

**Centro de Investigación Científica y de
Educación Superior de Ensenada**



**ESTUDIO DE COMPUESTOS SULFURADOS DE NI-W
COMO CATALIZADORES EN REACCIONES
DE HIDROGENACION**

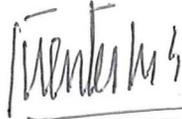
TESIS

DOCTORADO EN CIENCIAS

AMELIA OLIVAS SARABIA

Ensenada, Baja California, Mexico. Diciembre de 1998.

TESIS DEFENDIDA POR
AMELIA OLIVAS SARABIA
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE



Dr. Sergio Fuentes Moyado

Director del Comité



Dr. Miguel Avalos Borja

Miembro del Comité



Dr. Juan Cruz Reyes

Miembro del Comité



Dr. Mario Humberto Farías Sánchez

Miembro del Comité



Dr. Leonel Susano Cota Araiza

*Jefe del Departamento de Física de
Materiales*



Dr. Federico Graef Ziehl

Director de Estudios de Posgrado

10 de diciembre de 1998

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE
ENSENADA**

**DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES**

**ESTUDIO DE COMPUESTOS SULFURADOS DE Ni-W COMO
CATALIZADORES EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN**

**que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS presenta:**

AMELIA OLIVAS SARABIA

Ensenada, Baja California, México. Diciembre de 1998.

RESUMEN de la tesis de **Amelia Olivas Sarabia**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de **DOCTOR EN CIENCIAS** en **FISICA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California, Mexico. Diciembre de 1998.

ESTUDIO DE COMPUESTOS SULFURADOS DE Ni-W COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN

Resumen aprobado por:



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Director de Tesis

Se analizaron por difracción de rayos X y microscopía electrónica catalizadores másicos, 3 grupos de muestras de sulfuro de níquel y un grupo de sulfuros bimetalicos de Ni-W. Los especímenes de sulfuro de Ni fueron preparados por el método clásico de precipitación homogénea de sulfuros con 2 variantes. La primera consistió en la variación del tiempo de homogenización, y la segunda en la temperatura de sulfuración. La presencia de otras fases, además de las reportadas previamente en la literatura, se puso en evidencia a partir de los resultados de caracterización.

Las muestras de sulfuros bimetalicos se prepararon por descomposición de una tiosal impregnada con valores de $r = 0.15, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7$ y 0.8 , donde $r \equiv \text{Ni} / [\text{Ni} + \text{W}]$. Los resultados de caracterización mostraron que la estructura del catalizador cambió a medida que se adicionó el metal promotor.

La actividad catalítica de todas las muestras se probó en la reacción de hidrogenación de la ciclohexanona en un microrreactor de flujo continuo a presión atmosférica. Se registró alta selectividad hacia ciclohexeno para todos los catalizadores. Así mismo, no se observó relación alguna entre el área superficial y la actividad catalítica. Se encontró para el caso de los sulfuros mixtos, que el efecto sinérgico se presenta en las muestras con r igual a 0.7 .

Palabras clave: Hidrogenación, catalizadores bimetalicos sulfurados, ciclohexanona.

ABSTRACT of the Thesis of **Amelia Olivas Sarabia**, presented as a partial fulfillment to obtain the **DOCTOR IN SCIENCES** degree in **APPLIED PHYSICS**, subfield of **PHYSICS OF MATERIALS**. Ensenada, Baja California, México. December, 1998.

**STUDY OF Ni-W SULFIDE COMPOUNDS AS CATALYSTS IN
HYDROGENATION REACTIONS**

ABSTRACT

Unsupported catalysts, three groups of nickel sulfide and one group of Ni-W sulfide, have been analyzed by X-ray diffraction and electron microscopy. The nickel sulfide samples were prepared by the homogeneous sulfide precipitation method following two variations. The first one was based on the change of the homogenization time, and the second one on the sulfiding temperature. The appearance of other phases, besides those reported by the literature, have been observed from the characterization results of these catalysts.

The Ni-W sulfide samples were prepared by the impregnated thiosalt decomposition method with $r = 0.15, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7,$ and 0.8 , where $r \equiv \text{Ni} / [\text{Ni} + \text{W}]$. The characterization measurements showed that the catalyst structure changes as the amount of the metal precursor is increased.

The catalytic activity of all samples, Ni sulfide and Ni-W sulfide, is tested by the hydrogenation of cyclohexanone using a dynamic atmospheric-pressure microreactor. A high selectivity of the catalysts toward cyclohexene was observed during the reactions. No relationship between surface area and catalytic activity was found. For the Ni-W sulfide catalysts, the synergistic effect was determined to be predominant for the $r = 0.7$ samples.

Keywords: Hydrogenation, bimetallic sulfide catalysts, cyclohexanone.

DEDICATORIA

A mis hijos, Arturo y Osvaldo.
Quienes siguen maravillándome

A mi madre Rosario Sarabia.
Con entrañable afecto

In memoriam Matías Olivas Alemán, mi padre.
Por sus gratos y apacibles recuerdos

AGRADECIMIENTOS

Muy sinceramente a las siguientes personas e instituciones que me brindaron su ayuda.

Al Dr. Sergio Fuentes por su oportuna asesoría.

A los Drs. Miguel Avalos, Mario Farías, Juan Cruz y Fernando Ortega honorables miembros del comité de tesis.

Al Dr. Luis A. Torres por animarme a continuar estudiando.

A los Drs. Enrique Sámano y Vitali Petranovskii por sus sugerencias y apoyo.

A Felipe Ramírez, Cuauhtémoc Samaniego y Lydia Alvarez por su compañerismo.

A los Sres. Francisco Ruiz, Israel Gradilla, Gumesindo Vilchis y Alejandro Tiznado por su apoyo técnico.

Al Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM ejemplo de desempeño académico.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada por la oportunidad de estudiar en su programa de excelencia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por otorgarme la beca de estudios de posgrado.

A la Universidad Autónoma de Baja California, Unidad Tijuana, por permitirme el uso de su laboratorio en la Facultad de Ciencias Químicas.

Al Instituto Tecnológico de Tijuana por apoyo técnico.

CONTENIDO

	<u>Página</u>
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1 Objetivo de la investigación	10
II. MATERIALES Y MÉTODOS	13
II.1 Reactivos	13
II.2 Preparación de catalizadores másicos de Ni-S	13
II.2.1 Variación del tiempo de homogenización	13
II.2.2 Variación de la temperatura de sulfuración	14
II.3 Preparación de catalizadores másicos de Ni-W-S	14
II.3.1 Precursor del sulfuro de tungsteno	14
II.3.2 Precursores mixtos de níquel-tungsteno	15
II.3.3 Descomposición de los precursores	15
II.3.4 Preparación del sulfuro de tungsteno	15
II.4 Caracterización física	16
II.4.1 Area superficial	16
II.4.2 Difracción de rayos X	16
II.4.3 Microscopía electrónica	17
II.4.4 Espectroscopía Auger	17
II.5 Actividad catalítica	18
II.5.1 HDO de la ciclohexanona	18

III. RESULTADOS	21
III.1 Caracterización del sulfuro de níquel	21
III.1.1 Variación del tiempo de homogenización	21
III.1.2 Variación de la temperatura de sulfuración	26
III.2 Conducta catalítica del sulfuro de níquel	35
III.3 Caracterización del sulfuro de tungsteno y de los sulfuros bimetálicos	37
III.4 Conducta catalítica del sulfuro de tungsteno y de los sulfuros bimetálicos	47
IV. DISCUSIÓN	50
IV.1 Acerca de los sulfuros de níquel	50
IV.2 Acerca de los sulfuros bimetálicos	55
V. CONCLUSIONES	58
V.1 Acerca del sulfuro de níquel	58
V.2 Acerca de los sulfuros bimetálicos	59
V.3 Generales	59
LITERATURA CITADA	61
APÉNDICE 1	69
Preparación de catalizadores	69
APÉNDICE 2	70
Reactor continuo de flujo de pistón (PFA)	70
APÉNDICE 3	
Cromatograma típico de la mezcla de reacción, para la HDO de la CHA	74

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1	Representación esquemática del modelo de intercalación	4
2	Esquema representando el modelo de contaco sinérgico	6
3	Representación esquemática del modelo de fase mixta	7
4	Esquema representando el modelo geométrico de cúmulo	8
5	Representación esquemática del modelo de Daage	9
6	Esquema de la reacción de HYD de la ciclohexanona	12
7	Microrreactor de régimen dinámico a presión atmosférica, para las pruebas de actividad catalítica en la HYD de la ciclohexanona	20
8	Gráfica de área superficial de las muestras de sulfuro de níquel cuando se varía el tiempo de homogenización	22
9	Difractogramas de rayos X para las muestras de sulfuro de níquel cuando se varía el tiempo de homogenización	23
10	Micrografías de SEM para sulfuro de níquel: a) 4 h/ 673 K y b) 36 h/ 673 K	24
11	Micrografías de SEM para sulfuro de níquel: a) 4 h/ 373 K y b) 36 h/ 373 K	28
12	Gráfica de área superficial de sulfuro de níquel con relación a la temperatura de sulfuración para 4 y 36 h	30
13	Difractogramas de rayos X: 13a. Para sulfuro de Ni preparado a 4 h de homogenización variando la temperatura de sulfuración en 373 K, 2) 473 K, 3) 573 K, 4) 673 K,	31
	13b. Para sulfuro de Ni preparado a 36 h de homogenización variando la temperatura de sulfuración en 1) 373 K, 2) 473 K, 3) 573 K, 4) 673 K	32
14	Velocidades intrínsecas para muestras de NiS en función de la temperatura de sulfuración	36
15	Area superficial de catalizadores de Ni-W-S con $r = \text{Ni}/[\text{Ni}+\text{W}]$	37
16	Difractogramas de rayos X para muestras de Ni-W-S con proporción atómica $r = \text{Ni} / [\text{Ni} + \text{W}]$ de 0.15, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.8	38
17	Micrografías de TEM de WS ₂ mostrando la estructura desordenada llamada “pobrementemente cristalina”	39
18	Micrografías de alta resolución de TEM y patrón de difracción de electrones de muestras de Ni-W-S con valor de $r = 0.15$ y 0.3	40
19	Micrografías de alta resolución de TEM y patrón de difracción de electrones de muestras de Ni-W-S con valor de $r = 0.5, 0.6$ y 0.7	41
20	Micrografías de alta resolución de TEM y patrón de difracción de electrones de muestras de Ni-W-S con valor de $r = 0.8$	42
21	Valor estadístico del número de capas n para el plano (002) en WS ₂	44

LISTA DE FIGURAS (continuación)

22	Frecuencia de aparición de los cristalitas de WS_2 como una función de la longitud L del plano (002)	45
23	Espectro de AES para 4 muestras de Ni-W-S preparados con diferente valor de r	47
24	Gráfica de velocidad intrínseca de catalizadores bimetálicos sulfurados en relación a la proporción atómica $r = Ni/[Ni+W]$	49
25	Cantidades relativas de las fases de NiS cuando se varia el tiempo de homogenización	52

LISTA DE TABLAS

<u>Tabla</u>		<u>Página</u>
I	Espaciado interplanar experimental por difracción de electrones para muestras sulfuradas a 673 K, con diferentes tiempos de homogenización, comparado con los planos más cercanos de varios compuestos de sulfuro de níquel.....	25
II	Actividad catalítica durante la HDO de la ciclohexanona, medida a 180 °C, para sulfuros de níquel con 4,12 y 36 h de homogenización, sulfurados a 400 °C.....	26
III	Razón de concentración atómica S/Ni para los catalizadores obtenida por EDS.....	27
IV	Distancias interplanares determinadas experimentalmente de un grupo de muestras con 4 h de homogenización, variando la temperatura de sulfuración.....	33
V	Distancias interplanares experimentales de un conjunto de muestras con 36 h de homogenización, variando la temperatura de sulfuración.....	34
VI	Actividad catalítica durante la HDO de la ciclohexanona para sulfuros de níquel con 4 h y 36 h de homogenización, sulfurados a diferentes temperaturas.....	35
VII	Actividad catalítica durante la HDO de la ciclohexanona para sulfuros mixtos de níquel-tungsteno.....	48

ESTUDIO DE COMPUESTOS SULFURADOS DE Ni-W COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN

I. INTRODUCCIÓN

Los sulfuros de metales transicionales se han usado como catalizadores desde hace más de sesenta años en la industria petroquímica en procesos de hidrotratamientos; hidrodesulfuración (HDS), hidrogenitrogenación (HDN), hidrodeoxigenación (HDO), y otros (Weisser y Landa, 1973). Estos procesos son, esencialmente, reacciones de hidrogenación total en las cuales los catalizadores manifiestan gran selectividad hacia el rompimiento de enlaces carbón-azufre (C-S), carbón-nitrógeno (C-N) y carbón-oxígeno (C-O).

