobre el sulfuro de molibdeno y metales de transición binarios, estudiados por Chianelli y Pecoraro [12] y los fundamentos de Sabatier. [11].

Los SMT son catalizadores únicos para los procesos de hidroprocesamiento. Estos SMT pertenecientes al grupo VIII de la tabla periódica de los metales de transición presentan actividad intrínseca alta para la hidrodesulfuración de los sulfuros orgánicos. El sulfuro de Molibdeno promovido por cobalto o níquel, presentan la actividad catalítica más alta en una relación molar $Co/[Co + Mo] = 0.3$ para el cobalto y para el níquel de $Ni/(Ni + Mo) = 0.5$, estos metales son muy poco activos catalíticamente por si solos, o no lo son, dependiendo del origen de la sal o bien los componentes de la fase activa del catalizador, pero la sinergia que existe al adicionarlo a un agente activo como el MoS_2 aumenta significativamente su actividad [2],

El efecto de la sinergia se explica más adelante en el punto 3.3, la actividad de la hidrosulfuración a cobrado gran relevancia principalmente en las combinaciones de los catalizadores como: Co-Mo- S_x , Ni-Mo- S_x , Co-W- S_x , Ni-W- S_x , esta mezcla de catalizadores nos generan mejores actividades que utilizando

los componentes individualmente. Estos efectos son observados en sistemas soportados y no soportados, considerando que son independientes de su método de preparación y el procedimiento usado para la evaluación de su actividad [15],

En otras investigaciones han intentado descubrir sinergismo en la actividad de la deshidrosulfuración con otras mezclas de sulfuros utilizando variantes en las combinaciones de metales de transición, a continuación se muestra en la tabla 6 una lista con los efectos de sinergia en la actividad de la hidrosulfuración [2].

Tabla 6.- Efecto de sinergia [15]

Efecto de la sinergia en la actividad de la hidrodesulfuración de mezclas de sulfuros metal-transición.				
Tipo de catalizadores sulfurados	Reactante	Efecto de Sinergismo		
		ninguno	positivo	negativo
Soportado en Al ₂ O ₃	Tiofeno	Pt-Mo	Co-Mo	Cu-Mo
		Pd-Mo	Ni-Mo	Ag-Mo
		Ru-Mo		Fe-Mo
		Cr-Mo		Pb-Mo
		V-Mo		Sn-Mo
		W-Mo		
		Zn-Mo		
		Al-Mo		
		Ti-Mo		
		Bi-Mo		
No soportado	Dibenzotiofeno	Cr-Mo	Co-Mo	Cu-Mo
		Mn-Mo	Ni-Mo	
		V-Mo Zn-Mo	Fe-Mo	
No soportado	Tiofeno		Co-Nb	
	Soportado	Tiofeno	Ni-V Co-Nb	Co-Mo Ni-Mo Ru-Mo
Soportado en Al ₂ O ₃	Tiofeno		Zn-Mo	
			Mn-Mo Co-Mo Ni-Mo	
Fase Chevrel	Tiofeno		Ho-Mo Pb-Mo In-Mo	
Soportado en Al ₂ O ₃	Dibenzotiofeno	Pt-Ir		
		Pt-Ru		
No soportado	Tiofeno		Fe-Mo Co-Mo Ni-Mo	
Soportado en carbon o Al ₂ O ₃	Varios	Fe-Mo	Fe-Mo	Fe-Mo
Soportado en silica	Tiofeno		Ni-Nb	
Soportado en silica	Benzotiofeno	Ni-Nb	Ni-Mo	
		Ni-V	Ni-W	
		Ni-Mn		
		Ni-Cr		
Soportado en Al ₂ O ₃	Alimentación real	Cr-Mo	Co-Mo	Cu-Mo
		Mn-Mo	Ni-Mo	
		V-Mo		
		Fe-Mo		
		Zn-Mo		

2 Generalidades

Un catalizador es una sustancia sólida, líquida o gaseosa, orgánica o inorgánica que ayuda a transformar las sustancias sin transformarse ella misma.

Se sabe que dentro de la división de los catalizadores se cuentan con catalizadores de tipo homogéneo, de enzimas y heterogéneo. Para este trabajo se *prepararon catalizadores heterogéneos*,

Sabemos que los catalizadores heterogéneos existen en diferentes fases, una característica principal es ser catalizadores sólidos con reactantes gaseosos o líquidos.

El fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la *superficie del sólido que se ha elegido como catalizador*, estas propiedades superficiales son un reflejo de la química del sólido [16].

2.1 Características de un catalizador

Un catalizador debe cumplir con ciertas características para que su finalidad a la cual fue diseñada cumpla con dichas expectativas, estas características importantes las describimos en la figura 1 [17].

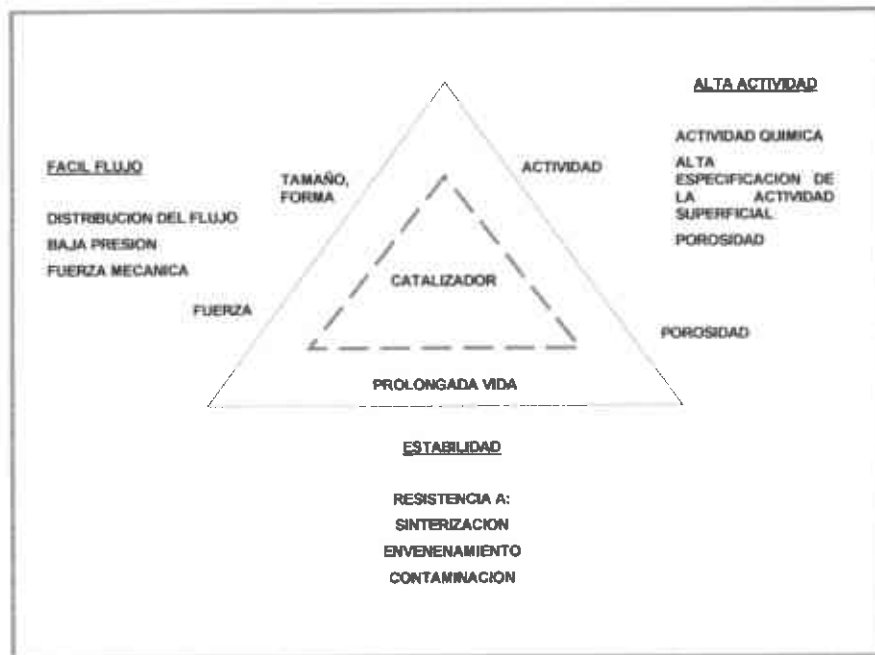


Figura 1.- Características de un catalizador heterogéneo [17].

La alta actividad y selectividad están dirigidas por la correcta selección de los componentes químicos, usando métodos apropiados para que el área superficial y la forma del "pellet" aseguren un buen acceso a los sitios activos. Cuando se lleva a cabo la actividad por si sola no es suficiente, requiere un balance con los demás componentes que conformar al catalizador como son la porosidad, forma, tamaño y estabilidad [17].

2.2 Componentes de un catalizador

El catalizador debe de contar a su vez con 3 tipos de componentes distinguibles los cuales son: fase activa, soporte y promotor.

2.2.1 Fase activa

La fase activa es la responsable principal de la actividad catalítica, puede presentarse una sola fase química o un conjunto de ellas y se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en condiciones establecidas, sin embargo por si sola tiene un costo muy elevado, como es en el caso de los metales nobles (platino, paladio, radio, etc.) o muy sensible a la temperatura como es el caso del sulfuro de molibdeno o sulfuro de cobalto, esto nos lleva a adicionar un soporte para dispersar, estabilizar y proporcionar propiedades mecánicas [16].

2.2.2 Soporte

Los soportes generalmente son porosos, estos presentan altas áreas superficiales es decir $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$. Las formas físicas de los soportes las podemos encontrar en forma de esferas, palitos, anillos, mallas, hojuelas y hasta de forma de panal (monolitos), los soportes pueden ser amorfos o cristalinos [16].

2.2.3 Promotor

El promotor es una sustancia que se incorpora a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, esto es con la finalidad de mejorar las características del catalizador en las funciones de la actividad, selectividad o estabilidad. Los promotores los podemos encontrar en dos tipos: texturales que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa y las electrónicas que aumentan la actividad de los catalizadores [16].

3 Modelos de catalizadores de hidrotatamiento

3.1 Modelo de Monocapa

Uno de los modelos mas antiguos que se han propuesto fue el de Schuit y colaboradores [18,19], ellos asumen que el Molibdeno se encuentra enlazado a la superficie de la alúmina formando una monocapa, en los catalizadores calcinados.

La interacción del molibdeno con la alúmina produce puentes de oxígeno resultado de la reacción con la superficie de los grupos OH. Al incorporar el ion Mo^{+6} se propuso que el oxígeno sea sustituido por "camping layer" encima de la monocapa. Se asume que el cobalto presente forma un tetraedro en la superficie de la alúmina, remplazando a los iones Al^{+3} .

Sin embargo los iones sulfuro remplazan a los iones O^{2-} . La presencia del hidrógeno causa la remoción de los iones azufre causando una reducción en los iones molibdeno (Mo^{+3}), esto hace suponer que pueden ser catalíticamente activos los sitios para el HDS, como se muestra en la figura 2 [2,17].

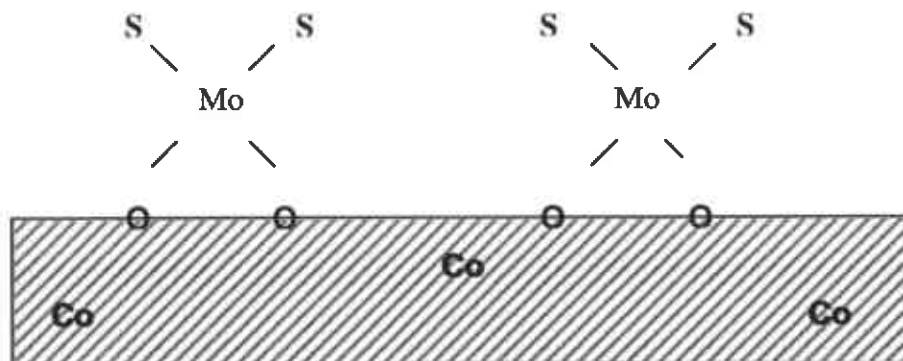


Figura 2.- Modelo de la monocapa [2].

El modelo de la monocapa fue modificado por Massot [20]. La localización del cobalto no fue incluida, pero Mitchell y Trifiro [21] propusieron que el cobalto pudiera estar presente en la superficie de las capas [2,17].

3.2 Modelo de intercalación

Este modelo fue desarrollado por Voorhoeve y Stuiver [6,22]. Ellos proponen una configuración semejante a la monocapa pero formando placas de MoS_2 con estructura hexagonal donde el átomo de Mo se encuentra como sandwich entre los dos átomos de azufre en el empaquetamiento.

Los iones Co(Ni) suponen que se encuentran en parte media de las placas. Forrogher y Cosse [23,24] precisan que la intercalación del Co y Ni en un cristal ideal de MoS_2 no son energéticamente posibles, modificando el modelo, asumieron que puede estar en los bordes de la superficie del enrejado del MoS_2 , al cual llamaron pseudo intercalación. En la figura 3 se muestra el modelo de intercalación y pseudo intercalación [2,17].

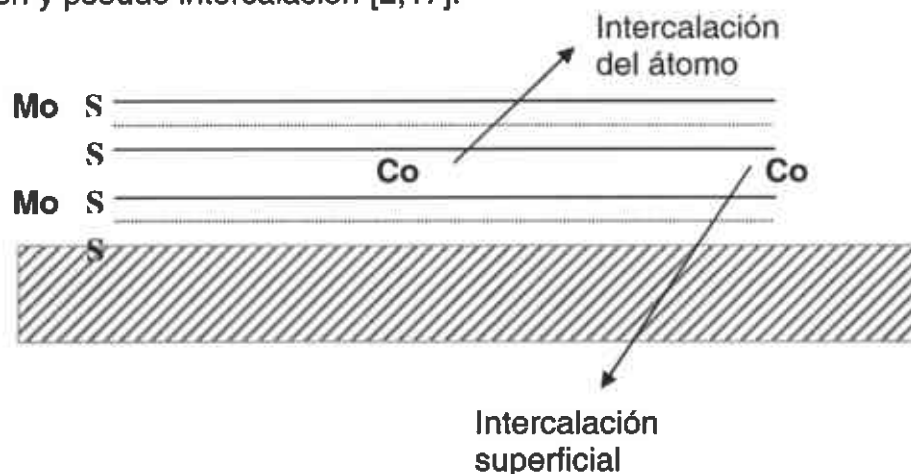


Figura 3.- Modelo de intercalación y pseudo intercalación [2].

3.3 Modelo de contacto sinérgico

El modelo de contacto sinérgico fue propuesto por Delmon y colaboradores [6,25-27]. El autor realizó su estudio en catalizadores no soportados ya que los catalizadores soportados complican el estudio, así, se asumió que sería el mismo efecto en catalizadores soportados.

Los catalizadores no soportados muestran la presencia de Co_9S_8 y MoS_2 la promoción del efecto del cobalto la atribuyó al contacto entre las fases de Co_9S_8 y MoS_2 . Este resultado concluye que al contacto del H con Co_9S_8 y MoS_2 mejora la actividad intrínseca del MoS_2 . Este modelo lo podemos observar en la figura 4 para entender mejor su acomodo [2,6].

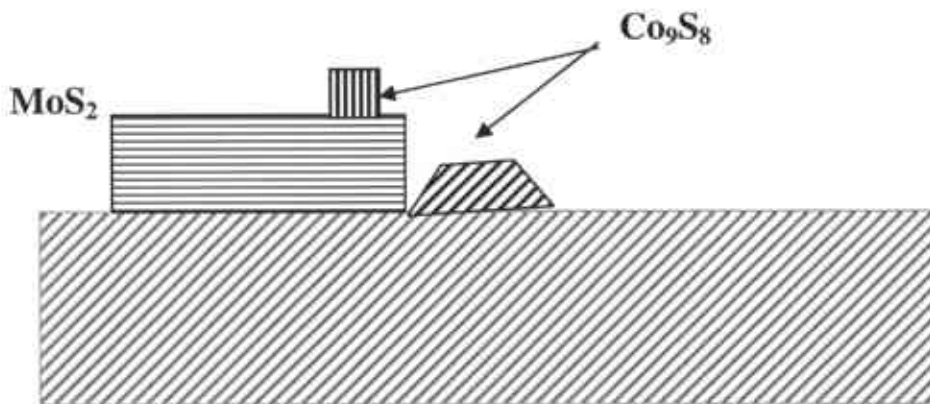


Figura 4.- Modelo del contacto sinérgico en la fase activa de un catalizador CoMo [2].