En la hidrogenación del grupo carbonilo en aldehidos y cetonas, se utilizan comúnmente catalizadores metálicos como cobre, níquel, cobalto, platino, paladio, rodio y rutenio (Pecoraro y Chianelli, 1981; Rylander, 1985). En particular, en los procesos de síntesis del campo de la química fina.

La química fina se caracteriza por involucrar moléculas orgánicas que exhiben complejidad estructural, debido a la polifuncionalidad y/o a la presencia de heteroátomos como son: oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, etc. También se caracteriza porque su producción es pequeña, desde unos cuantos kilogramos hasta unas miles de toneladas por año, pero con un alto valor agregado (Jenck, 1991).

Por otra parte, el proceso de HDO ha llamado considerablemente la atención en la década pasada por varias razones. Principalmente porque, junto con los procesos de HDS y HDN, es una posible alternativa para la incineración térmica de líquidos orgánicos tóxicos de desecho. La validez de esta propuesta está en función del hecho de que la toxicidad de los líquidos orgánicos de desperdicio es causada principalmente por compuestos conteniendo heteroátomos en su estructura química. Estos hidropocesos, además de convertir los heteroátomos en compuestos inorgánicos fácilmente eliminables, también producen químicos orgánicos reciclables, no tóxicos (Gioia, 1991).

Otra razón importante es que los catalizadores sulfurados que se usan normalmente en las reacciones de HDS y HDN, son envenenados precisamente por heterocompuestos conteniendo oxígeno (Yoshimura *et al.*, 1991).

Tradicionalmente, los catalizadores a base de sulfuros se han utilizado como catalizadores de hidrogenación total; por ejemplo, los sulfuros de molibdeno y de tungsteno. Originalmente, fueron concebidos para resolver los problemas de desactivación y envenenamiento del catalizador con compuestos sulfurados, presentes frecuentemente en materiales crudos, además de que resultaron ser resistentes a depósitos carbonáceos (Chianelli *et al.*, 1995).

El interés por encontrar nuevas aplicaciones a los catalizadores a base de sulfuros de metales transicionales ha aumentado en los últimos años. Esto se refleja en los estudios de reacciones de hidrogenación de propileno (Ramanathan, 1985) y de deshidrogenación de isobutano (Resasco, 1993) con catalizadores de W y Ni, respectivamente. En ellos se nota un aumento notable en la selectividad y estabilidad de los catalizadores.

Los fenómenos de sinergia son conocidos y de gran importancia industrial, en catalizadores compuestos de metales del grupo VI (Mo y W) y metales del grupo VIII del cuarto periodo (Cu, Ni y Fe llamados promotores) en estado sulfurado (Grange, 1980). Beuther y colaboradores (1959), publicaron el primer estudio sistemático sobre el efecto promotor y fue acerca de la actividad de hidrodesulfuración de CoMo y NiMo soportados en alúmina, como una función del radio atómico.

Los catalizadores industriales son materiales que incluyen la asociación del metal y su promotor a un soporte de gran superficie específica, que permite optimizar la dispersión de la fase activa. Los estudios de investigación básica generalmente se hacen con sulfuros máxicos, con el fin de eliminar los efectos causados por el soporte. Estos materiales se utilizan desde hace varias décadas; aunque, los aspectos fundamentales de su acción catalítica no son aún bien comprendidos. Por tal motivo, se han propuesto alrededor de 17 teorías con el propósito de explicar este efecto sinérgico, las más notables son:

a) Modelo de monocapa.

Fue desarrollado por Lipsch y Schuit (1969), siendo uno de los modelos más antiguos y posteriormente ampliado por Schuit y Gates, (1973). Ellos afirman que se forma una monocapa de óxido de Mo en el soporte de alúmina en los catalizadores calcinados. Los átomos superficiales de oxígeno son reemplazados por átomos de azufre, sin modificar la estructura del óxido. Massoth, (1975), consideró algunos efectos estéricos observados y el contenido de azufre. En este modelo, el lugar y la función del promotor no se precisan.

b) Modelo de intercalación o teoría geométrica.

Este modelo, desarrollado por Voorhoeve y Stuiver, (1971), propone una posición geométrica para los átomos del promotor, los cuales se encuentran pseudointercalados entre las capas del sulfuro de Mo, pero conservando la descripción del modelo de monocapa en forma oxidada.

Farragher y Cosse (1972), afirman que la monocapa oxidada se destruye parcialmente en el momento de la sulfuración. Esto conduce a la formación de cristalitas de MoS_2 , sobre los cuales los átomos del promotor decoran los bordes.

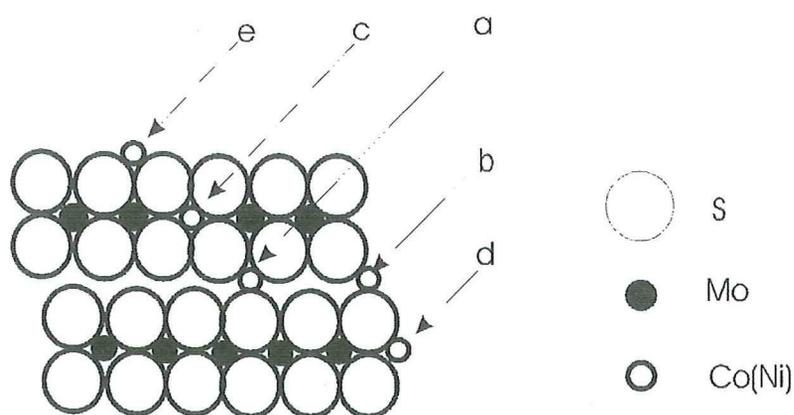


Figura 1. Representación esquemática de MoS_2 con diferentes posiciones del promotor.
a) Intercalación en el interior, b) pseudo-intercalación, c) sustitución en el interior, d) sustitución en los bordes y e) posición en el plano basal

c) Modelo de contacto sinérgico.

Este modelo formulado por Delmon y colaboradores (Hagembach *et al.*, 1970, 1973, 1974; Gajardo *et al.*, 1979; Delvaux *et al.*, 1979; Göbolos *et al.*, 1984) consideran una cooperación entre fases separadas. Sugiere que la sulfuración destruye la monocapa y, que sobre el catalizador sulfurado, el metal promotor se separa formando una segunda fase cuando se encuentra en cantidades considerables.

Los cristales de MoS_2 y los de sulfuro de metal promotor, al ponerse en contacto entre ellos, modificarían sus propiedades electrónicas generando la sinergia.

En este modelo, los sitios activos están más definidos y no hay metal promotor en la fase que contiene al metal base.

Una variante de este modelo fue propuesta por los mismos autores (Gajardo *et al.* 1980, 1982; Delmon *et al.*, 1994, 1995) llamado “control a distancia”. Al modelo lo refuerzan con la hipótesis de que existe una migración de átomos de hidrógeno por derrame (Hso, por su sigla en inglés) del sulfuro promotor hacia el catalizador. La teoría de control a distancia supone que el Hso cambia la coordinación de los átomos potencialmente activos de la superficie.

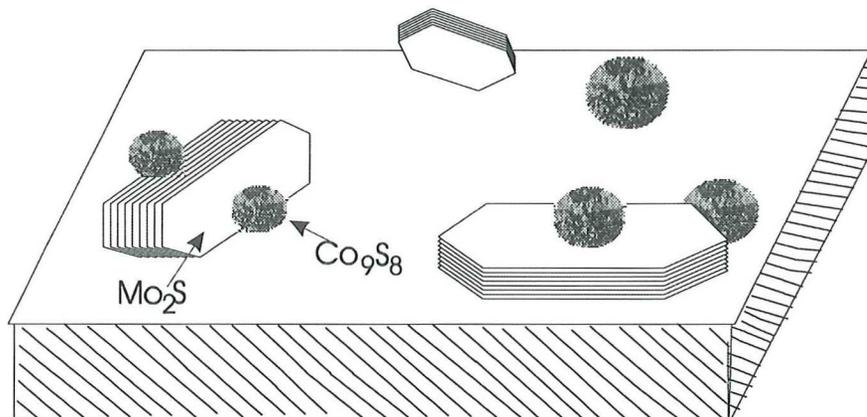


Figura 2. Representación esquemática del sistema bifásico $\text{MoS}_2\text{-Co}_9\text{S}_8$

d) Modelo de fase mixta.

Topsoe y colaboradores (Topsoe *et al.*, 1979, 1981; Wivel *et al.*, 1981; Topsoe y Topsoe, 1982), actualizan este modelo. En un catalizador bimetálico sulfurado sobre alúmina, el promotor se encuentra en fases distintas. Una parte forma un sulfuro, otra se coloca en sitios tetraédricos del soporte y una tercera parte forma una fase mixta, CoMoS . Ellos observan una correlación entre la cantidad de fase mixta y la actividad catalítica.

Las variaciones en la cantidad de fase mixta dependen de los diferentes tratamientos a los que se somete el catalizador (calcinación, sulfuración, etc.).

La estructura del sulfuro mixto se conoce mejor cada vez, y son numerosos los grupos que concuerdan con el modelo de sulfuro de Mo activado por los átomos del metal promotor (Topsoe, 1981; Topsoe *et al.*, 1984, 1993; Topsoe y Clausen, 1984).

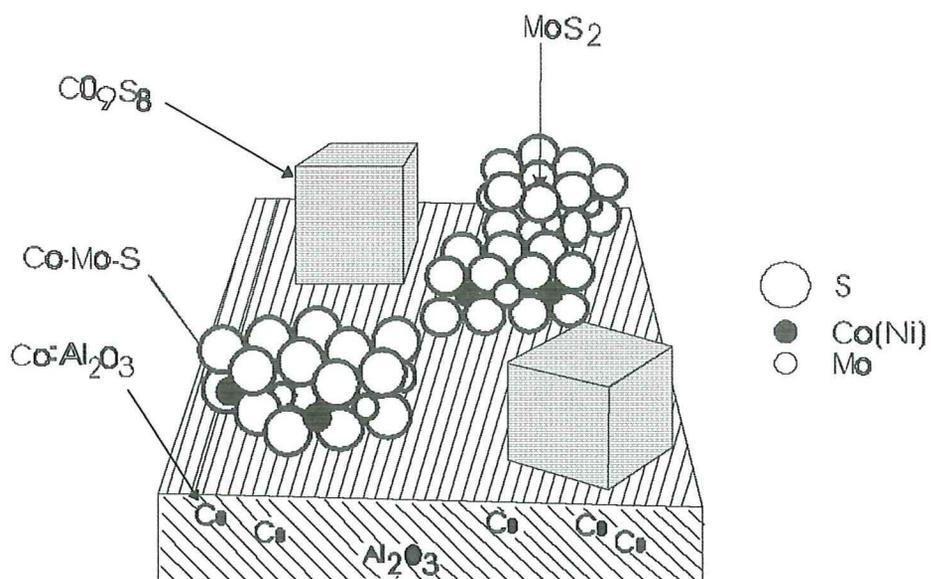


Figura 3. Esquema representando las diferentes fases presentes en un catalizador soportado en alúmina.

e) Teoría electrónica.

Pecoraro y Chianelli (Pecoraro y Chianelli, 1981; Chianelli *et al.*, 1984) complementaron el modelo de la fase CoMoS con cálculos de ocupación de niveles electrónicos en los sulfuros de las tres series de metales de transición, encontrando que el carácter “d” de estos sulfuros es determinante. En este modelo electrónico se explica el efecto promotor del Ni o Co hacia Mo, como una transferencia electrónica que aumenta el número de electrones en la banda “d” del Mo, y el efecto inhibitor del Cu como una transferencia electrónica del Mo hacia el Cu.



Figura 4. Modelo geométrico de cúmulo propuesto para los cálculos de orbitales moleculares. (MoM^nS_9 , $M^n = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$).

f) Modelo de Daage.

Para explicar la naturaleza de los sitios activos en hidrogenación y HDS, en catalizadores de MoS_2 , Daage (Daage *et al.*, 1993) propuso un modelo sencillo que supone que las partículas de catalizador están compuestas de discos de n capas de espesor y diámetro d , como se ilustra en la figura 5. La capa superior e inferior tienen tantos sitios borde como sitios “arista”(rim sites) mientras que las capas intermedias sólo tienen sitios

borde. La superficie de la tapa del disco es el plano basal que se supone inerte. De acuerdo a este modelo, las reacciones de hidrogenación ocurren exclusivamente en los sitios arista, mientras que la HDS sucede tanto en los sitios borde como en los arista. Además, sugiere que la HDS de moléculas grandes requiere que los microcristales del catalizador tengan, al menos, tres capas moleculares de apilamiento para acomodar a esa molécula.

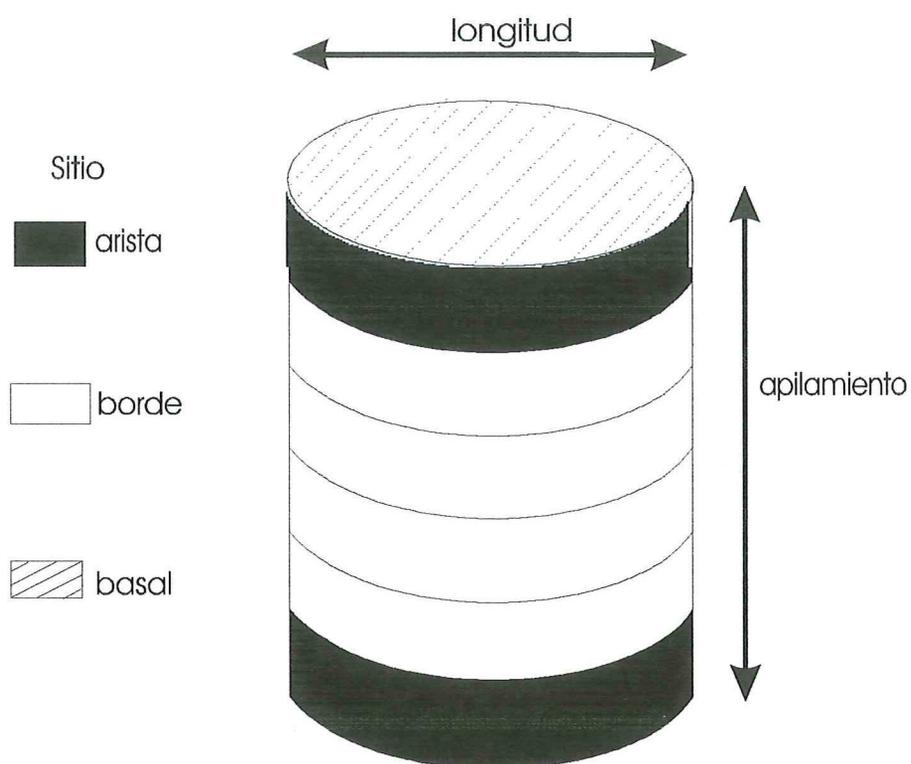


Figura 5. Esquema del modelo de partícula con sitios borde y arista.

Estudios comparativos de propiedades catalíticas de WS_2 y MoS_2 pueden encontrarse en la literatura. Sin embargo, este último material se ha estudiado más extensivamente. En la mayoría de los casos, la información obtenida sobre el MoS_2 se usó para predecir propiedades en sistemas WS_2 , debido a que las estructuras cristalográficas son idénticas. Sin embargo, el trabajo de Furimsky (Furimsky, 1980) muestra que tales predicciones no son siempre válidas a menos que el trabajo experimental se realice bajo condiciones similares.

Todos los modelos propuestos de sistemas promovidos describen al Co o Ni muy cerca y/o en los bordes de WS_2 o MoS_2 , compartiendo átomos de S, estableciendo un estado tal entre los compuestos que forman un par sinérgico que optimiza la actividad catalítica (Chianelli, *et al.*, 1994). Este estado se puede establecer en la superficie del MoS_2 promovido por Co o en la superficie de Co_9S_8 promovido por Mo. A este efecto se le llama “sinergia biunívoca”, y todos los sistemas promovidos por catalizadores pueden localizarse en un diagrama de fases binario inmiscible apropiado para el sistema.

La presencia del promotor en los bordes del MoS_2 es aún controversial y ningún modelo da la estructura precisa de la fase activa que sea consistente con los resultados experimentales reportados en la literatura.

I.1 Objetivo de la investigación.

Un mejor entendimiento de las propiedades catalíticas de los sulfuros catalizadores, y de la localización de los sitios activos requiere de un adecuado conocimiento de la microestructura y superficie de los catalizadores. Los métodos de preparación son la base

fundamental para lograr determinadas características. Su influencia es decisiva en la disposición de los metales en el catalizador.

Por lo anterior, en el presente trabajo se decidió variar las condiciones de preparación como son, el tiempo de homogenización y la temperatura de sulfuración en el método de síntesis del sulfuro de níquel. Esta investigación tiene como objetivo correlacionar las propiedades estructurales de los compuestos que se obtengan al variar estos parámetros con la actividad catalítica que presenten. Además, se estudia el comportamiento catalítico como función de la relación atómica $r = \text{Ni}/(\text{W}+\text{Ni})$ para determinar la composición que presente el efecto sinérgico, lo cual permitirá encontrar una nueva aplicación a los catalizadores sulfurados de níquel y níquel-tungsteno.

El grupo carbonilo de aldehídos y cetonas puede ser hidrogenado en presencia de catalizadores sulfurados a grupo metilo o metilénico aunque también es posible la hidrogenación parcial a grupo hidroxilo. La ciclohexanona es un compuesto cetónico de gran importancia química, la cual se selecciona como molécula modelo dadas sus propiedades y dado que también presenta una estructura molecular favorable para profundizar en el conocimiento de la selectividad de tales catalizadores; por ejemplo, la selectividad axial-ecuatorial y la enantioselectividad. El estudio del comportamiento catalítico del WS_2 , los compuestos de NiS y los de Ni-W-S , todos ellos másicos, en reacciones de hidrogenación de ciclohexanona, se inicia con este trabajo de tesis cuyos primeros resultados están por publicarse (Olivas *et al.*, 1998). En la figura 6 se muestran las rutas alternas de hidrogenación de la ciclohexanona (Neri *et al.*, 1994).

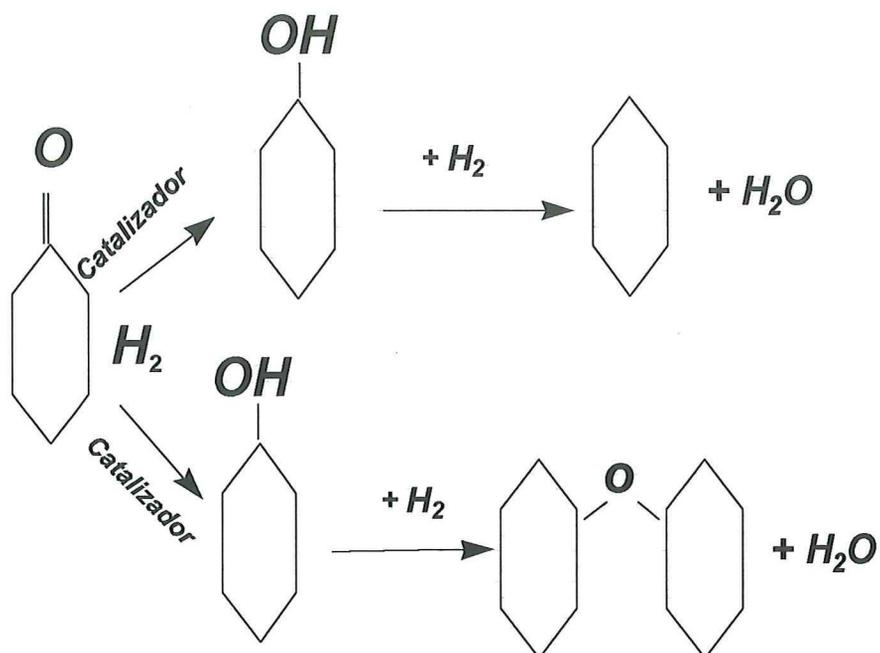


Figura 6. Esquema de la reacción de hidrogenación de la ciclohexanona.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

II.1 Reactivos

Las sustancias utilizadas en las síntesis de los catalizadores son grado reactivo y suministradas por las compañías Aldrich y Baker. Los gases empleados en la reacción y en el análisis cromatográfico son de ultra alta pureza.

II.2 Preparación de catalizadores másicos de Ni-S

El proceso de síntesis de catalizadores de Ni y S sin soporte se divide en dos etapas. Estas etapas son: preparación de los precursores y descomposición de los mismos. Los precursores prácticamente son intermediarios, los cuales al sulfurarse generan los catalizadores.

Una solución diluida (1×10^{-2} M) de nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se calienta a 353 K en agitación continua. Después, se agrega lentamente una solución de sulfuro de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 5%. Se mantiene el sistema cerrado a la atmósfera a la misma temperatura por un período de 4 horas (Candia *et al.*, 1981). A este período se le denomina tiempo de homogenización.

II.2.1 Variación del tiempo de homogenización

En este trabajo se prepararon 5 muestras, en las condiciones anteriormente mencionadas pero variando el tiempo de homogenización en 4, 8, 12, 24 y 36 horas. Al término del periodo de homogenización se procede a separar por decantación, al asentarse rápidamente

las partículas oscuras se filtra al vacío hasta sequedad y se comienza con la etapa de descomposición de los precursores.

II.2.2 Variación de la temperatura de sulfuración

La obtención del catalizador por descomposición del precursor se realiza al exponer la muestra a una corriente gaseosa de $\text{H}_2\text{S} / \text{H}_2$ al 20% en volumen por 4 horas a 673 K (Candia *et al.*, 1981). A esta temperatura se le llama de sulfuración. Enseguida, las muestras se guardan en recipientes sellados bajo atmósfera inerte.

Se prepararon dos grupos de muestras variando la temperatura de sulfuración de 373, 473, 573 y 673 K. El primero de ellos, con un tiempo de homogenización de 4 horas y el segundo con 36 horas.

II.3 Preparación de catalizadores másicos de Ni-W-S

La síntesis de los compuestos bimetálicos se llevó a cabo de acuerdo al método de descomposición de una tiosal impregnada (DTI) propuesto por Fuentes *et al.* (1988).

II.3.1 Precursor del sulfuro de tungsteno

Una solución acuosa de metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6(\text{W}_{12}\text{O}_{39}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e hidróxido de amonio (NH_4OH) es burbujeada con una corriente gaseosa de ácido sulfhídrico por cuatro horas, en la que se observa, a simple vista, la formación de cristales muy bien definidos de

color amarillo. Al término de las 4 horas se procede a colocar el matraz con los cristales de tiosulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ y el líquido madre en un baño de hielo por ocho horas, para inducir la precipitación. Se retiran los cristales del baño y se guardan en recipientes cerrados bajo atmósfera inerte.

II.3.2 Precursores mixtos de níquel-tungsteno

La tiosal $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$, ya sintetizada, resulta ser el “soporte” y el “agente impregnante” es la sal catiónica $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de níquel hexahidratado) disuelta en acetona. La solución de acetona se agrega gota a gota a los cristales de la tiosal suspendidos en el solvente. El sistema se mantiene en agitación constante por 3 horas a 333 K, tiempo en el cual el promotor tiende a depositarse sobre la superficie de la tiosal.

II.3.3 Descomposición de los precursores

La obtención de catalizadores bimetálicos sulfurados por descomposición del precursor se realiza bajo condiciones semejantes a la descomposición de precursores de catalizadores de Ni-S, exponiendo las muestras a una corriente gaseosa de $\text{H}_2\text{S} / \text{H}_2$ al 20% en volumen por 4 horas a 673 K y de igual forma se guardan las muestras.

II.3.4 Preparación del sulfuro de tungsteno

El WS_2 se sintetizó por descomposición térmica de la tiosal $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ a 400 °C durante 4 horas en atmósfera de $\text{H}_2\text{S} / \text{H}_2$ al 20% en volumen.

II.4 Caracterización física

II.4.1 Area superficial

Para medir el área superficial específica en las muestras se hizo uso de la isoterma de Brunauer-Emmett y Teller (BET), en un analizador de superficie Micromeritics Gemini 2060 tipo volumétrico, usando nitrógeno como adsorbato. Las muestras se tratan a 473 K en un flujo de argón durante 1 hora antes de analizarlas, usando entre 0.2 a 0.3 g de muestra.

II.4.2 Difracción de rayos X

La cristalografía de las muestras se analizó por difracción de rayos X (XRD, por su sigla en inglés). Los difractogramas de rayos X de las 11 muestras de sulfuro de níquel, de las 6 muestras de Ni-W-S y la muestra de WS₂ se obtuvieron mediante un difractómetro analítico Philips X'Pert- MPD, usando la línea de emisión CuK α .