4 Efecto promocional

Es bien sabido que la presencia de un segundo metal puede en algunos casos conducir al catalizador que contenga actividades mayores que una simple suma de los catalizadores basados en los sulfuros binarios [6]. Tal promoción del MoS_2 o WS_2 por Co y Ni en cualquier catalizador soportado o no soportado. Aunque el tema del promotor ha sido estudiado, no existe ningún consenso en cuanto al origen de este efecto. Se han sugerido que la relación existente del Co y Ni en catalizadores de MoS_2 y WS_2 y las tendencias periódicas para los sulfuros binarios. Los estudios del promotor han conducido a la idea del contacto sinérgico, para catalizadores sulfurados. Conteniendo Co y Ni junto con el Mo y W [12]. Esta idea específica parece incorrecta, Ni/Mo, Co/Mo, Ni/W, Co/W, puede ser que dicho comportamiento sean como pares sinérgico, conservando la idea de que ambos pares trabajan juntos o se cooperan entre sí. Las fases binarias de estos elementos Ni_3S_2 , Co_9S_8 , MoS_2 y WS_2 están presentes en los catalizadores no soportados, recientes trabajos realizados por Topsoe y colaboradores [28] han demostrado la presencia en ambos catalizadores soportados y no soportados cómo única forma de sulfuros de cobalto (la fase CoMoS) la cual se correlaciona con la actividad.

Por otra parte, se ha demostrado que las fases de Co_9S_8 o Ni_3S_2 como promotores de MoS_2 o WS_2 demuestran que estas mismas fases tienen actividad del mismo orden que la que presenta el MoS_2 [29].

Los pares sinérgicos de los sulfuros activos incrementan la actividad que se esperaría por la presencia simultánea de las fases que no interactúan entre ellas.

Una relación entre la actividad de estos pares sinérgicos y las tendencias periódicas para los sulfuros aparecen examinando el promedio del calor de formación de los sulfuros de los pares sinérgicos. El calor de formación de la mayor actividad de los sulfuros caen dentro del rango óptimo como se demuestra en la figura 5.

La máxima actividad para una segunda serie de transición ocurren cerca del RuS_2 (donde el $\Delta H_f = 49.2$ Kcal/mol) y una tercera serie de transición Os ($\Delta H_f = 35.3$ Kcal/mol). Hay incertidumbre en la máxima posición debido a la correlación incorrecta de la actividad del HDS para el BET en el área superficial tal como se describe abajo. La mayor actividad catalítica tiene calores de formación en el rango de 30-50 Kcal/mol. Recientes trabajos demostraron que los calores de formación para los sulfuros son linealmente caracterizados con los calores de formación del sulfuro en las superficies del metal de transición [30,31].

Existe una correlación entre ΔH_{abs} , ΔH_f y la actividad, que determinan la fuerza óptima del enlace entre metal-azufre en la superficie del catalizador. Bajo condiciones catalíticas, estas cantidades están relacionadas con la facilidad de la formación de vacancias de azufre en la superficie y la fuerza de enlace del azufre contenido en los reactantes a la superficie del catalizador.

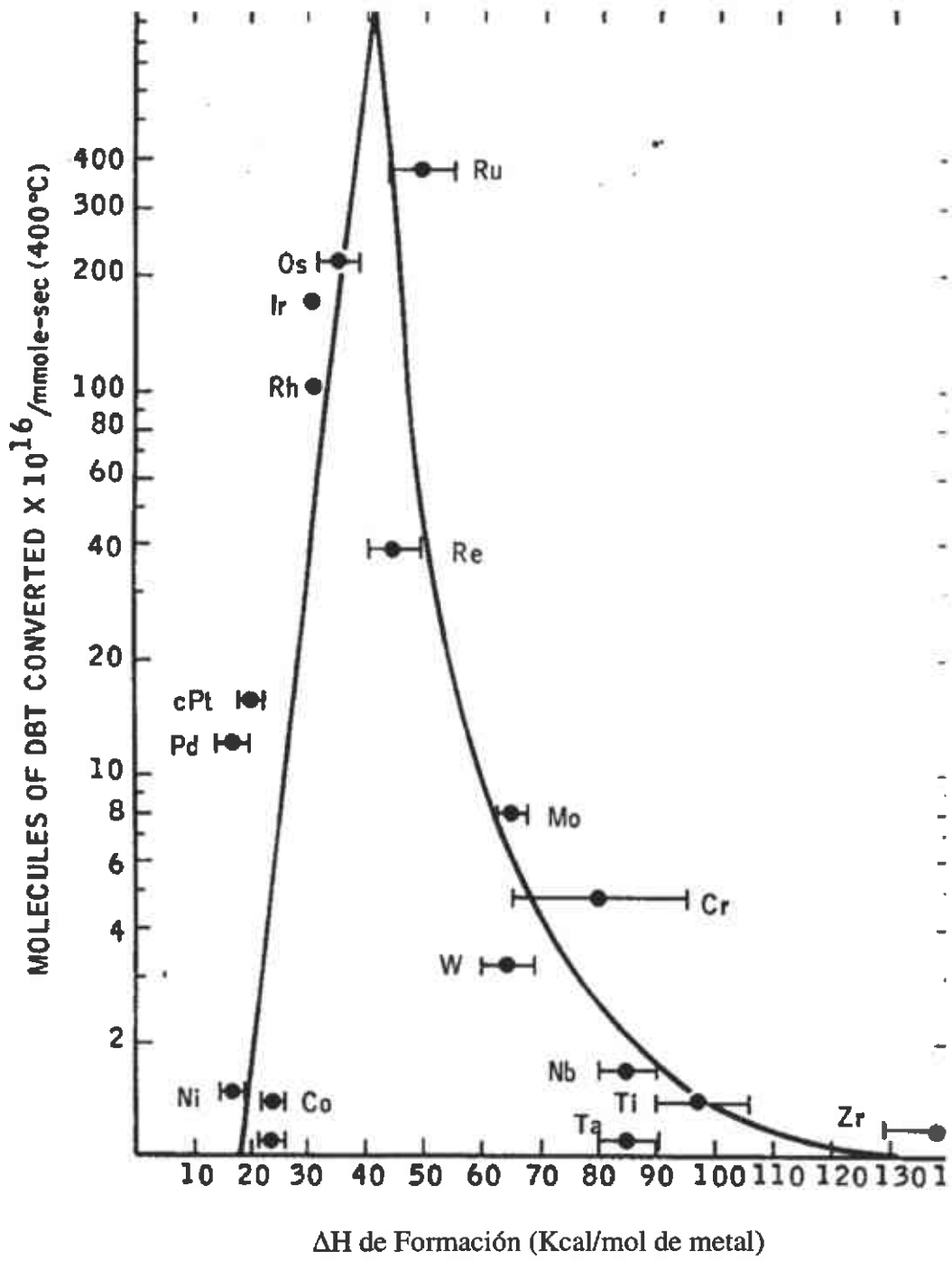


Figura 5.- Calores de formación de SMT vs actividad de HDS [32].

Los elementos de la tabla periódica de la izquierda tienen altos calores de formación, el enlace entre los metales y azufre son fuertes, es decir en cierto sentido son envenenadas por el sulfuro. Los elementos (del sulfuro) de la derecha de la tabla periódica tienen bajos calores de formación de los enlaces entre el "sulfuro-bearing" y son demasiado débiles, están limitadas probablemente para que la reacción ocurra.

Los sulfuros de metales de transición (SMT) los cuales tienen calores de formación intermedios, los enlaces de las moléculas del sulfuro-bearing ni son demasiados fuertes ni demasiados débiles, estos catalizadores son eficaces en reacciones de HDS.

Es conocido que todos los pares sinérgicos no se encuentran cerca del centro del rango del valor óptimo del calor de formación (aprox. 40 Kcal/mol). Esta relación sugiere que los pares sinérgicos se comparten catalíticamente como los segundos y los terceros de la fila de los sulfuros pseudo binarios e implique una relación fundamental entre las tendencias periódicas para los sulfuros binarios y la actividad de los pares sinérgicos como se muestran en la figura 6.

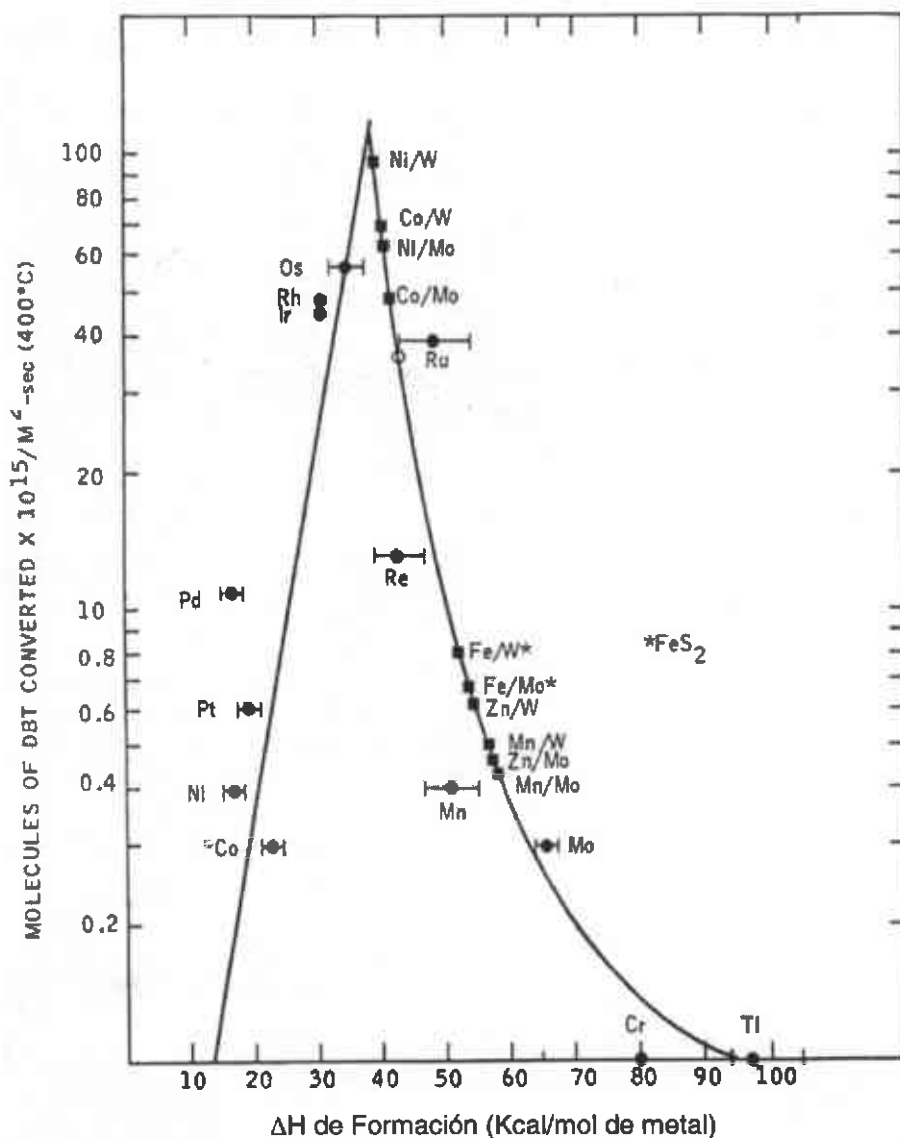


Figura 6.- Actividad del HDS de los metales de transición vs calores de formación [32].

Probablemente los sulfuros de los pares sinérgicos presentan el promedio de las propiedades superficiales y por lo tanto propiedades de sus componentes individuales. Así los catalizadores sulfurados de Co/Mo o Ni/Mo

presentan un comportamiento superficial como el que presentan los elementos individuales, por ello el termino de sulfuro pseudo binario.

El valor promedio del calor de formación ΔH_f del par sinérgico del sulfuro y otros pares de sulfuros son los que no son promotores y se muestran en la tabla 7. El promedio del calor de formación de los pares sinérgicos caen dentro del rango de 35-50 Kcal/mol, como los metales de Co y Ni.

Tabla 7.- Promedio de los calores de formación de pares de metales de transición [32].

		ΔH_f (Kcal/mol)	
	ΔH_f (Kcal/mol)	MoS ₂	WS ₂
		65.8	62
MnS	51.1	58.5	56.6
FeS ₂	42.6	54.2	52.3
FeS	24	44.9	43
Co ₉ S ₈	19.8	42.8	40.9
Ni ₃ S ₂	17.2	41.5	39.6
CuS	12.7	39.3	37.4
ZnS	46	57.3	54

Esta relación llamada CoMoS se encuentra presente en la superficie tal como se muestra en la figura 7.

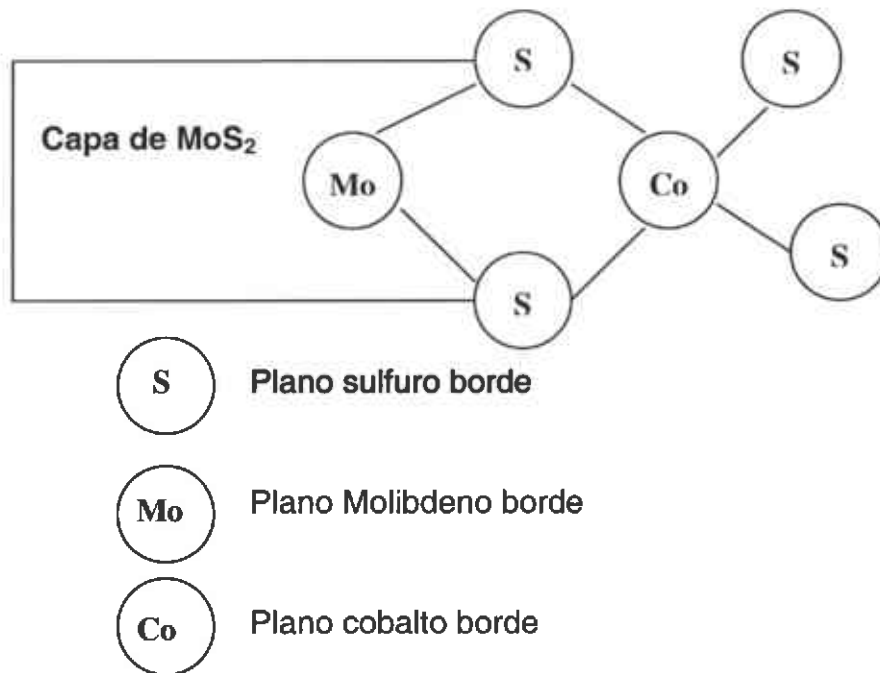


Figura 7.- Posición del Co en el plano borde del MoS_2 [32].