El software del instrumento calcula los espacios interplanares para cada familia de planos usando la ecuación de Bragg. Las fases cristalinas de las muestras se identifican comparando sus difractogramas con los patrones reportados en las Tablas de datos de difracción de rayos X para polvos del International Centre for Diffraction Data (ICDD-PDF, 1997).

II.4.3. Microscopía electrónica

Los detalles morfológicos de las muestras se observaron con microscopía electrónica de barrido (SEM, por su sigla en inglés). La topografía, forma y tamaño de los cristales se estudió usando un microscopio JEOL 5300. Varias zonas se analizaron a diferentes ampliaciones para reconocer las características prevalecientes. El análisis químico elemental de los catalizadores se realizó simultáneamente por espectroscopía de dispersión de energía (EDS, por su sigla en inglés). La razón de concentración atómica relativa (S/Ni) en la superficie se determinó sólo para los 11 compuestos de níquel y azufre.

La microestructura y los patrones de difracción de electrones de las muestras se observaron utilizando el microscopio de transmisión electrónica JEOL 2010, con resolución punto a punto de 0.19 nm.

Las muestras se prepararon suspendiéndolas en heptano por agitación en ultrasonido durante 30 s y se depositaron sobre rejillas estándar de cobre recubiertas con carbono siendo secadas por una lámpara. Enseguida se introdujo al microscopio la rejilla preparada para su estudio.

II.4.4. Espectroscopía Auger

La composición superficial de las muestras de Ni-W-S se llevó a cabo por medio de la técnica de espectroscopía de electrones Auger (AES, por su sigla en inglés). La caracterización se hizo usando un equipo de análisis superficial por AES PHI-595, a una energía incidente del haz primario de electrones de 2 keV. Las muestras fueron incrustadas

en pasta de In para su posterior análisis. Además de esto ninguna otra preparación fue llevada a cabo.

II.5 Actividad catalítica

II.5.1 HDO de la ciclohexanona

La actividad catalítica de los catalizadores se estudió teniendo como reacción modelo la HDO de la ciclohexanona. Esta reacción se llevó a cabo en un microrreactor, trabajando en régimen dinámico a presión atmosférica bajo condiciones diferenciales. La figura 7 esquematiza el sistema, en ella se pueden apreciar las distintas partes que la constituyen, cabe señalar que el microrreactor, de lecho fijo, el saturador así como el condensador están hechos de Pyrex. Por otra parte, la tubería y conexiones son de acero inoxidable incluyendo las válvulas de aguja que regulan la presión de entrada y salida. Una medición catalítica típica implica el suministro de una mezcla de hidrógeno saturado con la ciclohexanona a 283 K fluyendo a 3.6 L/h hacia el microrreactor el cual operó a temperaturas de 453, 463, y 473 K (en el caso de las muestras de sulfuro de níquel). La temperatura de operación para las otras muestras fue de 373, 393, y 413 K con una carga de catalizador de 0.1 g en cada caso.

La reacción se monitoreó a intervalos de 20-30 min durante 6 horas o más por cromatografía de gases. Para este propósito, se usó un cromatógrafo de gases HP 5900 con detector de ionización a la flama, equipado con una columna capilar de 30 m de longitud por 3 mm de diámetro empacada con Durabond.

Los resultados fueron confirmados mediante el uso de un cromatógrafo de gases, acoplado a un detector de masas. El equipo utilizado fue un CG-MS HP 5971.

La fracción de reactivo que se convierte en producto se define como la conversión (X) al tiempo t . En particular, la conversión de ciclohexanona se determinó a partir del cromatograma, usando

$$X = (A_0 - A) / A_0 \quad (1)$$

donde A = área del pico de ciclohexanona a tiempo t

A_0 = área del pico de ciclohexanona antes de iniciar la reacción

La velocidad de reacción es una medida del número de moléculas que sufren una transformación química. Cuando se expresa por unidad de masa del catalizador, se le denomina velocidad específica (R). Para el caso de un microrreactor trabajando en condiciones diferenciales, se calcula con la siguiente fórmula,

$$R = (F / 22400) (P_v / 760) (273 / T_a (K)) (1 / (m)) (X) \quad (2)$$

donde F = Flujo (mL/s)

P_v = Presión de vapor del reactivo (Torr)

T_a = Temperatura ambiente (K)

m = Masa del catalizador (g)

X = Fracción convertida

La deducción de la fórmula puede consultarse en el apéndice 2.

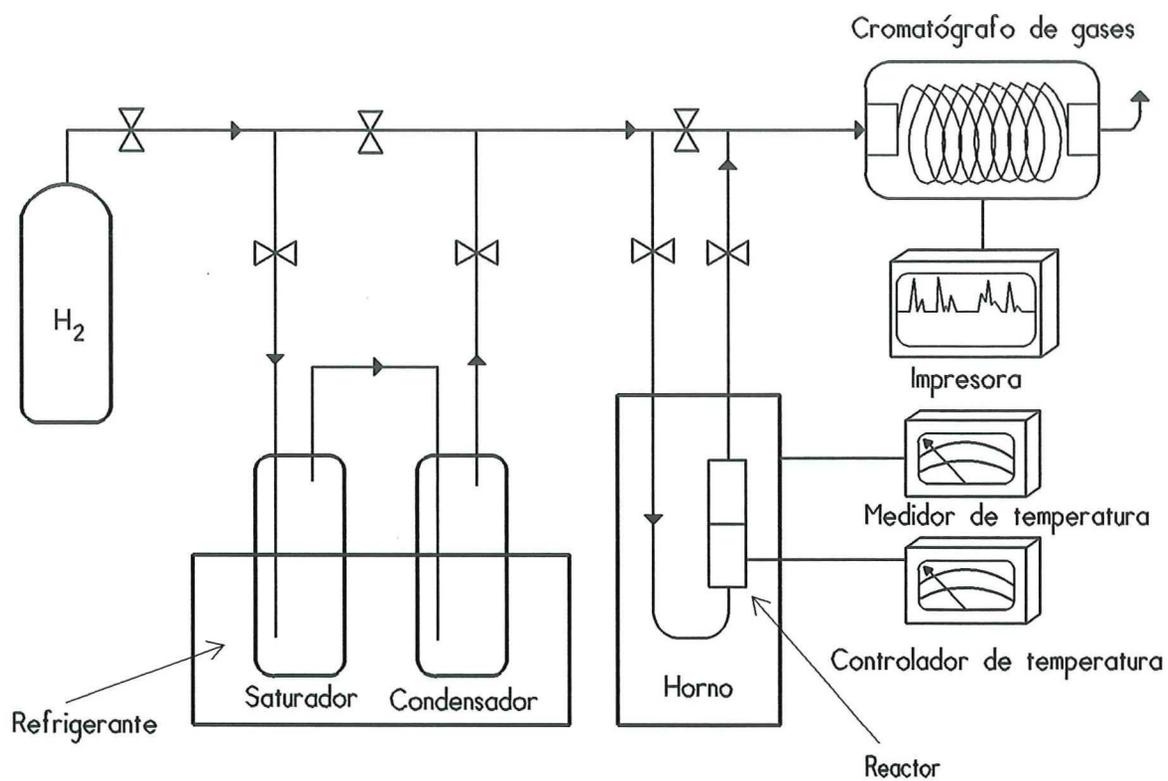


Figura 7. Sistema de reacción para las pruebas de actividad catalítica.

III. RESULTADOS

III.1 Caracterización del sulfuro de níquel

III.1.1 Variación del tiempo de homogenización

El área superficial de estas muestras puede apreciarse en la figura 8. Se observa que variando el tiempo de homogenización no se afectan notablemente los valores de área superficial, estando en el rango de 0.5 a $2.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para todas las muestras.

Los difractogramas de rayos X se muestran en la figura 9. En esta figura se observan tres diferentes muestras a 673 K con 4, 12 y 36 horas de homogenización. La muestra de 4 h de homogenización se identificó como la estructura romboedral de NiS fase millerita (NiS_m), mientras que la muestra de 36 horas como la estructura hexagonal compacta de $\text{NiS}_{1.03}$ de acuerdo al archivo de datos de rayos-X (ICDD-PDF, 1997). La muestra preparada con tiempo intermedio (12 h) registra una mezcla de estas dos fases.

En la figura 10 se aprecia que no hay diferencia notable en el tamaño de los cristales para las muestras de 4 horas (figura 10a) y 36 horas (figura 10b). Sin embargo, en cuanto a la morfología, la forma de las muestras con 36 h de homogenización es ligeramente redondeada (con menos vértices).

Los resultados del análisis por microscopía de transmisión se agrupan en la Tabla I. Los espaciados interplanares determinados a partir de los patrones de difracción de electrones de catalizadores son listados y comparados con los reportados para las fases de sulfuro de Ni en la base de datos. Para 4 h de homogenización, la distancia interplanar corresponde

principalmente a la fase NiS_m con algunas trazas de $\alpha\text{-Ni}_7\text{S}_6$. Para muestras homogenizadas durante 8, 12 y 24 h, se identifica a la fase NiS_m junto con las fases Ni_3S_2 y Ni_9S_8 . Para 36 h, la fase $\text{NiS}_{1.03}$ se formó junto con las fases anteriores.

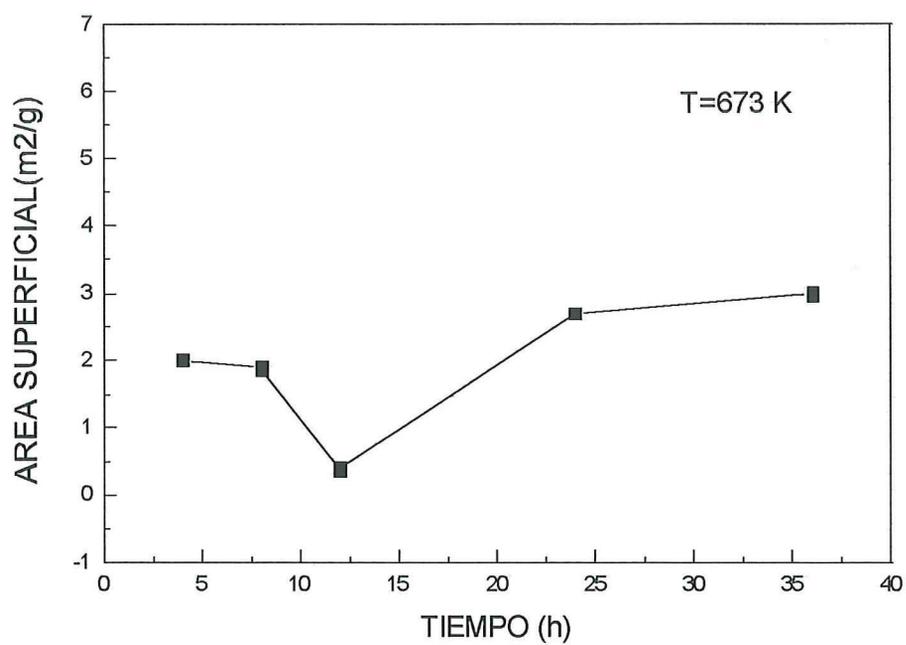


Figura 8. Área superficial de las muestras de NiS cuando se varía el tiempo de homogenización.

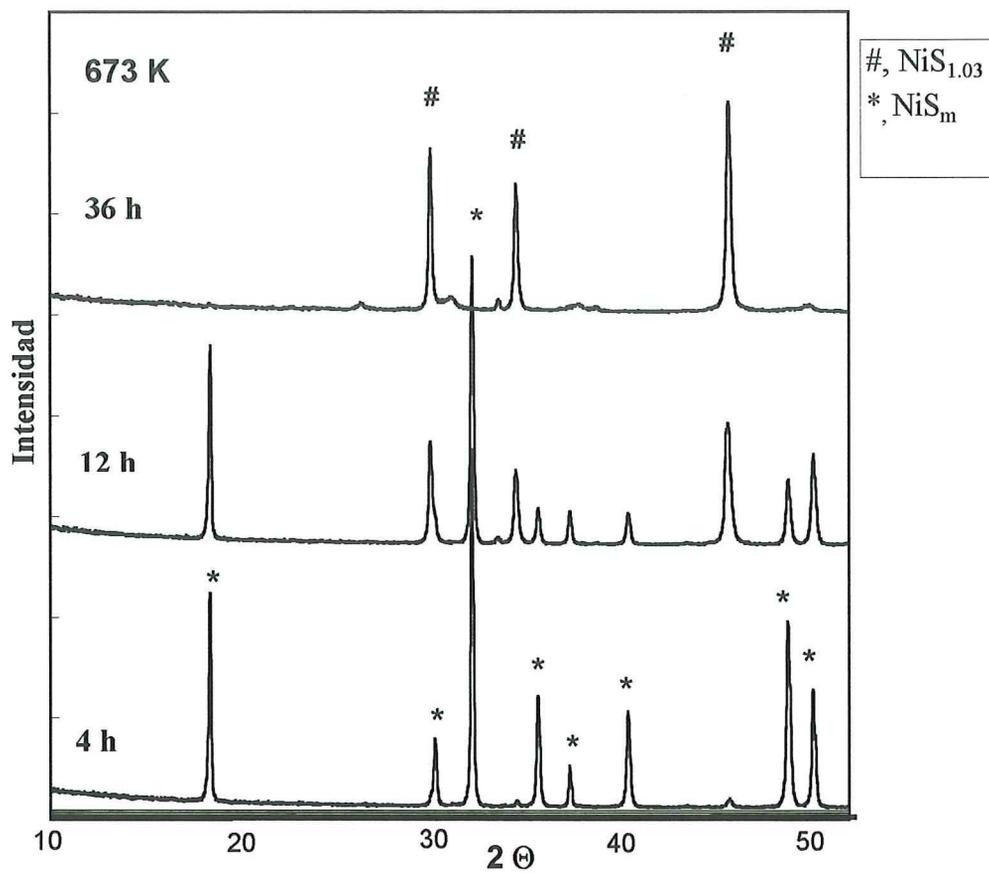


Figura 9. Difractogramas de rayos X para las muestras de NiS cuando se varía el tiempo de homogenización. *, millerita y #, NiS_{1.03}.

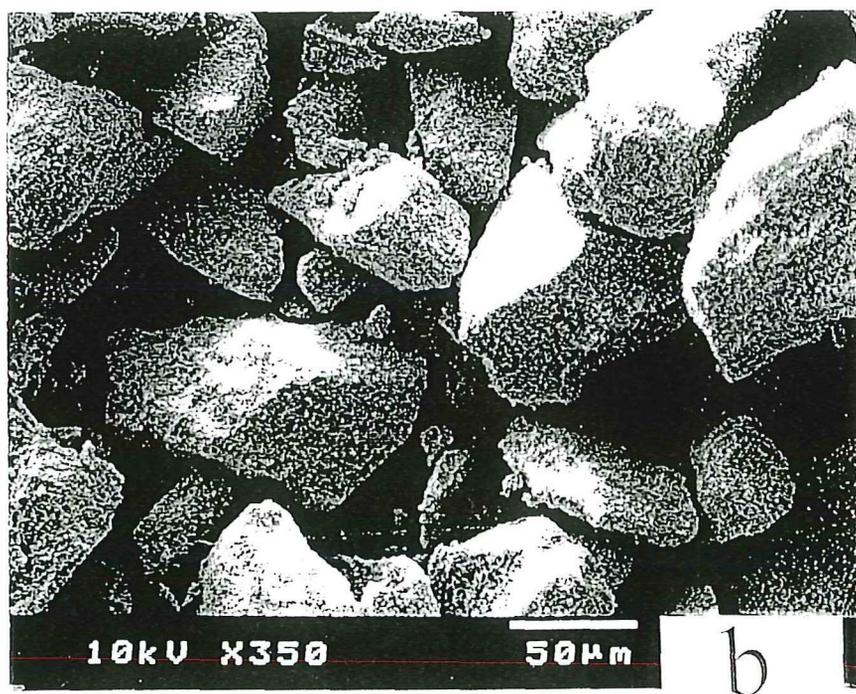
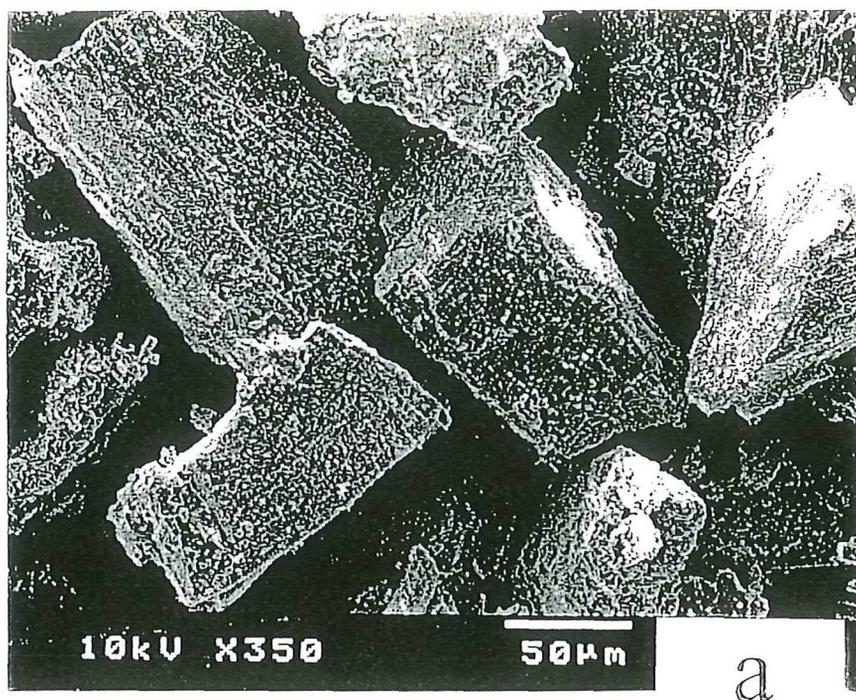


Figura 10. Micrografía de barrido para sulfuro de Ni: a) 4 horas/673 K, b) 36 horas/673 K.

Tabla I. Espaciado interplanar experimental obtenido por difracción de electrones para muestras sulfuradas a 673 K, con diferentes tiempos de homogenización, comparado con los planos más cercanos de varios compuestos de níquel- azufre.

Tiempo de Homogenización, horas					d(Å)	hkl	Compuesto
4	8	12	24	36			
		5.74		5.78	5.750	111	Ni ₉ S ₈
					5.700	---	Ni ₇ S ₆
4.93	4.89	4.86			4.807	110	NiS _(m)
	4.73				4.700	002	Ni ₉ S ₈
			4.68		4.680	---	Ni ₇ S ₆
4.37	4.50			4.59	4.500	---	α-Ni ₇ S ₆
				3.39	3.350	022	Ni ₃ S ₄
		3.18	3.19		3.26	---	Ni ₇ S ₆
		2.98			2.980	100	NiS _{1.03}
2.94					2.946	101	NiS _(m)
	2.86				2.873	110	Ni ₃ S ₂
					2.860	---	Ni ₇ S ₆
			2.75		2.777	300	NiS _(m)
					2.750	023	Ni ₉ S ₈
		2.53			2.540	210	NiS ₂
2.51	2.51				2.513	021	NiS _(m)
			2.38		2.379	003	Ni ₃ S ₂
		2.24			2.246	133	α-Ni ₇ S ₆
					2.240	114	Ni ₉ S ₈
		2.19	2.22		2.228	211	NiS _(m)
					2.183	---	Ni ₇ S ₆
				2.02	1.990	102	NiS _{1.03}
	1.96				1.969	153	α-Ni ₇ S ₆
			1.90		1.905	---	Ni ₇ S ₆
1.86					1.863	131	NiS _(m)
		1.84			1.845	220	Ni ₃ S ₂
			1.82		1.823	113	Ni _{3-x} S ₂
					1.818	211	Ni ₃ S ₂
					1.817	410	NiS _(m)
		1.72		1.71	1.720	110	NiS _{1.03}

La actividad catalítica para los catalizadores con diferente tiempo de homogenización medida en la HDO de la ciclohexanona, usando el reactor de régimen dinámico a presión atmosférica, resultó ser prácticamente idéntica para todos ellos (TablaII).

Tabla II. Actividad catalítica durante la HDO de la ciclohexanona, medida a 180 °C, para sulfuros de níquel con 4,12 y 36 h de homogenización, sulfurados a 400 °C.

Muestra (h)	conv.total CHA	Conc. de productos	Veloc.especif. (mol s ⁻¹ g ⁻¹)·10 ⁻⁸	Veloc. Intrínseca (mol m ⁻² s ⁻¹)·10 ⁻⁹
		CHE		
4	0.2	0.20	0.23	1.2
12	0.2	0.24	0.24	4.8
36	1.3	1.08	1.19	3.9

Donde:

CHA = Ciclohexanona, CHE = Ciclohexeno.

III.1.2 Variación de la temperatura de sulfuración

La caracterización de los catalizadores de sulfuro de níquel cuando se varió la temperatura de sulfuración se subdivide en dos casos, el primero cuando el tiempo de homogenización de las muestras fue de 4 horas y el segundo cuando el tiempo fue de 36 horas. En ambos casos, la apariencia física de los polvos cristalinos es de color negro que a medida que aumenta la temperatura se convierte a gris claro.

La morfología de los catalizadores varió gradualmente con la temperatura en ambos casos, como se muestra en las figuras 10 y 11.

La Tabla III contempla la razón de concentración atómica S/Ni medida por EDS, para todas las muestras, observándose gran similitud en los valores (1.267 ± 0.1).

Tabla III. Razón de conc. atómica S/Ni para los catalizadores obtenida por EDS.

Tiempo, h / T,K	4/373	4/473	4/573	4/673
S /Ni	1.10	1.27	1.32	1.38
tiempo, h / T,K	36/373	36/473	36/573	36/673
S /Ni	1.22	1.32	1.27	1.38
tiempo, h / T,K				8/673
S /Ni				1.13
tiempo, h / T,K				12/673
S /Ni				1.38
tiempo, h / T,K				24/673
S /Ni				1.19

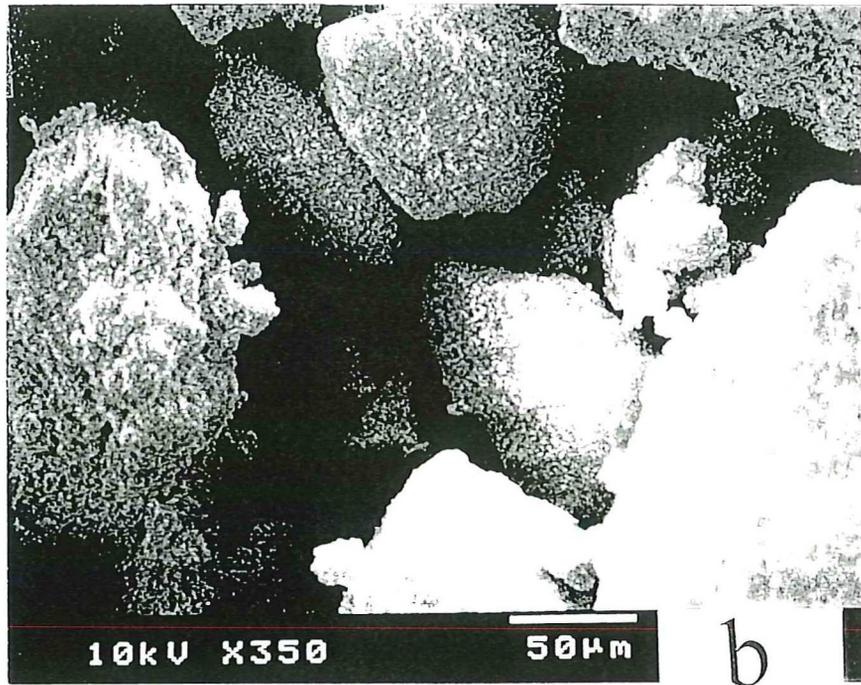
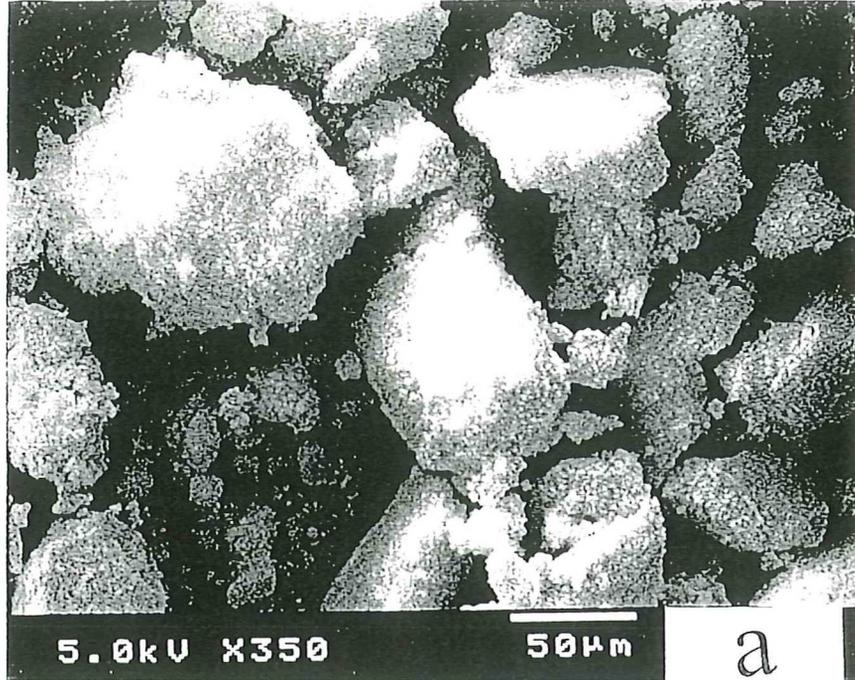


Figura 11. Micrografia de barrido para sulfuro de Ni: a) 4 horas/373 K, 36 horas/373 K.