Para un catalizador de Co/Mo se sugiere que el Co se localice en alguna parte del borde de los cristales del MoS_2 . Ratnasamy y Sivasanker [33] sugieren que el Co debería de estar localizado al borde de una capa de MoS_2 , pero Voorhoeve y Stuver [6] sugieren que este deberá estar localizado entre las capas cercanas a los bordes (pseudo intercalación). El Co localizado en el borde del MoS_2 es consistente con la "superficie enriquecida" del modelo de Phillips y Fote [34]. El punto esencial es que en alguna parte del borde los átomos de sulfuro

(que crean generalmente vacantes) que son parte del Co y Mo conduce a un promedio de la densidad electrónica.

Estos átomos de sulfuro en el borde son similares a los átomos de sulfuro ligados a la superficie de un metal noble como el RuS_2 .

Se cree que tal interacción electrónica ocurre en la superficie del catalizador promovido como experimentalmente se ha sugerido, es decir la fuerza de este enlace del metal – sulfuro indica que las vacancias presentan valores intermedios, como las tendencias periódicas binarias anteriormente mencionadas, ya que son necesarias para obtener altas actividades [32].

5 Parte experimental

5.1 Preparación del Tiomolibdato de amonio (TMA)

El Tiomolibdato de Amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ se prepara de acuerdo a Kruss [35]. Se disuelven 20 g (16.9 mmol) de heptamolibdato de amonio en 20 ml de hidróxido de amonio y 60 ml de agua, la solución se conecta a un sistema de burbujeo con H_2S por un periodo aproximadamente de 2 horas, hasta el termino de la aparición de cristales rojos. Se filtra dejando secar al medio ambiente; teniendo como reacción la ecuación 1.



5.2 Síntesis del $[(\text{Metil})_4\text{N}]_2\text{MoS}_4$ (TMTMA)

La síntesis del $[(\text{Metil})_4\text{N}]_2\text{MoS}_4$ (TMTMA) es preparada de acuerdo a G. Alonso [36]. Se pesan 5 g (19.54 mmol) de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ disolviéndose en 100 ml de agua, esta solución se añade 4.2 g (38.2 mmol) de cloruro de tetrametilamonio $(\text{Metil})_4\text{NCl}$ disuelto en una cantidad mínima de agua, la solución resultante se agita por 10 minutos a temperatura ambiente y se deja reposar por 24 horas, generando cristales rojos del TMTMA, los cristales se filtran y se lavan con isopropanol; el rendimiento experimental es del 70% teniendo como reacción la ecuación 2.



5.3 Síntesis del [(Propil)₄N]₂ MoS₄ (TMTPA)

La síntesis del [(Propil)₄N]₂ MoS₄ (TMTPA) es preparada de acuerdo a G. Alonso [37]. Se pesan 5 g (19.54 mmol) de (NH₄)₂ MoS₄ disolviéndose en 100 ml de agua, esta solución se añade a 10.3 g (38.7 mmol) de bromuro de tetrapropilamonio (Propil)₄NBr disuelto en una cantidad mínima de agua, la solución resultante se agita por 10 minutos a temperatura ambiente y se deja reposar por 24 horas; generando cristales rojos del TMTPA, los cristales se filtran y se lavan con isopropanol; el rendimiento experimental es del 70% teniendo como reacción la ecuación 3.



5.4 Síntesis del [(Butil)₄N]₂ MoS₄ (TMTBA)

La síntesis del [(Butil)₄N]₂ MoS₄ (TMTBA) es preparada de acuerdo a G. Alonso [36]. Se pesan 5 g (19.54 mmol) de (NH₄)₂ MoS₄ disolviéndose en 100 ml de agua, esta solución se añade a 12.4 g (38.6 mmol) de bromuro de tetrabutilamonio (Butil)₄NBr en una cantidad mínima de agua, la solución resultante se agita por 10 minutos a temperatura ambiente y se deja reposar por 2 horas; generando cristales rojos del TMTBA, los cristales se filtran y se lavan con isopropanol; el rendimiento experimental es del 80% teniendo como reacción la ecuación 4.



5.5 Preparación del catalizador MoS₂

Para la descomposición de las tiosales de tetraalquil amonio a MoS₂ se utiliza un reactor batch con una capacidad de 0.5 litros, modelo 4560 de alta presión, se coloca la tiosal (TMA, TMTMA, TPTMA y TBTMA) en 50 ml de agua, el reactor se purga tres veces a 100 psi con H₂ para desplazar el aire atrapado, enseguida se suministra aproximadamente 20 psi de H₂ se eleva la temperatura a 300°C con 100 rpm, en estas condiciones se alcanza una presión de 1240 psi; y se continua por un tiempo de reacción de 2 horas, al termino de la reacción obtenemos el MoS₂ el cual se filtra y se lava con isopropanol, dejando secar a temperatura ambiente [14].

5.6 Preparación del catalizador bimetalico M/ MoS₂ (M=Co,Ni)

La técnica a utilizar para la obtención de este catalizador es la de impregnación del metal en el MoS₂ preparado a partir de las tiosales (TMA, TMTMA, TMTPA y TMTBA), en la cual se utiliza como promotor el Co o Ni, a partir de sulfuros (CoS o NiS) estos reactivos no son solubles en agua por lo que se genera una suspensión del sulfuro de Co o Ni en la mínima cantidad de agua.

La impregnación se lleva acabo de la siguiente manera: la suspensión del sulfuro de Co o Ni se añade lentamente al MoS₂ con una pipeta Pasteur (gota a gota), al terminar de impregnar se coloca en la mufla a una temperatura de 120°C aproximadamente por un lapso de 2 horas, con el propósito de evaporar el agua

contenida. Luego se coloca en un horno tubular a 400°C con un flujo de H₂S/H₂ 1:1 por un periodo de 2 horas con la finalidad de incorporar mejor al metal de Co o Ni en la fase activa de MoS₂ y activar al catalizador bimetalico.

Posteriormente se caracterizan por análisis químico elemental, Microscopía electrónica de barrido (SEM, su siglas en inglés), Microscopía electrónica de transmisión (TEM, su siglas en inglés), difracción de rayos X (DRX), área superficial (método BET), actividad y selectividad.

La nomenclatura asignada para nombrar a los catalizadores Co/MoS_{2+x} a partir de los precursores TMA, TMTMA y TMTBA son: CoMoS0, CoMoS1 y CoMoS4, los números 0,1,4 son derivados de la cadena alquílica proveniente y para los catalizadores Ni/MoS_{2+x} a partir de los precursores TMA, TMTMA, TMTPA y TMTBA son NiMoS0, NiMoS1, NiMoS3 y NiMoS4 respectivamente.

5.7 Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno

La hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) se lleva a cabo en un reactor batch con capacidad de 1 L, modelo Parr 4522 de alta presión de acuerdo a trabajos previos [38-43], la reacción se realiza bajo las siguientes condiciones de operación:

Se introducen al reactor 1g del catalizador (CoMoS0, CoMoS1, CoMoS4, NiMoS0, NiMoS1, NiMoS2, NiMoS3 y NiMoS4), 150 ml de solución decalina al 5% en peso de DBT con pureza del 99%. La decalina es una mezcla cis-trans de decahidronaftaleno con una pureza del 98%. El reactor se purga tres veces con H₂ con la finalidad de desplazar el aire atrapado en el reactor, se deja un exceso de hidrógeno de aproximadamente 160 psi de presión, con una temperatura de

calentamiento de 350°C y 600 rpm por un periodo de 5 horas a partir de que se estabilice la reacción alcanzando una presión de entre 480 y 500 psi. En este tiempo se determina la selectividad y la actividad catalítica.

Para la medición de la actividad catalítica las muestras tomadas a diferentes tiempos se analizan en un cromatógrafo de gases; siendo un cromatógrafo Perkin-Elmer AutoSystem XL, con una columna OV-17 al 3% sobre Chromosorb 80/100 de acero inoxidable, con una longitud de 9 pies y un diámetro de 1/8" la cual tiene un comportamiento polar, la detección se realiza con ionización de flama (FID), utilizándose un método ya establecido [44].

Terminando la reacción de HDS del DBT, los catalizadores son sacados de la reacción, se lavan con isopropanol y se secan. Posteriormente los catalizadores son caracterizados por las técnicas mencionadas anteriormente.

Para el cálculo de la conversión y la constante de velocidad de reacción K, se obtienen de acuerdo a la ecuación de orden cero tal como se describe a continuación:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \quad (5)$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = \int_{t_0}^t k dt$$

$$[A]_t - [A]_0 = -kt \quad (6)$$

$$[A]_t = -kt + A_0 \quad (7)$$

Para determinar la conversión se utiliza la ecuación 7.

Para determinar la constante de velocidad de reacción K se obtiene a través de la ecuación 9.

$$1 - \frac{[A]_t}{[A]_0} = \frac{k t}{[A]_0} \quad \text{donde} \quad m = k / [A]_0 \quad (8)$$

y dividiendo entre los gramos de catalizador :

$$K = \frac{m}{\text{g de cat.}} \quad (9)$$

Para la determinación de la selectividad se obtiene por medio de la relación de:

$$\frac{\text{HYD}}{\text{HDS}} = \frac{\text{CHB}}{\text{BF}}$$

6 Técnicas de Caracterización

En cualquier investigación se requiere identificar ampliamente al catalizador, obteniendo conocimiento acerca de la estructura interna del compuesto y átomos del cual influyen en su comportamiento sin olvidar la importancia de la concentración de cada elemento que lo constituye.

Podemos visualizar conociendo la estructura de la composición del catalizador y poder explicar el comportamiento en la actividad y selectividad, así como, la estructura cristalina o amorfa, área superficial, tamaño y forma del cristal y distribución de tamaño de poro.

En la figura 8 podemos englobar un esquema general de caracterización para la identificación de un catalizador sólido heterogéneo [45]

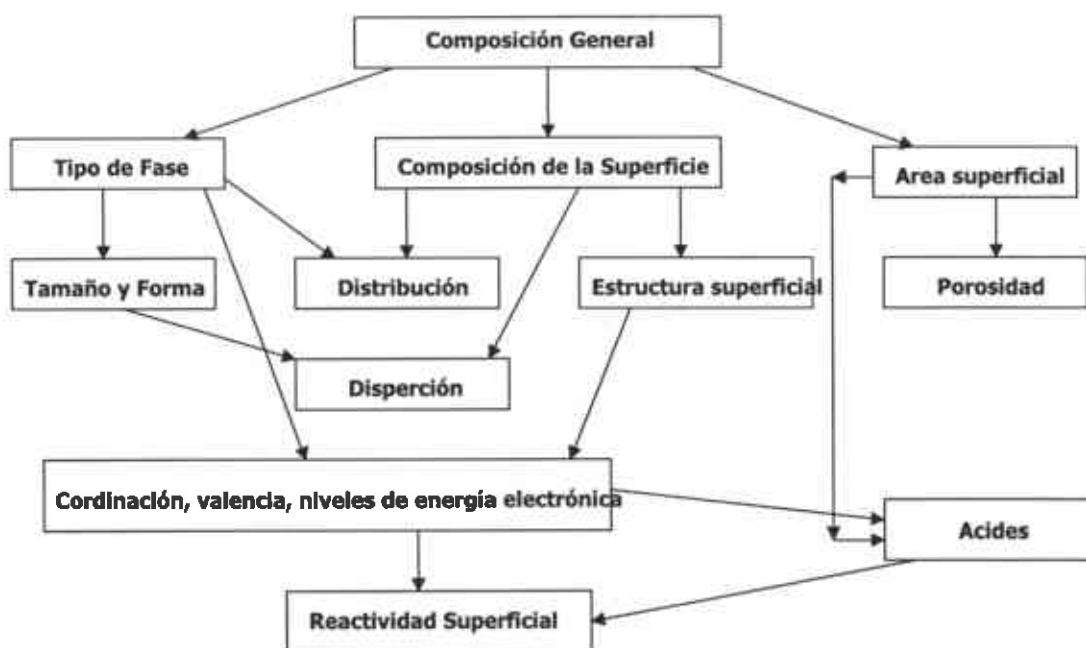


Figura 8. Modelo general de caracterización de catalizadores [45].

6.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más comúnmente utilizadas en la investigación y caracterización de la aparición de las fases en catalizadores, en la cual podemos obtener información acerca de la estructura y composición de los materiales cristalinos. Los compuestos son identificados a través de patrones de referencia, en los cuales su mínimo rango de detección es aproximadamente del 5% y para elementos del 1% aproximadamente. Los patrones de DRX nos ayudan a identificar estructuras de cristales específicos o bien planos cristalinos dentro de un catalizador complejo [46].

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

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Bragg y es de fundamental importancia para esta técnica.

Para la caracterización de los catalizadores se utilizó un equipo marca Philips Modelo XPERTMPD con un tubo de Rayos X Cu K α .

6.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Un microscopio electrónico de barrido acoplado a un analizador de rayos X por dispersión de energías, es un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de muestras microscópicas. No obstante, los aumentos mínimos del microscopio permiten una visualización y análisis que podríamos denominar macroscópicos ya que en este caso se trataría de una zona de la superficie de la muestra de varios mm² [47,48].

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

Para la caracterización de los catalizadores se utilizó un equipo marca JEOL Modelo JSM-5800 LV con un filamento de tungsteno de emisión termoiónica y con una energía de 15KV.

6.3 Microscopia Electrónica de Transmisión

La microscopia electrónica de transmisión (TEM), permite la observación directa de la microestructura de los diferentes materiales, así como la fase y grado de cristalinidad.