En la figura 12 se muestran los resultados de área superficial para los catalizadores en ambos casos. Es notorio que en general hay una disminución del área en función de la temperatura. Para la serie de muestras con 4 h de homogenización esta disminución es progresiva, de $22.0 \text{ m}^2/\text{g}$ (373 K) a $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ (673 K); mientras que en el caso de 36 h, se alcanza un valor máximo de $23 \text{ m}^2/\text{g}$ a 473 K, el cual decrece hasta aproximadamente el mismo valor que para la muestra de 4 h a 673 K.

Los difractogramas de las muestras a 4 h se presentan en la figura 13a, donde se observan los cambios manifestados al sulfurarse a diferentes temperaturas. Al analizar cada uno de los difractogramas puede apreciarse lo siguiente: (1) a 373 K, picos anchos de baja intensidad que evidencian baja cristalinidad en la muestra, alcanzándose a identificar la fase Ni_3S_4 solamente, (2) a 473 K, se exhibe una mezcla de NiS_m , principalmente, con cierta cantidad de $\text{NiS}_{1.03}$, (3) a 573 K aumenta de intensidad la señal para millerita y disminuye la de $\text{NiS}_{1.03}$, (4) para finalmente identificarse millerita pura a 673 K.

En el caso de 36 h de homogenización, la figura 13b muestra que para el catalizador sulfurado a 373 K (1) no es posible identificar fase alguna, mientras que para el de 473 K (2) se observa una mezcla de $\text{NiS}_{1.03}$ y NiS , para 573 K (3) y 673 K (4) se identifica solamente la fase $\text{NiS}_{1.03}$.

En la figura 11a se muestran las características morfológicas del catalizador preparado a 4 h y 373 K que, al compararse a las características del catalizador de 36 h, a la misma temperatura (figura 11b), se concluye que no es posible establecer diferencias. En ambos casos (4 y 36 h) se observa que la porosidad y la rugosidad disminuyen con el incremento en la temperatura hasta minimizar estas propiedades, como se observa en las muestras a 673 K.

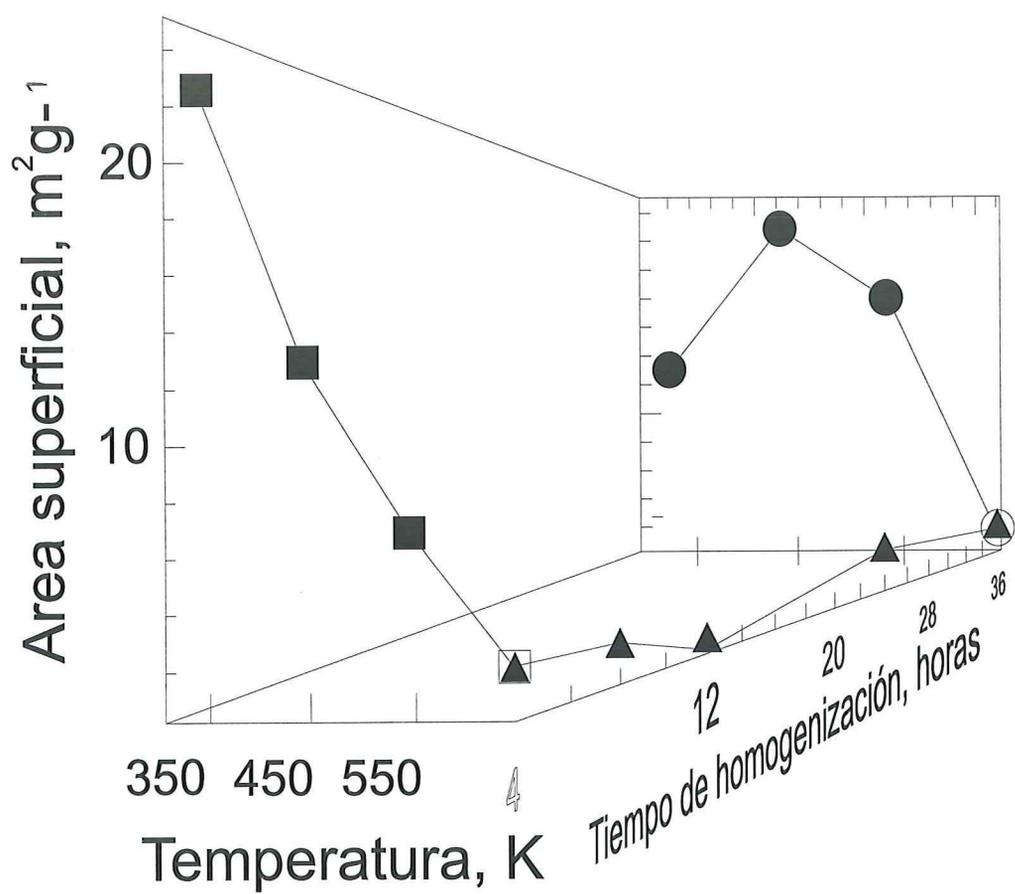


Figura 12. Area superficial para sulfuro de níquel cuando se varía la temperatura de sulfuración para 4 y 36 horas.

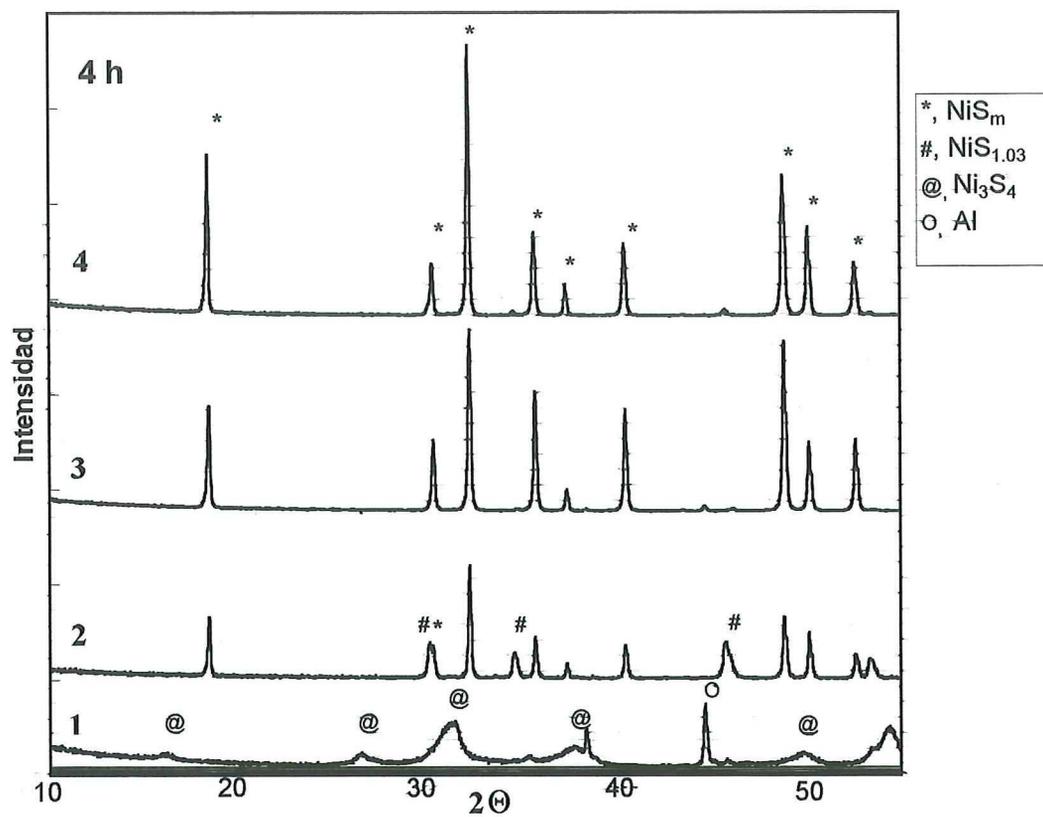


Figura 13a. Difractogramas de rayos X para NiS preparados a 4 horas de homogenización variando la temperatura de sulfuración en 1) 373 K, 2) 473 K, 3) 573 K, 4) 673 K.

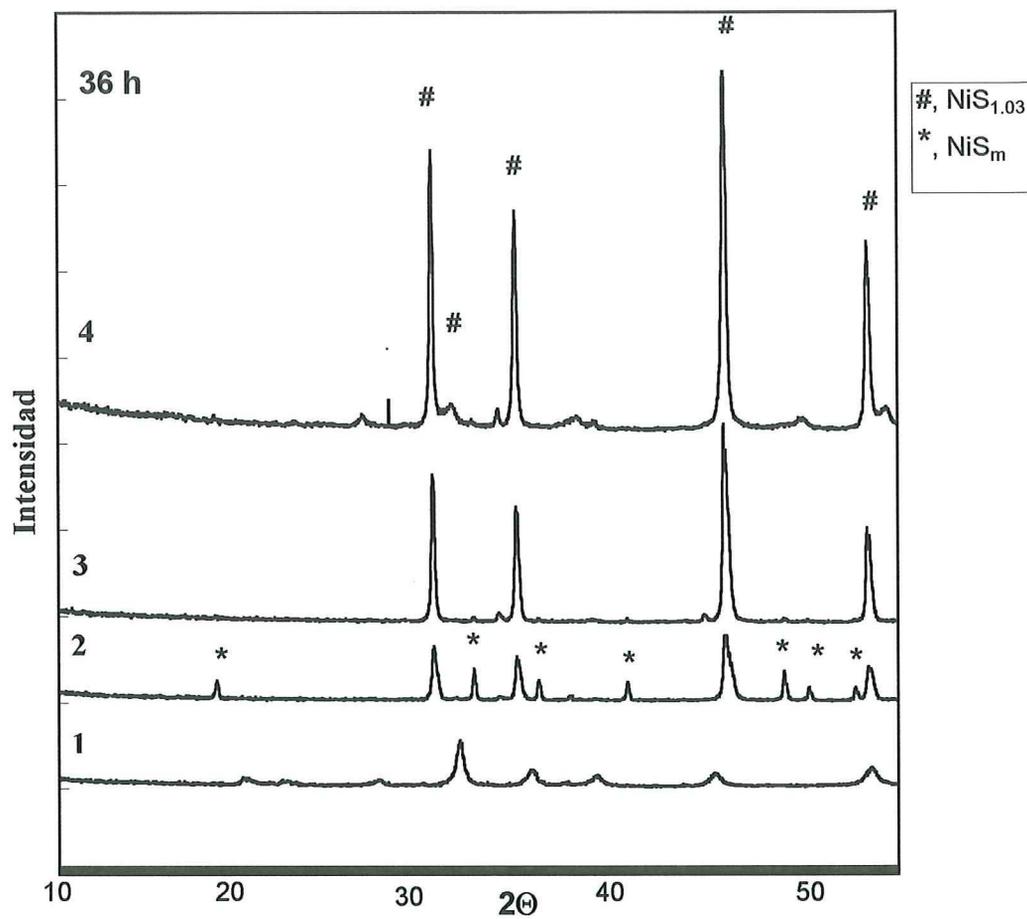


Figura 13b. Difractogramas de rayos X para NiS preparados a 36 horas de homogenización variando la temperatura de sulfuración. 1) 373 K, 2) 473 K, 3) 573 K, 4) 673 K.

Las distancias interplanares que se determinan de los patrones de difracción de electrones de los catalizadores de 4 y 36 h, se enlistan en las Tablas III y IV. Las principales fases detectadas en catalizadores de 4 h fueron α -Ni₇S₆ y NiS que aparecen para todas las temperaturas indicando buena estabilidad de estas fases en las condiciones de preparación. En la muestra de 373 K, se detectó, también, óxido de níquel (NiO). Este último puede deberse a la oxidación de partículas del precipitado expuestas al aire durante el proceso de homogenización. Se sabe que la exposición al aire de sulfuro de níquel resulta en la formación de dos fases, un óxido de níquel hidratado sobre la superficie y Ni₃S₂ (Buckley y Woods, 1991).

Table IV. Distancias interplanares determinadas experimentalmente de un grupo de muestras con 4 h de homogenización, variando la temperatura de sulfuración.

Sulfuro de níquel (4 horas de homogenización)					
Temperatura de sulfuración, K			d(Å)	hkl	Compuesto
373	473	573			
4.87		4.85	4.807	110	NiS
	4.73		4.700	002	Ni ₉ S ₈
3.11		3.15	3.140	101	α -Ni ₇ S ₆
	2.81		2.830	---	NiS ₂
			2.800	202	Ni ₉ S ₈
2.65			2.690	002	NiS _{1.03}
		2.52	2.525	---	Ni ₇ S ₆
		2.28	2.320	211	NiS ₂
			2.246	133	α -Ni ₇ S ₆
	2.20		2.228	211	NiS
			1.990	102	NiS _{1.03}
1.97			1.970	---	NiS
1.95	1.96	1.96	1.969	153	α -Ni ₇ S ₆

Table V. Distancias interplanares experimentales de un conjunto de muestras con 36 h de homogenización, variando la temperatura de sulfuración.

Sulfuro de níquel (4 horas de homogenización)					
Temperatura de sulfuración, K			d(Å)	hkl	Compuesto
373	473	573			
	4.08		4.082	101	Ni ₃ S ₂
3.87		3.85	3.930	032	α-Ni ₇ S ₆
		3.20	3.260	101	Ni ₇ S ₆
2.88		2.89	2.873	110	Ni ₃ S ₂
	2.79		2.792	014	α-Ni ₇ S ₆
			2.777	300	NiS
2.41			2.410	111	NiO
		2.20	2.228	211	NiS
			2.183	---	Ni ₇ S ₆
2.05			2.080	200	NiO
	1.90		1.990	102	NiS _{1.03}
			1.906	243	Ni ₉ S ₈
1.81			1.817	410	NiS
			1.812	125	α-Ni ₇ S ₆
			1.806	---	Ni ₇ S ₆
	1.64	1.64	1.637	056	α-Ni ₇ S ₆
			1.637	200	α-Ni ₇ S ₆
			1.634	222	NiS ₂

III.2 Propiedades catalíticas del sulfuro de níquel

La determinación de la actividad catalítica para los diferentes sulfuros de níquel en función de la temperatura con 4 y 36 h de homogenización en la HDO de la ciclohexanona a una temperatura de 180 °C se presenta en la Tabla V. Los resultados de velocidad de reacción específica ($\text{mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$) muestran una variación de aproximadamente 25 veces entre el catalizador 36/573 y el catalizador 4/673. Los análisis muestran que la ciclohexanona es principalmente convertida aún cuando trazas de ciclohexanol y biciclohexiléter fueron detectadas en algunas muestras. Las velocidades intrínsecas ($\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$) observadas como función de la temperatura de sulfuración se muestran en la figura 14. Los catalizadores homogenizados por 4 h presentan su máxima actividad a 573 K, mientras que los de 36 h exhiben un incremento lineal de actividad con la temperatura.

Tabla VI. Actividad catalítica durante la HDO de la ciclohexanona, medida a 180 °C, para sulfuros de níquel con 4 y 36 h de homogenización, sulfurados a dif. temperaturas.

Muestra (h/K)	conv.total CHA (a)	Concentracion de productos			Veloc.especif. ($\text{mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$) $\cdot 10^{-8}$
		CHE(b)	BCHE(c)	CHOL(d)	
36/373	1.4	0.58	0.49	0.18*	1.26
36/473	7.6	5.08	0	0	3.11
36/573	2.7	2.66	0	0	5.25
36/673	1.3	1.08	0	0	1.19
4/373	0.4	0.36	0	0	0.32
4/473	3.9	2.75	0.85	0.8*	3.51
4/573	2.7	2.80	0	0	2.43
4/673	0.2	0.20	0	0	0.23

Donde:

CHA = Ciclohexanona, CHE = Ciclohexeno, CHOL = Ciclohexanol,
BCHE = Biciclohexiléter, * a mayor temperatura.

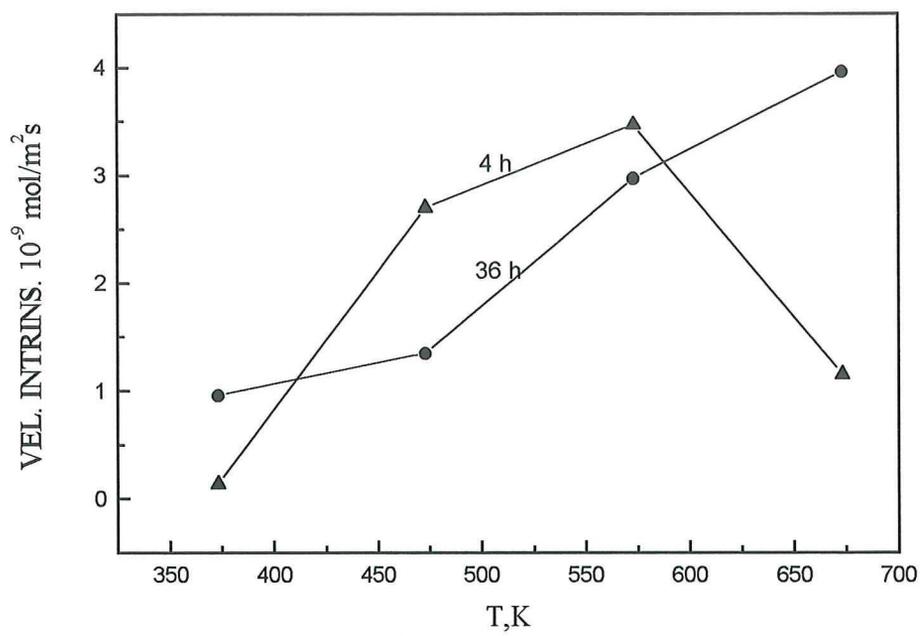


Figura 14. Velocidades intrínsecas para muestras de NiS en función de la temperatura de sulfuración.

III.3 Caracterización de sulfuro de tungsteno y de sulfuros bimetalicos Ni-W

En la figura 15 se muestran las medidas de area superficial para el sulfuro de W y los sulfuros mixtos de NiW de relaciones atómicas igual a 0.15, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, y 0.8. Se observa una disminución progresiva del área superficial en proporción al contenido de W. El valor más alto corresponde al WS_2 mientras que el más bajo al NiS_m .

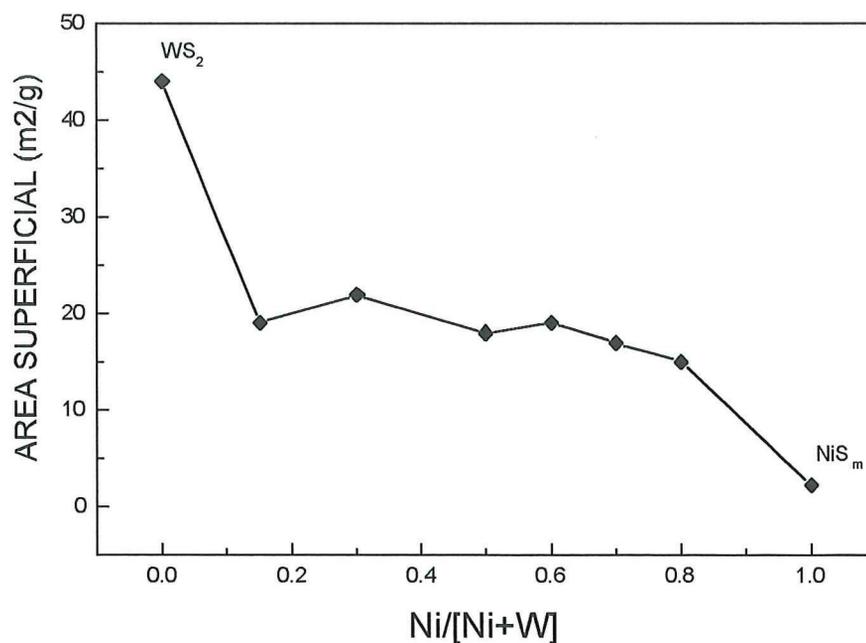


Figura 15. Area superficial de catalizadores de Ni-W-S con razón atómica variable $r = Ni/[Ni+W]$

Los sulfuros mixtos se analizaron mediante difracción de rayos X. En la figura 16 se muestran los difractogramas correspondientes, en los que puede observarse como base al espectro típico del WS_2 pobremente cristalino en todas las preparaciones. Es notorio que a medida que aumenta el contenido de níquel, la intensidad de las señales que identifican al sulfuro de W disminuye, además de ensancharse los picos. En las proporciones atómicas de 0.15, 0.3 y 0.5 se identificaron trazas de WO_2 . Para $r = 0.5$ se observan incipientes las fases de níquel tanto que para $r = 0.6$ y 0.7 ya pueden ser identificadas fases de NiS (millerita) principalmente. En $r = 0.8$ se observa una mezcla de fases en las que los compuestos de níquel (Ni_9S_8 , Ni_3S_2) se encuentran en mayor proporción y exhiben gran cristalinidad.

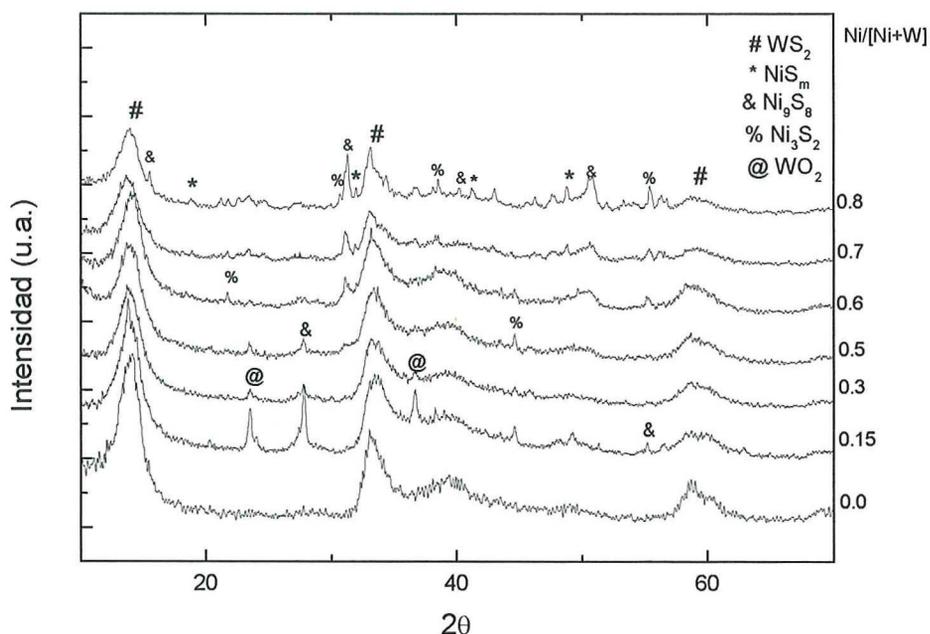


Figura 16. Difractogramas de rayos X para muestras de Ni-W-S con proporción atómica $r = Ni / [Ni + W]$.

Con el objeto de estudiar la variación de la microestructura, se tomaron imágenes de alta resolución de los catalizadores en áreas suficientemente delgadas para permitir el paso de los electrones. Este análisis se hizo después del tratamiento térmico de cada uno de los catalizadores. Las micrografías de los sulfuros de W muestran una estructura típica altamente desordenada, la cual es llamada estructura “pobrementemente cristalina” (Liang et al, 1986), como puede observarse en la figura 17, donde los pequeños cristalitas de W están apilados en todas direcciones. Esta nanoestructura ha sido observada antes para catalizadores no soportados de MoS_2 (Delannay, 1985; Gunter *et al*, 1988).