El TEM utiliza la formación de un haz de electrones de cierta energía que son dirigidos a la muestra, generados por un filamento de tungsteno. Se utiliza el principio de la mecánica cuántica al utilizar la función de onda asociada a la partícula (electrón) [47,48].

Los electrones que logran pasar la muestra (transmitidos) inciden sobre una pantalla electrofluorescente, el haz es colimado a través de unos lentes condensadores y 4 o 5 lentes proyectores para amplificar la imagen.

Para la caracterización de los catalizadores se utilizó un equipo marca Philips Electrón Optics Modelo PW6061; CM200.

6.4 Medición de área superficial (Método BET)

Para la comparación de diferentes catalizadores ó el efecto de varios tratamientos en la actividad catalítica, es necesario conocer en que grado el material ha cambio antes y después de llevar a cabo la reacción para la evaluación de la actividad catalítica, sin embargo uno de los parámetros importantes en considerar un cambio en el material es el área superficial.

La técnica de absorción de gas utilizada ampliamente para la determinación de las características texturales de los sólidos porosos, con la que se puede saber el área superficial, diámetro de poro, distribución de tamaño de poro y su forma, sin embargo esta técnica no intenta distinguir un componente de otro [17]. El método más común para la determinación del área superficial es el BET, su nombre deriva de las iniciales de los apellidos de sus autores Brunauer, Emmett y Teller. Responde a un modelo semejante de Langmuir extendido a una adsorción en multicapas. En vez de considerar la adsorción sólo sobre los sitios del sólido, sugieren la existencia simultánea a cualquier presión de equilibrio de grupos o aglomerados de partículas formadas por varias capas. La isoterma obedece a la ecuación BET, la cual tiene la siguiente forma:

$$\left[\frac{P}{X(P_0 - P)} \right] = \left[\frac{1}{X_{\max} C} \right] + \left[\frac{C + 1}{X_{\max} C} \right] \left[\frac{P}{P_0} \right]$$

En donde:

P = Presión Parcial del adsorbato

P_0 = Presión de saturación de gas adsorbido a la temperatura del experimento.

$X_{max.}$ = Volumen del gas de la monocapa

X = Volumen del gas adsorbido a la presión P

C = Constante que involucra el calor de adsorción de la primera capa, con el calor liberado al formarse una segunda y subsecuentes capas y se define así:

$$C = e^{Q/RT}$$

Donde:

Q = es el calor neto de adsorción.

La medición del área superficial para los catalizadores preparados se determinaron en un Quantachrome modelo AUTOSORB-1 por adsorción de nitrógeno a 77 K , la desgasificación se llevo a cabo bajo un flujo de helio a 473 K por 2 horas antes de la adsorción del nitrógeno.

7 Resultados

Los catalizadores CoMoS0, CoMoS1, CoMoS4, NiMoS0, NiMoS1, NiMoS2, NiMoS3 y NiMoS4 presentan una fórmula general de M/MoS_{2+x} ($M=Co,Ni$) se caracterizaron por análisis elemental, SEM, TEM, DRX, área superficial (método BET), actividad y selectividad.

7.1 Caracterización por análisis elemental

En la tabla 8 se muestran los resultados por absorción atómica y análisis elemental CHNS-O. Se presenta la relación de molibdeno con respecto a azufre y del metal precursor de los catalizadores M/MoS_{2+x} ($M=Co,Ni$).

Tabla 8.- Relación S/Mo y M/Mo+M ($M= Co, Ni$) de los catalizadores M/MoS_2

CATALIZADOR	Serie Co		CATALIZADOR	Serie Ni	
	Relación S/Mo	Relación Co/(Mo+Co)		Relación S/Mo	Relación Ni/(Mo+Ni)
CoMoS0	2.20	0.24	NiMoS0	3.6	0.5
CoMoS1	2.70	0.24	NiMoS1	3.1	0.6
			NiMoS3	4.7	0.5
CoMoS4	2.80	0.21	NiMoS4	3.4	0.4

En este trabajo de investigación se ha propuesto la relación de $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.25$ y $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mo}) = 0.5$, con estas relaciones se propone la relación atómica $\text{MoS}_2\text{Co}_{0.33}$ y MoS_2Ni respectivamente.

En los catalizadores de $\text{Co}/\text{MoS}_{2+x}$ donde x presenta valores desde 0.20 a 0.80, este exceso de azufre en la superficie del catalizador es debido al azufre proveniente del tratamiento térmico con $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ a 400°C y/o del azufre proveniente del promotor (sulfuro de cobalto), podemos sugerir que en los catalizadores de $\text{Co}/\text{MoS}_{2+x}$ que provienen de cadena alquílica, el sulfuro se adsorbe con mayor facilidad en la superficie de la estructura del catalizador, por lo que el azufre presente en el catalizador CoMoS0 proveniente del precursor TMA presenta solo un exceso de 0.2 de azufre, mientras que los catalizadores CoMoS1 y CoMoS4 provenientes de precursores de cadena alquílica TMTMA, TMTBA respectivamente presentan un exceso de azufre de 0.7 y 0.8 respectivamente, esto sugiere que mayor cantidad de azufre se difunde dentro de los poros, ya que estos catalizadores presentan mayor área superficial, en cuanto a la relación del Co/Mo permanece casi constante a 0.25.

Para los catalizadores de $\text{Ni}/\text{MoS}_{2+x}$ donde x presenta valores desde 1.10 hasta 2.65, este exceso es debido al azufre proveniente del NiS el cual es usado como fuente del material promotor, otra parte del azufre es absorbido por el catalizador proveniente del tratamiento térmico con $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ a 400°C en este caso el azufre no guarda una secuencia creciente con respecto a la cadena alquílica de procedencia. Se sugiere que este exceso de azufre se atribuya básicamente a la formación de fases de sulfuro de níquel estables como se presenta más adelante

en los difractogramas de rayos X mientras que la relación de Ni/Mo permanece casi constante a 0.50.

7.2 Caracterización de difracción rayos X

Los catalizadores de Co/MoS_{2+x} y Ni/MoS_{2+x} provenientes de los precursores de TMA, TMTMA, TMTPA y TMTBA, se caracterizaron por difracción de rayos X de polvos, con el objeto de identificar las estructuras de las fases presentes antes y después de la reacción de HDS del DBT.

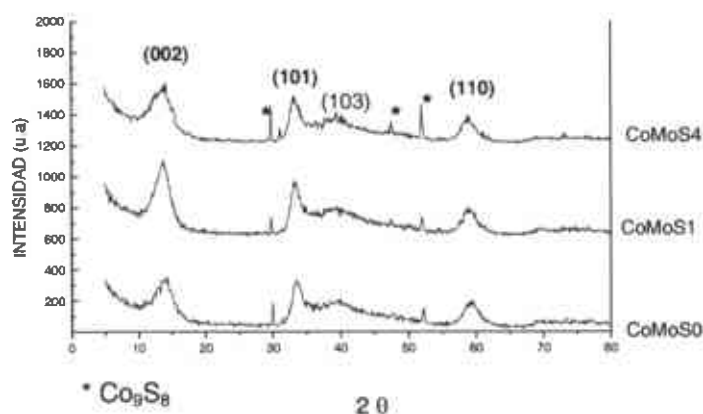


Figura 9.- Patrón de difracción de Rayos X de los catalizadores Co/MoS_{2+x} antes de reacción.

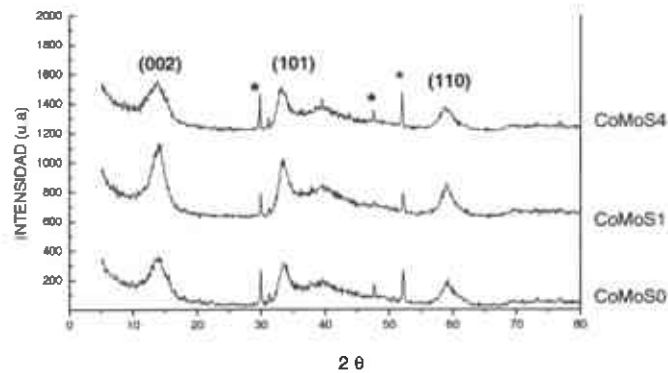
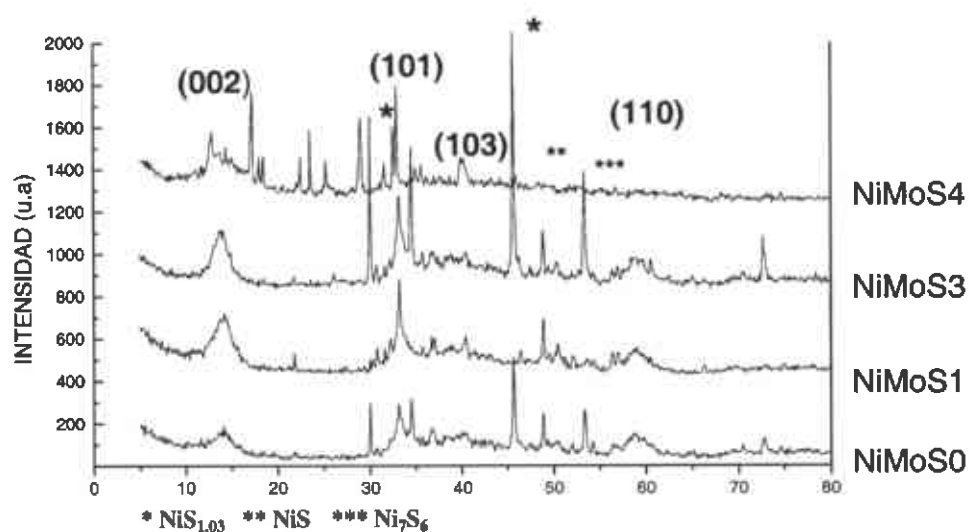


Figura 10.- Patrón de difracción de Rayos X, de los catalizadores Co/MoS_{2+x} después de reacción.

En la figura 9 observamos el patrón de difracción de rayos X de los catalizadores Co/MoS_{2+x} antes de reacción de tal manera que se puede observar claramente la estructura del MoS₂ pobremente cristalina presentando los planos característicos (002), (101), (103) y (110). En el plano (002) muestra el apilamiento desordenado en la estructura del MoS₂ en la dirección c.

Por otra parte observamos los picos de la fase de Co₉S₈ en los planos (311), (511) y (440) siendo esta una fase de las mas estables del sulfuro de cobalto, por lo que esto sugiere que el Co no se encuentra disperso completamente en la estructura del MoS₂, si no se encuentra formando en parte la fase de Co₉S₈.

En la figura 10 observamos el patrón de difracción de rayos X de los catalizadores de $\text{Co}/\text{MoS}_{2+x}$ después de reacción donde se observa que no existe ningún cambio en la estructura del MoS_2 de los catalizadores con respecto a los patrones de difracción de rayos X antes de reacción, lo cual se sugiere que las estructuras de los catalizadores de $\text{Co}/\text{MoS}_{2+x}$ son estables, la fase de Co_9S_8 presenta un ligero incremento de la intensidad en sus picos, los cuales son debido a un ordenamiento de la fase de Co_9S_8 .



2θ

Figura 11.- Patrón de difracción de Rayos X de los catalizadores $\text{Ni}/\text{MoS}_{2+x}$ antes de reacción.

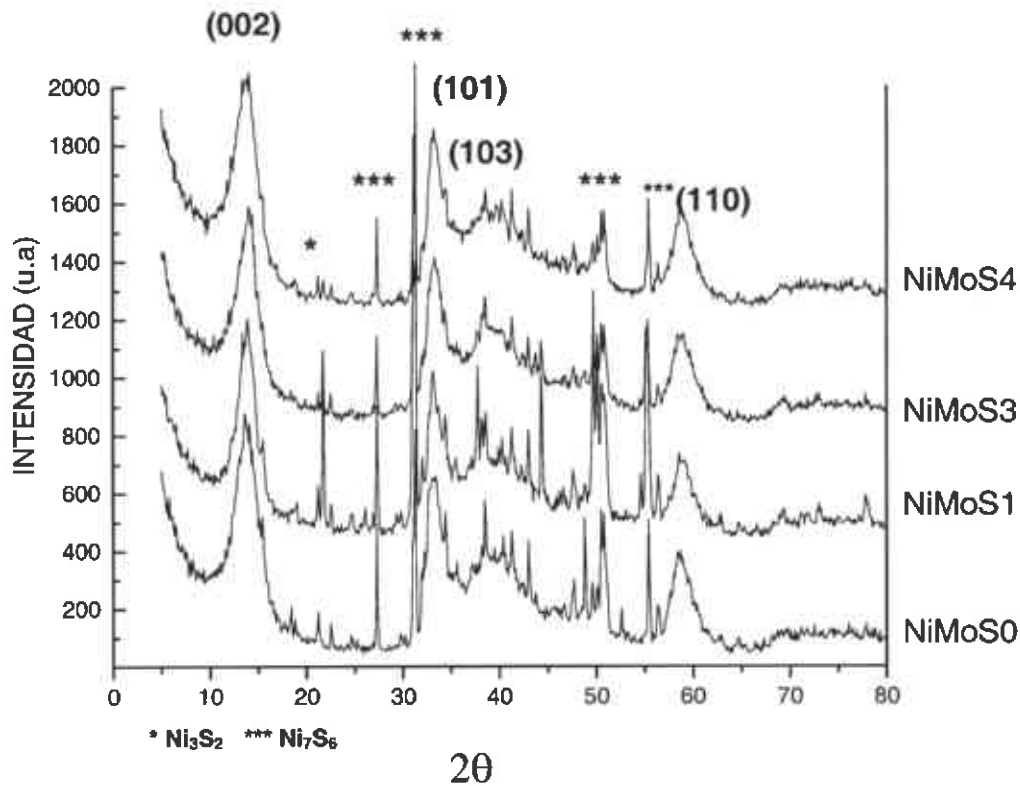


Figura 12.- Patrón de difracción de Rayos X después de reacción de los catalizadores Ni/MoS₂.

En la serie del níquel los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de Ni/MoS_{2+x} se muestran en la figura 11 y 12 antes y después de reacción respectivamente. En general las estructuras de la fase MoS₂ son pobremente cristalinas, sin embargo, la intensidad de los picos de esta fase, se incrementan después de la reacción como se observa en la figura 12, en los picos (002), (101), (103) y (110), esto sugiere un ordenamiento de la estructura del MoS₂ durante la reacción de HDS. Como se muestra en la figuras 11 la presencia de un exceso de azufre genera la fase del sulfuro de níquel y la formación de otras fases

como $\text{NiS}_{1.03}$ y Ni_7S_6 lo cual indica que el Ni no se encuentra completamente disperso en la superficie del MoS_2 , siendo estas fases muy inestables, ya que después de reacción como se muestra en la figura 12 la estructura sufre un reacomodo cristalino para dar lugar a la estructura de Ni_7S_6 , siendo esta una fase mas estable.

7.3 Area superficial, distribución de poro e isothermas

En la figura 13 se presenta el área superficial de los catalizadores de Co/MoS_{2+x} antes de reacción y después de reacción. El CoMoS0 presenta un incremento del área superficial de 42.7 a 61.8 m^2/g después de reacción que representa un incremento de 45%, sin embargo para el CoMoS1 tenemos una disminución en el área superficial en un 50% después de reacción de 120.7 a 60.1 m^2/g , mientras que el CoMoS4 presenta el área superficial relativamente estable antes y después de reacción.

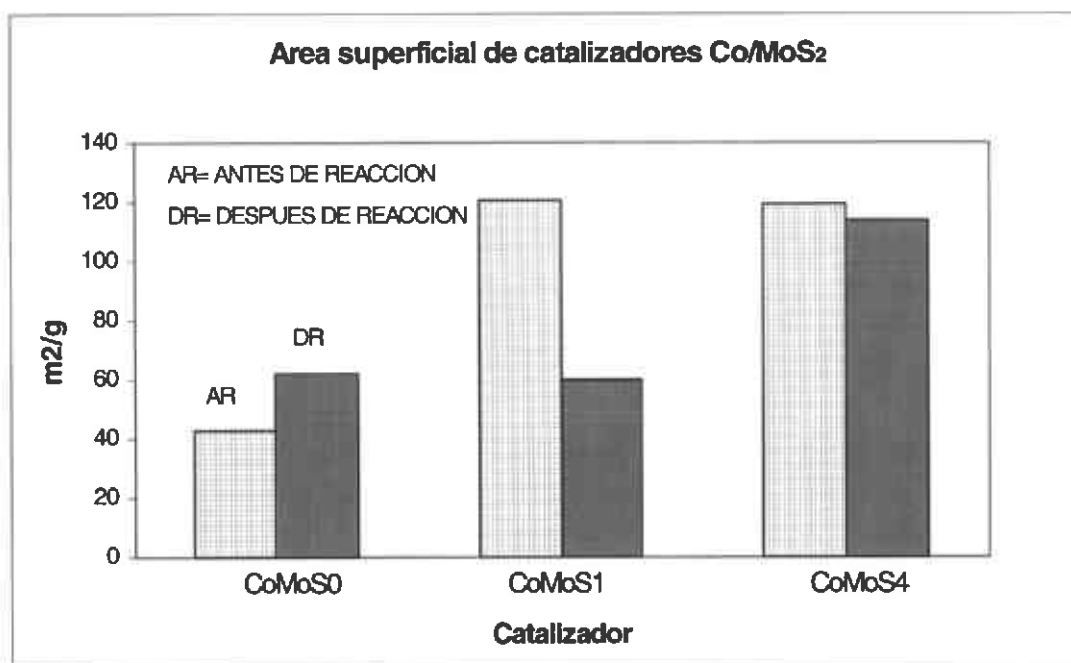


Figura 13.- Area superficial de los catalizadores Co/MoS_{2+x} antes y después de reacción.

El área superficial de los catalizadores CoMoS1 y CoMoS4, depende del tamaño del grupo alquílico del que proviene, entre mayor es la cadena alquílica menor es la disminución del área superficial después de reacción.

Para el catalizador CoMoS0 nos hace suponer que las fases del sulfuro de cobalto sufren un reacomodo en la estructura del MoS₂ después de reacción, dejando así mayor área superficial; efecto contrario sucede con el catalizador CoMoS1 en el cual aparentemente el sulfuro de cobalto obstruye los poros de la estructura del MoS₂ teniendo como consecuencia la disminución del área superficial, estos efectos pueden deberse a la microporosidad del material ya que la distribución de tamaño de poro es muy estrecha de tal forma que la fase de sulfuro de cobalto se encuentra tapando los poros en la superficie del MoS₂, sin embargo, para el catalizador de CoMoS4 presenta una elevada estabilidad, esto se debe a la gran disponibilidad de área.

Por otra parte, la distribución de tamaño de poro que se presenta, en la sfiguras 14a y 14b antes y después de reacción respectivamente, se observa que los catalizadores CoMoS0 y CoMoS1 presentan un corrimiento a la izquierda en su tamaño de poro, con respecto al catalizador CoMoS4 antes de reacción. Mientras que después de la reacción, la distribución se mantiene en los tres catalizadores (CoMoS0, CoMoS1 y CoMoS4) pero con un volumen de poro para el CoMoS4 considerablemente mayor con respecto a CoMoS0 y CoMoS1.

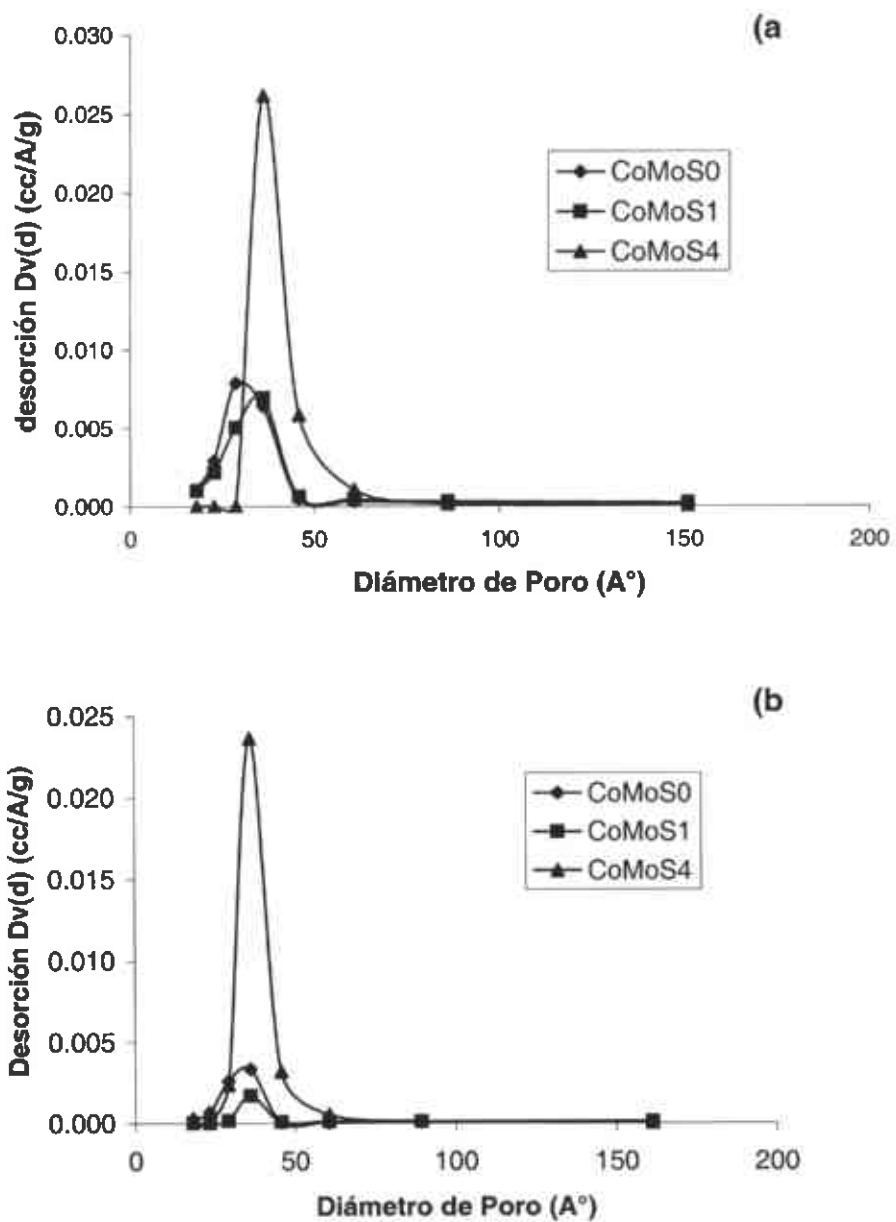
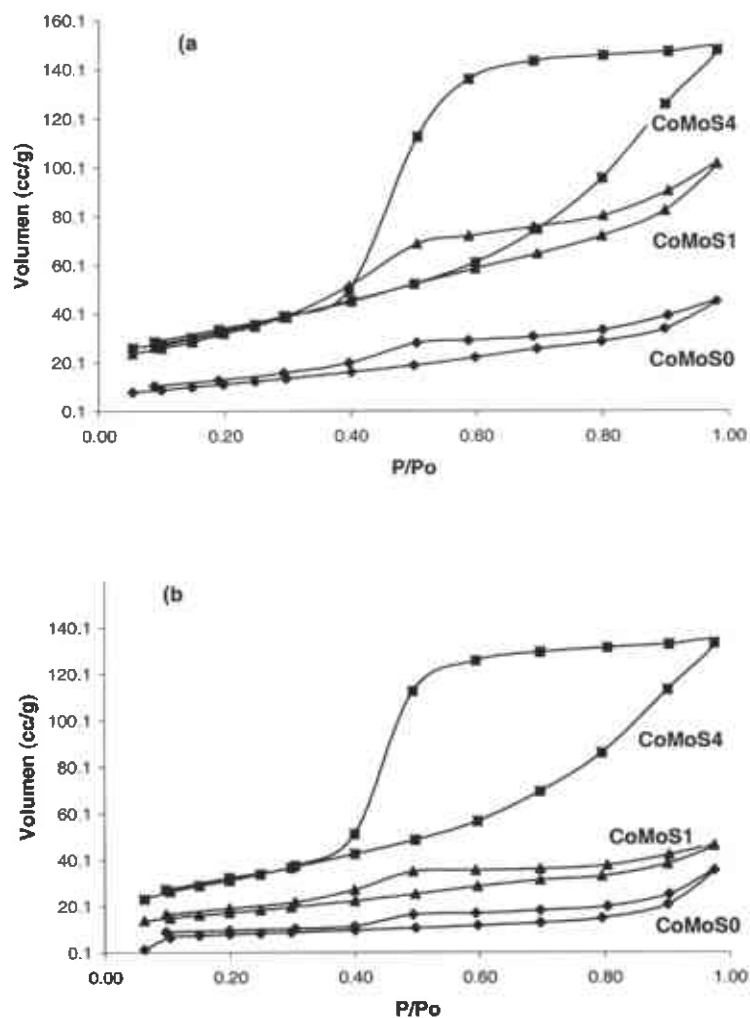


Figura 14.- Distribución de tamaño de poro de los catalizadores CoMoS0, CoMoS1 y CoMoS4 a) Antes de reacción b) Después de reacción.



**Figura 15.- Isothermas de los catalizadores CoMoS0, CoMoS1 y CoMoS4
a) Antes de reacción b) Después de reacción.**

En la figura 15 se presentan las isothermas de los catalizadores Co/MoS_{2+x} .

De acuerdo a la clasificación de Brunauer, Emet y Teller para antes y después de reacción muestran los catalizadores de Co/MoS_{2+x} Isothermas del tipo IV, donde se observa un decremento en el volumen de los poros después de

reacción, para el CoMoS0 tenemos un volumen de poro 45.2 a 35.7 cc/g para antes y después de reacción respectivamente, de acuerdo a la curva de histéresis la forma de poro que presenta es de cuello de botella, para el CoMoS1 presenta un volumen de poro de 101.5 a 46.3 cc/g para antes y después de reacción respectivamente y de acuerdo a su curva de histéresis presenta la misma forma de poro que el CoMoS0 de empaquetamiento, sin embargo, para el CoMoS4 su volumen de poro es de 148.0 a 133.44 cc/g para antes y después de reacción, respectivamente. La curva de histéresis que presenta corresponde a la forma de poro de botella.

En la figura 16 se presenta el área superficial de los catalizadores de Ni/MoS_{2+x} antes y después de reacción.

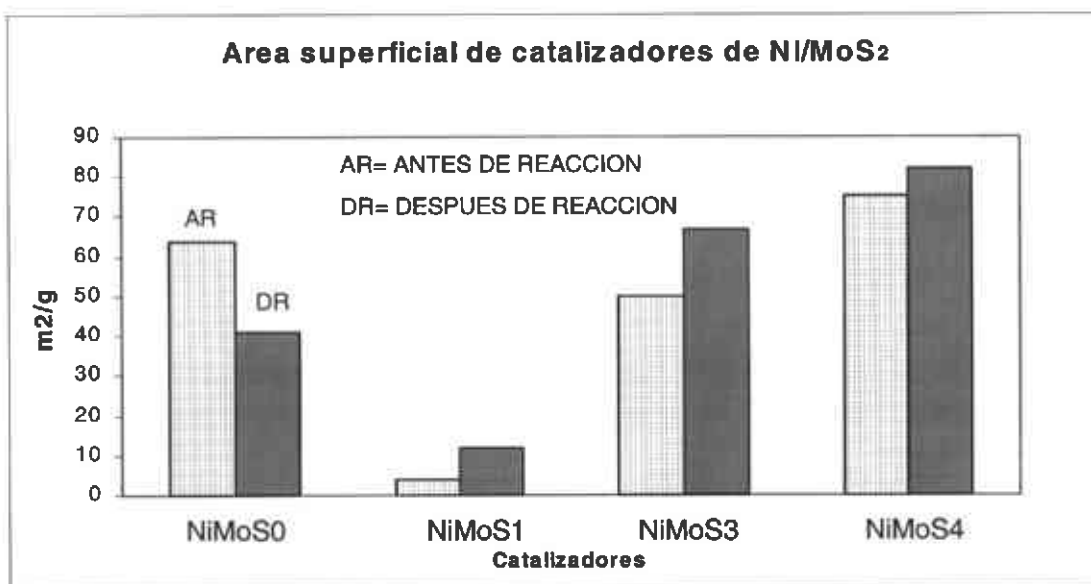


Figura 16.- Área superficial de los catalizadores Ni/MoS_{2+x} antes y después de reacción.

El NiMoS0 presenta un área superficial de 63.6 m²/g y disminuye después de reacción a 40.8 m²/g, mientras que para el caso del NiMoS1 presenta un área relativamente pequeña de 4.1 m²/g y se incrementa hasta en 11.5 m²/g después de reacción, por otra parte, el NiMoS3 presenta un incremento del área superficial del 35% después de reacción de 49.6 hasta 67 m²/g, finalmente el NiMoS4 presenta un área superficial relativamente estable antes y después de reacción.

El área superficial que presentan los catalizadores NiMoS1, NiMoS3 y NiMoS4 antes de reacción depende del tamaño del grupo alquílico, es decir, entre mayor es la cadena alquílica mayor es el incremento del área superficial (NiMoS4 > NiMoS3 > NiMoS1) después de reacción se incrementa siguiendo el mismo orden, lo que nos hace suponer que las fases del sulfuro de níquel sufren un reacomodo en la estructura del MoS₂ dejando mayor número de huecos en la superficie.

La distribución del tamaño de poro se observa en la figura 17 antes y después de reacción, en general presenta estructuras mesoporosas en un rango entre 20-60 Å. Observamos en el caso del catalizador NiMoS0 una disminución en el volumen de poro después de reacción, caso contrario, en los catalizadores NiMoS1, NiMoS3 y NiMoS4 que se observa después de reacción un incremento en el volumen de poro.

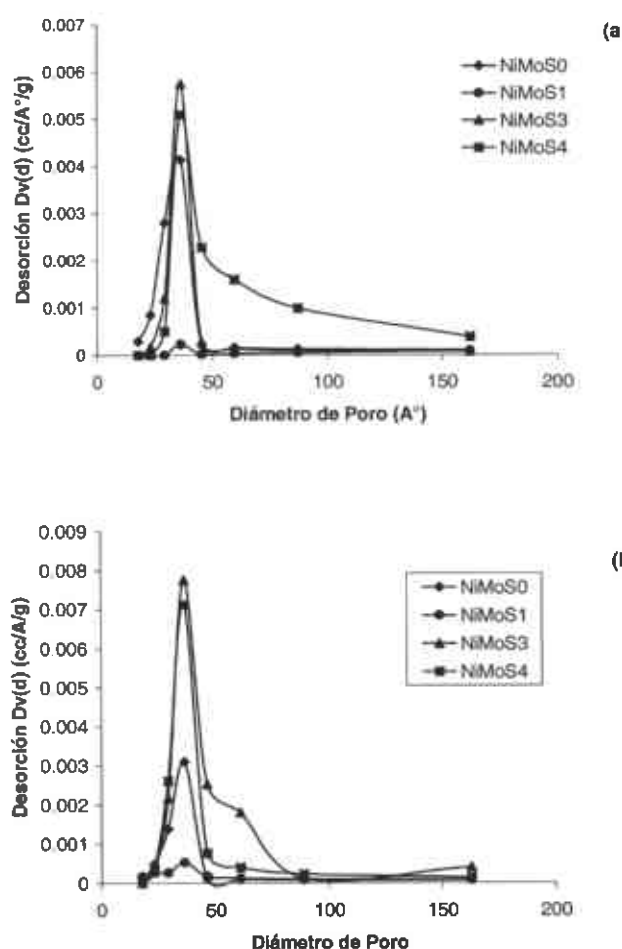


Figura 17.- Distribución de tamaño de poro de los catalizadores NiMoS0, NiMoS1, NiMoS3 y NiMoS4 a) Antes de reacción b) Después de reacción.

En la figura 18 se presentan las isothermas de los catalizadores de Ni/MoS_{2+x}.

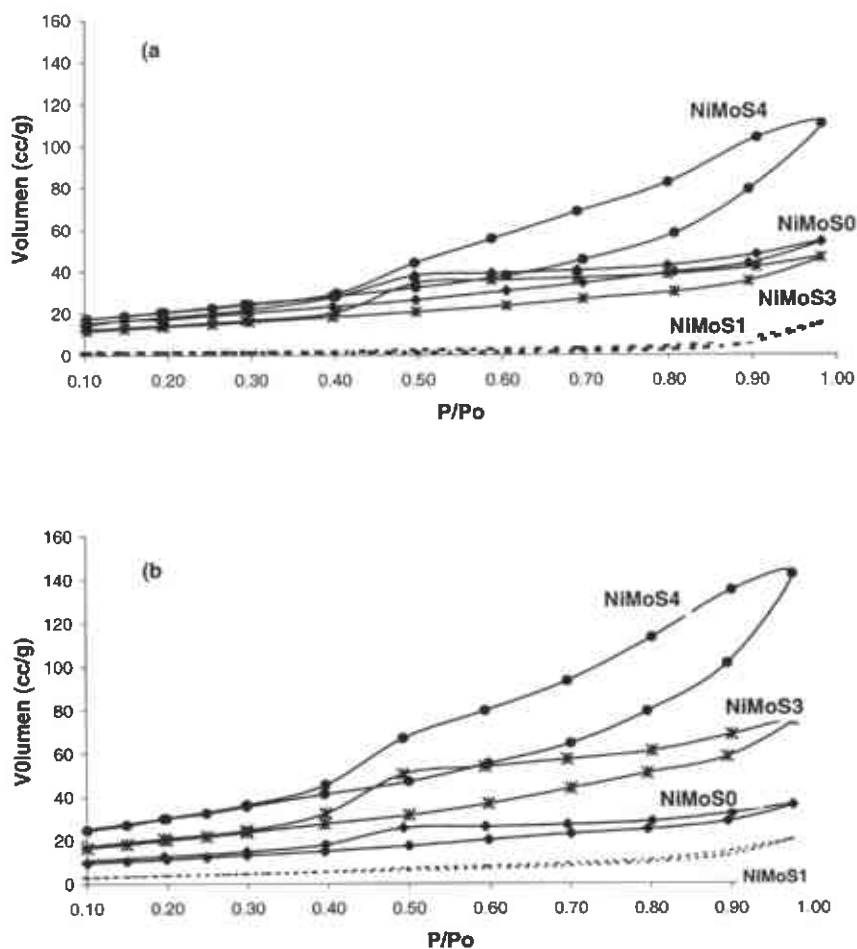


Figura 18.- Isothermas de los catalizadores NiMoS0, NiMoS1, NiMoS3 y NiMoS4 a) Antes de reacción b) Después de reacción.

De acuerdo a la clasificación de Brunauer, Emet y Teller antes y después de reacción muestran los catalizadores de Ni/MoS_{2+x} isothermas del tipo IV, donde se observa un aumento en el volumen de los poros después de reacción. Para el NiMoS0 se presenta un decremento de 54.1 a 36.2 cc/g antes y después de

reacción respectivamente, de acuerdo a la curva de histéresis la forma de poro que presenta es de cuello de botella, en los casos de NiMoS1 y NiMoS3 presentan un incremento en el volumen de poro de 14.9 a 20.3 y 46.5 a 75.1 cc/g antes y después de reacción respectivamente, mientras que para el NiMoS4 presenta un incremento del volumen de poro de 110.3 a 142.8 cc/g antes y después de reacción respectivamente, de acuerdo a la curva de histéresis presenta la forma de poro de cuello de botella.

7.4 Actividad catalítica

En la tabla 9 se presenta la actividad catalítica (constante de velocidad), selectividad (relación HYD/HDS) y conversión del DBT de los catalizadores Co/MoS_{2+x}.

Tabla 9.- Actividad catalítica de los catalizadores Co/MoS_{2+x}.

Catalizador	K (mol/g*s) E-07	Relación HYD/HDS	% Conversión del DBT
CoMoS0	9.7	0.8	57
CoMoS1	8.6	0.7	36
CoMoS4	7.2	0.5	30

Se observa que la constante de velocidad K en la reacción de HDS del DBT de los catalizadores Co/MoS_{2+x} esta en el rango entre 7 a 9X10⁻⁷ mol/g.s con una conversión máxima del 57% para el catalizador mas activo CoMoS0.

La conversión de DBT disminuye cuando se incrementa la cadena alquílica del precursor catalítico como se observa en la gráfica 1.



Con relación a la selectividad, se presenta la relación HYD/HDS donde HYD representa la hidrogenación hacia fenil ciclohexilo (FCH) y HDS la desulfuración directa hacia bifenilo (BF).

En general los catalizadores presentan la preferencia a la desulfuración directa hacia BF ya que la relación HYD/HDS < 1. El catalizador que presenta mayor selectividad hacia BF es el CoMoS4 con una relación HYD/HDS igual a 0.5.

La conversión es relativamente baja, sin embargo podemos suponer que el contacto sinérgico entre Co-Mo se lleva a cabo ya que de acuerdo a otros trabajos de investigación [49] donde se utiliza el MoS₂ puro, presenta menor conversión y por lo tanto la actividad catalítica es más baja.

En la tabla 10 se presentan las constantes de velocidad en la reacción de HDS del DBT así como el porcentaje de conversión y la selectividad de los catalizadores Ni/MoS_{2+x}.

Tabla 10.- Actividad catalítica de los catalizadores Ni/MoS_{2+x}.

Catalizador	K (mol/g*s) E-07	Relación HYD/HDS	% Conversión del DBT
NiMoS0	15.3	0.9	73.0
NiMoS1	9.2	0.8	45.0
NiMoS3	12.5	0.8	50.5
NiMoS4	14.0	1.2	63.8

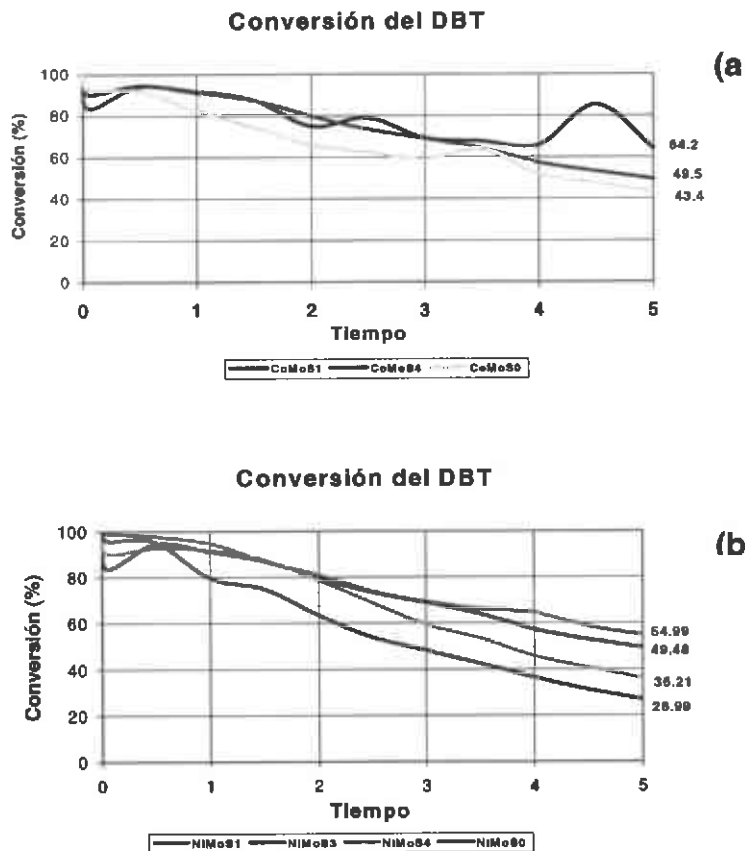
Estos catalizadores presentan una mejor conversión del DBT con relación a los catalizadores de Co/MoS_{2+x} y por lo tanto presentan mayor constante de velocidad K, en general estos catalizadores no presentan preferencia a la desulfuración directa hacia BF ya que la relación HYD/HDS es aproximadamente 1.

El catalizador más activo es el TMA con una constante de 15.3 mol/g.s, con respecto a los catalizadores que provienen de cadena alquílica como es el caso de

NiMoS1, NiMoS3 y NiMoS4, la constante de velocidad K aumenta a medida que aumenta la cadena alquímica, es decir

$$\text{NiMoS1} < \text{NiMoS3} < \text{NiMoS4}$$

Estos resultados de actividad presentan una relación directa con respecto a el área superficial lo cual sugiere que a medida que se incrementa el área superficial, la dispersión del promotor (Ni) sobre la fase activa (MoS₂) es mejor, de tal manera que genera mayor número de sitios activos donde la adsorción del DBT puede llevarse a cabo.



Gráfica 1.- Conversión del DBT vs Tiempo (a Catalizadores Co/MoS_{2+x} (b) Catalizadores Ni/MoS_{2+x}).

7.5 Caracterización por micrografía electrónica de barrido

En la figura 19 se observa las imágenes por Microscopía electrónica de barrido de los catalizadores de Co/MoS_{2+x}.

En la figura 19a y 19b se puede observar la morfología del catalizador CoMoS0 de baja y alta amplificación respectivamente. El catalizador presenta una morfología tipo esponja con tamaño de partícula alrededor de 2 micras como se observa en la imagen de alta amplificación.

En la figura 19c y 19d se observa la morfología de los catalizadores CoMoS1 de baja y alta amplificación respectivamente. La imagen de baja amplificación de el catalizador CoMoS1 presenta una morfología de partículas irregulares, en alta amplificación se observa un tamaño de partícula de alrededor de 6 micras, observamos en la imagen de alta amplificación que el tamaño de hueco es alrededor de 4 micras.

En la figura 19e y 19f se observa la morfología del catalizador CoMoS4 de baja y alta amplificación respectivamente, en la imagen de baja amplificación presenta morfología de partículas de tipo queso presentando aglomerados con gran cantidad de huecos en la superficie, en alta amplificación se observa un tamaño de partícula mayor a 2 micras donde el tamaño de los huecos se observa que son alrededor de 2 micras.

En general las imágenes de los catalizadores CoMoS0, CoMoS1 y CoMoS4 sugieren estructuras muy porosas esto se debe al material desprendido de cada uno de los precursores en el momento de la descomposición hidrotérmica esto nos

sugiere que la cantidad y tamaño de poros presentes en las estructuras serán diferentes de acuerdo al tamaño del grupo del cual provienen. Por esta razón el catalizador CoMoS4 proveniente de precursor TMTBA con cadena tetraalquil amonio $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{N}$, al desprenderse de la estructura este grupo, presenta mayor tamaño de poros en la superficie del catalizador con respecto a CoMoS0 y CoMoS1, que provienen de TMA y TMTMA con grupo de NH_4 y $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ respectivamente.

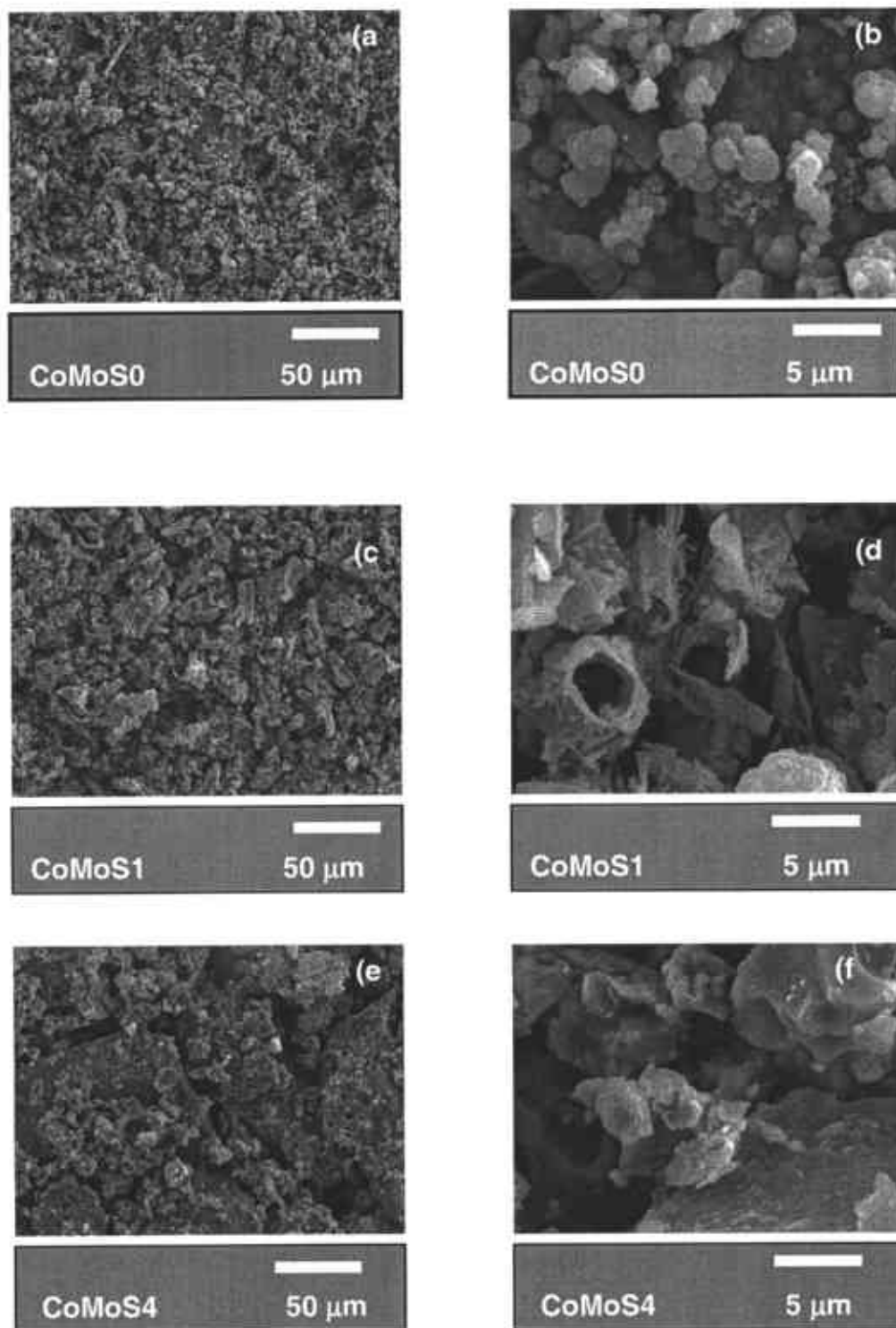


Figura 19.- Micrografías de barrido de los catalizadores $\text{Co}/\text{MoS}_{2+x}$ a baja (a,c,e) y alta (b,d,f) amplificación

En la figura 20 se observa las imágenes por Microscopía electrónica de barrido de los catalizadores de Ni/MoS_{2+x}.

En general las imágenes de los catalizadores Ni/MoS_{2+x} de baja amplificación a,c,d y g presentan una morfología tipo esponja de partículas irregulares. El tamaño de partículas en general está entre 2 y 5 micras como se observan en la imagen de alta amplificación b,d,f y h

Las imágenes de los catalizadores NiMoS0, NiMoS1, NiMoS3, NiMoS4 sugieren estructuras porosas, esto se debe al material orgánico desprendido de cada uno de los precursores en el momento de la descomposición hidrotérmica del precursor esto nos sugiere que la cantidad y tamaño de poros presentes en las estructuras serán diferentes de acuerdo al tamaño del grupo alquílico del cual provienen. Por esta razón el catalizador NiMoS4 proveniente de TMTBA con grupo tetraalquil amonio (CH₃CH₂CH₂)₄N, presentará mayor tamaño de poros en la superficie del catalizador con respecto a NiMoS1, NiMoS3 que provienen de TMTMA y TMTPA con grupos (CH₃)₄N y (CH₃CH₂CH₂)₄N respectivamente.

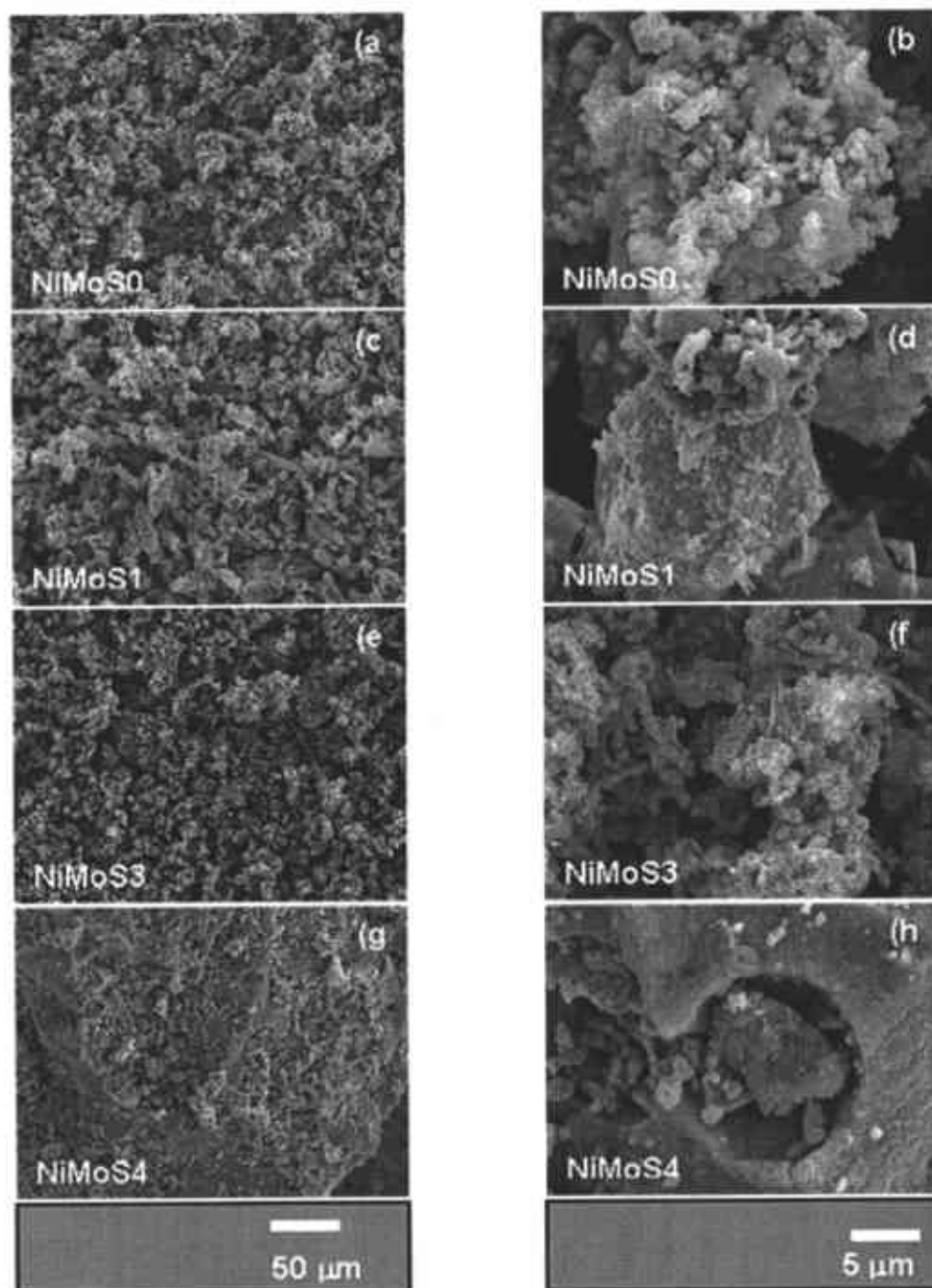


Figura 20.-.- Micrografías de barrido de los catalizadores Ni/MoS_{2+x} a baja ((a,c,e,g) y alta (b,d,f,h) amplificación

7.6 Caracterización por Microscopía electrónica de transmisión

En las figuras 21 y 22 se muestran las imágenes representativas del microscopio electrónico de transmisión de los catalizadores Co/MoS_{2+x} y Ni/MoS_{2+x} respectivamente.

En general todos los catalizadores presentan un conjunto de planos curvos irregulares en la dirección (002) en todas direcciones esto es característico de las estructuras pobremente cristalinas del MoS₂.

Las estructuras de los catalizadores Co/MoS_{2+x} y Ni/MoS_{2+x} aun cuando presentan en apariencia diferentes formas de imágenes éstas, son iguales en condiciones de los arreglos en los planos. La estructura pobremente cristalina del MoS₂ es debido a las condiciones de descomposición del precursor catalítico, ya que la parte orgánica de los precursores de tetraalquil amonio y del TMA salen en forma de gas, dejando gran cantidad de defectos en la estructura y menor número de apilamiento en las capas de S-Mo-S.

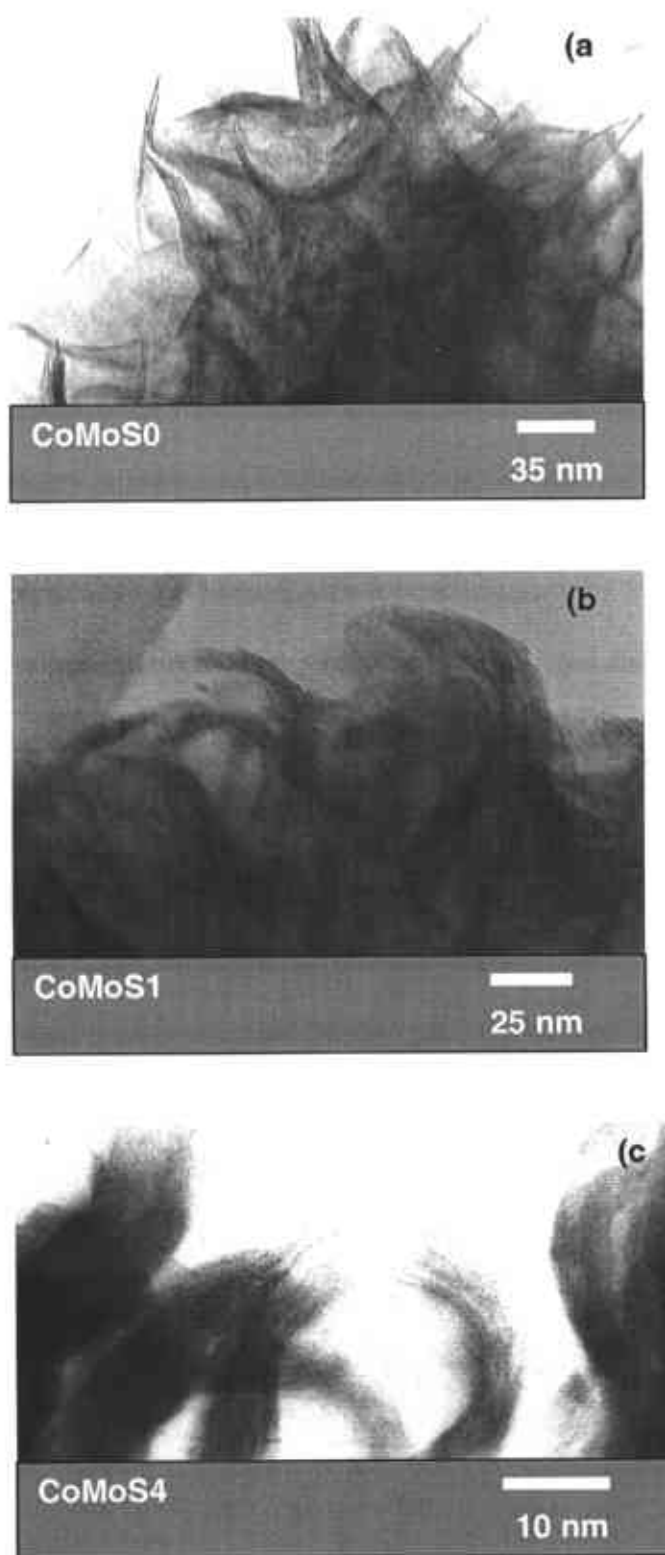


Figura 21.- Micrografías de los catalizadores Co/MoS_{2+x} por Microscopía electrónica de transmisión.

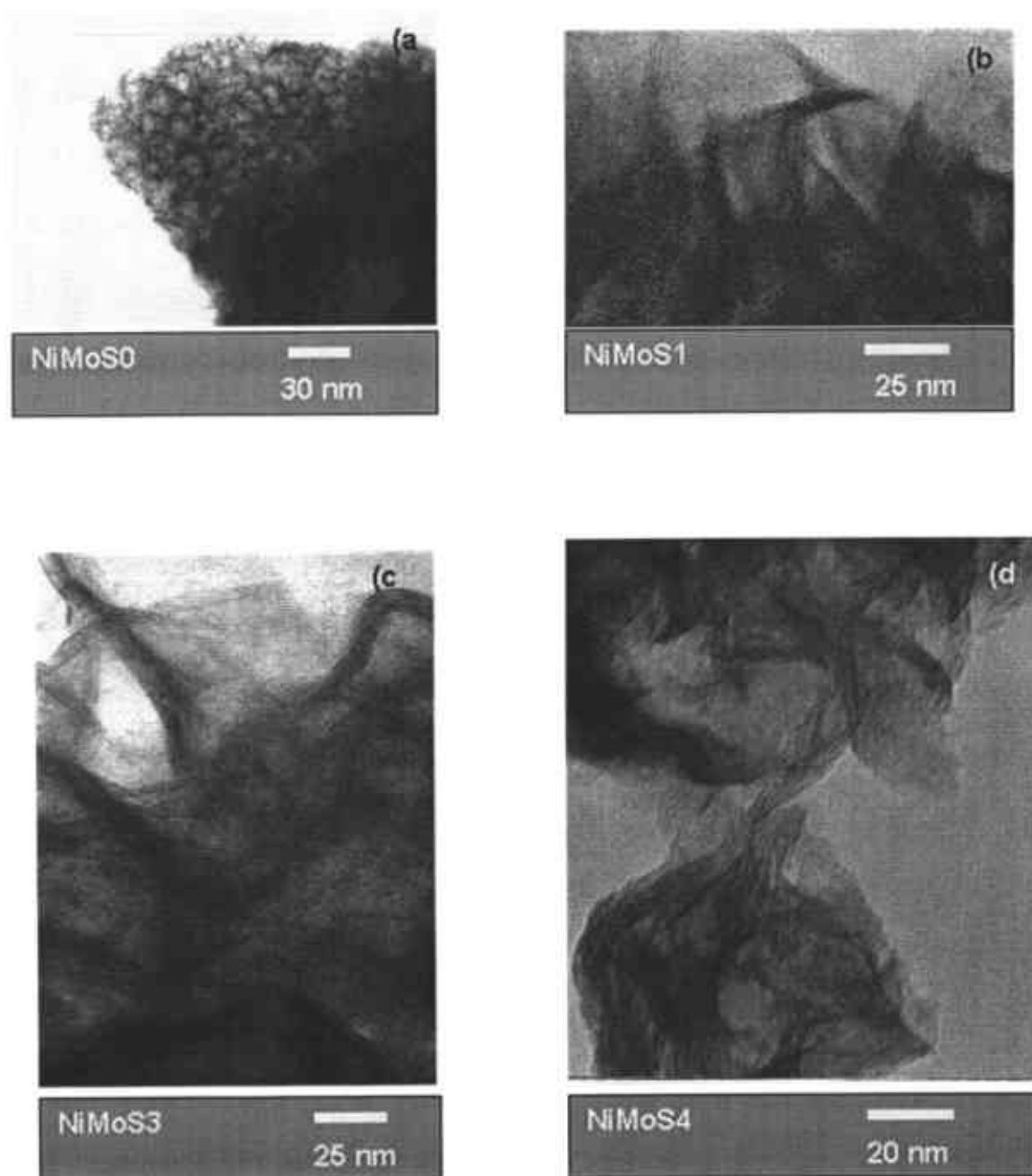


Figura 22.- Micrografías de los catalizadores Ni/MoS_{2+x} por Microscopía electrónica de transmisión.

8 Discusión de resultados

Los resultados obtenidos por análisis químico elemental nos muestran la relación atómica esperada del promotor en la estructura del MoS_2 .

Como se ha mencionado con anterioridad los difractogramas de rayos X muestran estructuras pobremente cristalinas de MoS_2 . con segregación de fases correspondientes a sulfuro de cobalto y sulfuro de níquel. Esta segregación se ve marcada en la relación atómica S/Mo la cual es mayor en los catalizadores promovidos con níquel, que los catalizadores promovidos con cobalto. Esta relación S/M se debe al tratamiento de H_2S el cual es sometido el material catalítico o bien el sulfuro del promotor adicionado.

De acuerdo a los patrones de difracción de los catalizadores Ni/MoS_{2+x} , estos presentan fases de sulfuro de níquel antes de reacción, las cuales cambian a fases más estables después de reacción, donde el Ni presenta un efecto sinérgico obteniendo de esta manera mayor actividad que los catalizadores con promotor cobalto.

En algunos trabajos de investigación se ha estudiado el efecto que tiene la cadena alquílica en la manera de obtener el MoS_2 como catalizador, estos estudios han sido realizados principalmente por Alonso et al. [10,14,36-38,49,51,52] en los cuales se demuestra la influencia de las cadenas alquílicas en la actividad catalítica, área superficial y morfología de los materiales.

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis es el efecto que produce la cadena alquílica en los catalizadores promovidos. Para los catalizadores

promovidos por cobalto se encontró que a medida que la cadena alquílica es mayor aumenta el área superficial teniendo un comportamiento similar al CoMoS1 y CoMoS4 antes de reacción, sin embargo, el área superficial después de reacción no presenta una tendencia definida ya que el CoMoS0 aumenta, para el CoMoS1 disminuye y para el CoMoS4 se mantiene. Lo que sugiere que la cadena alquílica del tetrabutyl influye en la estabilidad al catalizador, también se puede observar que el área superficial es independiente de la actividad catalítica debido a que su efecto es contrario a su área superficial ya que el CoMoS0 proveniente del TMA presenta mayor actividad.

Sin embargo, los catalizadores promovidos por níquel muestran resultados superiores en área superficial y actividad que los promovidos por cobalto.

En los catalizadores promovidos con Ni a partir de la cadena alquílica presentan un aumento en el área superficial después de reacción, esto se puede apreciarse en los resultados reportados en las figuras 16.

La actividad catalítica también se ve influenciada debido al grupo alquílico en los catalizadores promovidos con Ni debido a que la constante de velocidad K aumenta conforme el grupo alquílico es mayor, sin embargo, el catalizador NiMoS0 presenta la mas alta actividad pero una limitante es la inestabilidad del área superficial. Como se observa, es importante mencionar que la actividad catalítica no se ve influenciada directamente con el área superficial ya que la cantidad de sitios activos donde se lleva a cabo la catálisis cambia dependiendo del acomodo del Co o Ni en la superficie del MoS₂.

9 Conclusiones

- ❖ De acuerdo a los patrones de difracción de rayos X, los catalizadores no presentan una buena homogeneidad del promotor en la estructura del MoS_2 , ya que se observan segregaciones de fases bien definidas.
- ❖ El exceso de azufre en los catalizadores de NiMoS_{2+x} no presentan una secuencia creciente por efecto de la cadena alquílica de procedencia.
- ❖ Las estructuras de CoMoS_{2+x} son más estables que las estructuras de NiMoS_{2+x} .
- ❖ Los catalizadores más estables estructuralmente son NiMoS_4 y CoMoS_4 ya que no se modifica el área superficial después de reacción.
- ❖ Los catalizadores promovidos con níquel presentan mejor actividad que los catalizadores promovidos con cobalto debido al efecto sinérgico.
- ❖ La conversión del DBT en los catalizadores CoMoS_{2+x} es influenciada en forma decreciente por tamaño del grupo alquílico.



- ❖ La constante de velocidad K aumenta de acuerdo a la cadena alquílica de procedencia en los catalizadores de NiMoS_{2+x} .



10 Bibliografía

- 1) Química del petróleo y del gas, editorial Mir Moscú
- 2) Hidrotrating Catálisis, H. Topsoe, B.S. Calusen, F.E. Massoth
- 3) Weisser O. y S. Landa, Sulfide Catalyst: Their Properties and Aplications. Pergamon Press, Oxford, 470 pp. 1973.
- 4) Furimsky E. y C.H. Amberg. Canad. 1975. Properties and Surface Area of MoS_2 J. Chem. 53, 3567.
- 5) Grange, P. Catalytic Hydrodesulfurization. Catal. Rev. Sci. Eng. 21(1)135-181, 1980.
- 6) Voorhoeve RJH, Stuiver JCM (1971) J Catal 23:228-241.
- 7) Bohringer, W. y H. Schulz. Comparative evaluation of elemental reactions in HDS, HDO and HDN reaction networks of model compound. Bull. Soc. Chim. Belg.100(11-12): 831-840, 1991.
- 8) Daage M. y H.H. Murray. Coordination of DBT on MoS_2 : A Molecular Mechanics study. Prepins of the Symposium on the Mechanism of HDS/HDN Reactions. Division of Petroleum Chemistry, 206th National Meeting. American Chemical Society, Chicago, August 22-27, July, 1992, Budapest, Hungary. Elsevier Science Publisher p. 571-580, 1993.
- 9) Daage M. R.R. Chianelli y F. Ruppert. Structure-Function Relation in Layered transition Metal sulfide Catalysts. Congress on Catalysis, 19-24 July, 1992. Budapest, Hungary. Elsevier Science Publisher p. 571-580, 1993.
- 10) Alonso G. M. Del Valle, J. Cruz y S. Fuentes. Study of MoS_2 Catalyst Prepared in situ for Hdodesulfurization Reactions. American Institute of Physics conference Proceedings 378:552-555, 1996.
- 11) R.R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kosztelan, I. Hafnez and H. Toulhoat; Sabatier Principle and HDS periodic trends.
- 12) T.A. Pecoro and R.R. Chianelli, J. Catal., 67, 430-445 (1984).

- 13) S. Fuentes, G. Díaz, F. Pedraza, H. Rojas y N. Rosas. The influence of a New Preparation Method on the catalytic prepared of CoMo and NiMo sulfides, *J. Catal.* 113:535-539, 1988.
- 14) Alonso G., M. Del Valle, J. Cruz, V. Petranovskii, A. Licea-Clacerie y S. Fuentes. Preparation of MoS₂ Catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates. *Catalysis Catal. Today* 43 (1998)117.
- 15) M. Zdrzil, Recent advances in catalysis over sulphides.
- 16) Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?, Sergio Fuentes, Gabriela Díaz Guerrero, SEP, *La ciencia/59 desde México*.
- 17) Principles of catalyst development, James T. Richardson, 1928, M.V. Twigg, M.J. Spencer
- 18) Shuit GCA, Gates BC (1973) *AIChE Journal* 19:417
- 19) Lipsch JMJG, Schuit GCA (1969) *J Catal* 15:163,179,174
- 20) Massoth FE (1977) *J less-Common Metals* 54:343.
- 21) Mitchell PCH, Trifiro F (1974) *J Catal* 37:350
- 22) Voorhoeve RJH (1971) *J Catal* 23:236
- 23) Farragher AL, Cossec P (1973) *Proc 5th int Cong Catal Higtower JW* (ed) North Holland, Amsterdam, p 1301.
- 24) Farragher AL (1977) *Symp on the Role of solid state Chemistry in Catalysis*, ACS Meeting, New Orleans
- 25) Hagenbach G. Delmon B (1971) *CR Acad Sc Paris*, t 273
- 26) Hagenback G. Caurty Ph Delmon B (1973) *J catal* 51:264
- 27) B. Delmon, in *Proceeding of the third International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Ann A. Michigan, August 19-23, 1979, pp. 73-85.
- 28) H. Toopsoe. B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel and S. Monrey, *J. Catal.*, 68(2), 433(1981).
- 29) V.H.J. de Beer, J.C. Duchet and R. Prins, *Ibid.*, 72, 369-372 (1981).
- 30) J. Bernard, J. Oudar, N. Borbouth, E. Margot and Y. Berthier.
- 31) P. Ratnasamy and S. sivasanker, *Catal.Rev. SCI. Eng.*, 23(3), 401 (1980).
- 32) R.R. Chianelli, *Catal. Rev. SCI. ENG.*, 28(3y4), 361-393 (1984).

-
- 33) P. Ratnasamy and S. Sivansanker, *Catal. Rev.Sci. Eng.*, 22(3), 401(1980).
 - 34) R.W. Phillips and A.A. Fote. *J. Catal.*, 41, 168(1976).
 - 35) Kruss, G. *Justus Liebigs Ann Chem* 225:29 Citado en Braver 1965
 - 36) G. Alonso, *Inorg. Chim.* 316 p. 105-109 (2001)
 - 37) G. Alonso, *Catalysis Letters* 52 (1998) 55-61.
 - 38) G. Alonso, G. Aguirre, I.A. Rivero, J. Cruz y S. Fuentes, *Inorg. Chim.* 274 p. 108-110, 1998.
 - 39) R.R. Chianelli, T.A Pecoraro, T. R. Halbert, W.H.Pan and E.I.stielfo *Ibid.*, 86, 226-230 (1984).
 - 40) B. Delmon, *Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem.*, 53(17), 2542 (1975).
 - 41) Muneyoshi Yamada, *Catálisis Surveys From Japón* 3(1999) 3-15.
 - 42) M. del Valle, *Catalysis Letters* 54(1998) 59-63.
 - 43) J. Mijoin, *Catalysis Letters* vol. 71 No. 3-4, 2001.
 - 44) Turbochrom professional user's guide.
 - 45) *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Edited by Francis Delanng, 1984.
 - 46) Douglas A. Skoog, Donald M. West, *análisis instrumental*, Segunda edición, Interamericana, México D.F. 1987.
 - 47) WWW.geocities.com/CapeCanaveral/lab/1987/Fundam3.html
 - 48) G. Alonso, *síntesis de equipos de caracterización (resumen)*.
 - 49) G. Alonso, *Tesis Doctoral, preparación insitu, análisis espectroscópico y reacción de hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno con catalizadores de MoS₂ y WS₂*.
 - 50) E. Furimsky, *Catal. Rev.-SCI. ENG.*, 22(3), 371-400(1980).
 - 51) G. Alonso, *Inorg. Chim. Acta* 316 (2001) 105-109
 - 52) G. Alonso, G. Berhault, A. Aguilar, V. Collins, C. Ornelas, S. Fuentes, R.R. Chianelli, *Journal of Catalysis* 208, 359-369(2002).
 - 53) S. Harris and R.R. Chianelli, *J. Catal.*, 98(1986) 17.
 - 54) S.I. Kondratev, S.B. Nikishenko, G.V. Antoshin, A.A. Slinkin, E.A. Fedorovskoya and Kh. M. Minochev, *Kinet. Katal.*, 26
-