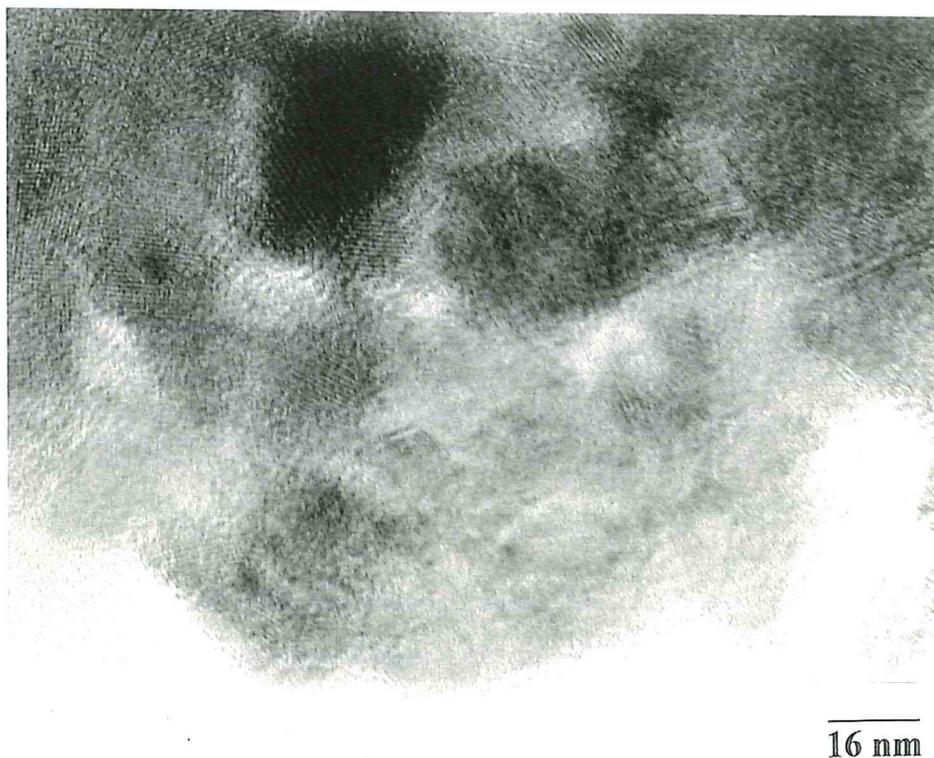


Figura 17. Micrografía de WS_2 mostrando la estructura desordenada llamada “pobrementemente cristalina”.

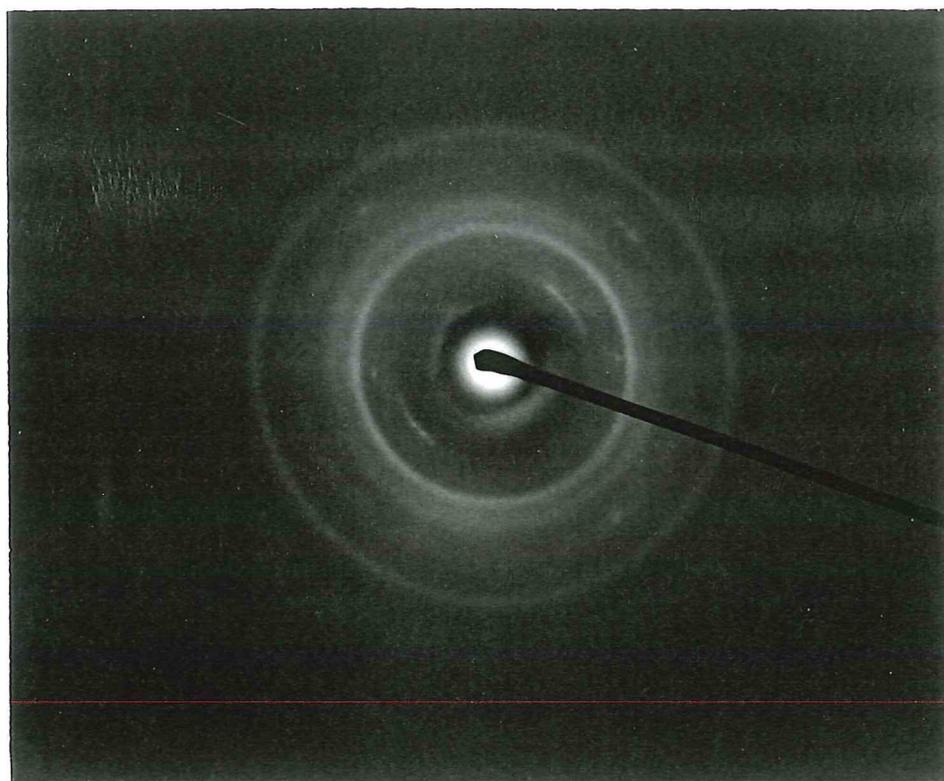


Figura 18. Micrografía de alta resolución y patrón de difracción de electrones característicos para muestras de Ni-W-S con valor de $r = 0.15$ y 0.3 .

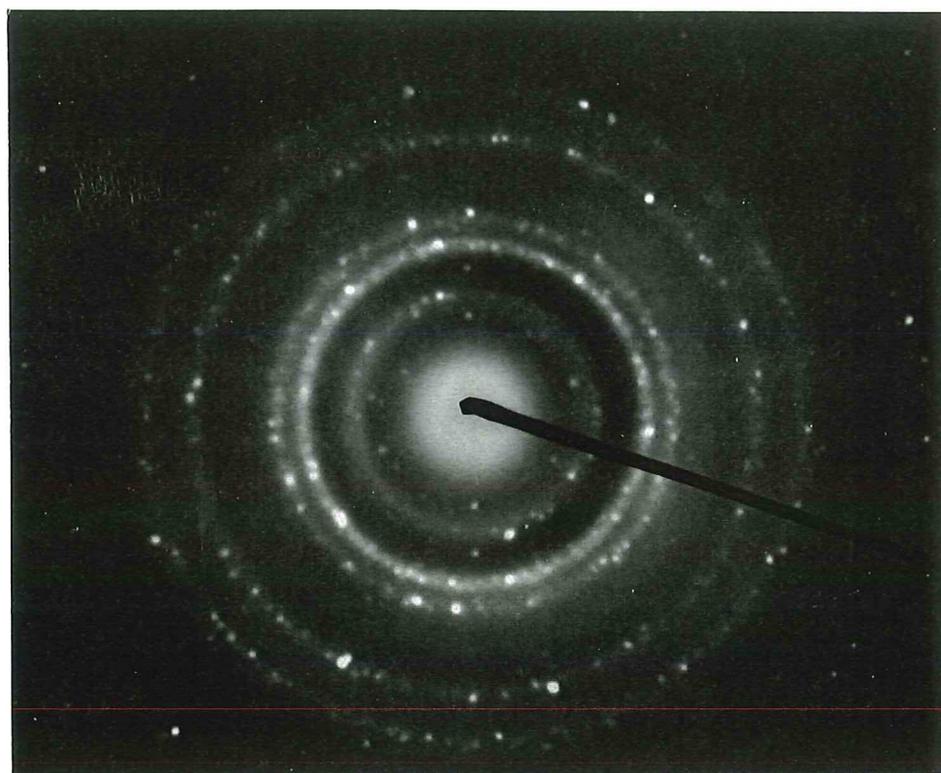
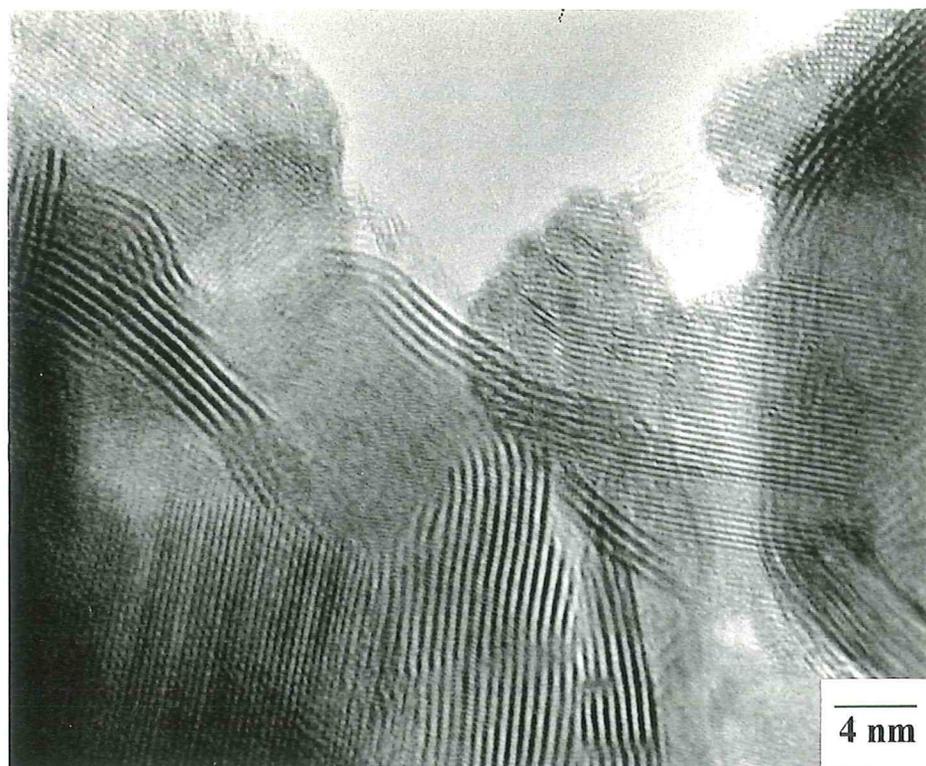


Figura 19. Micrografía de alta resolución y patrón de difracción de electrones típicos para muestras de Ni-W-S con valor de $r = 0.5, 0.6$ y 0.7 .

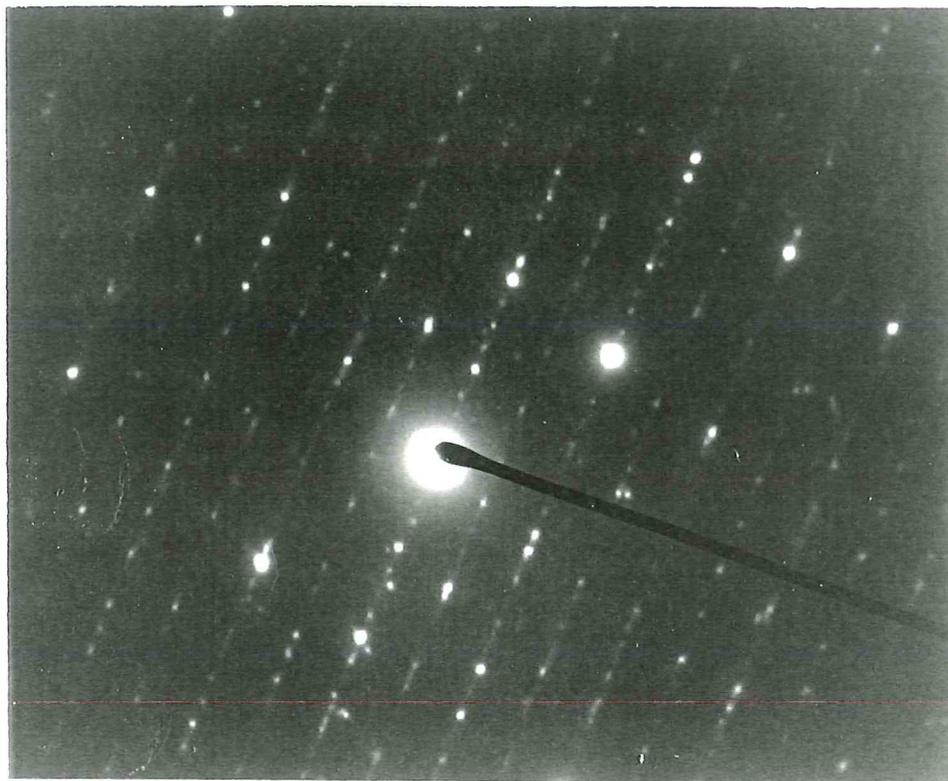


Figura 20. Micrografía de alta resolución y patrón de difracción de electrones típicos para muestras de Ni-W-S con valor de $r = 0.8$.

En la figura 18 correspondiente a micrografías de las muestras de baja proporción de níquel ($r = 0.15, 0.3$) se observan pequeños cristalitas con distancias interplanares que corresponden a los planos (002), (100) y (102) del WS_2 , siendo el (002) el plano preferencial. En la figura 19 se puede observar de la micrografía típica para las muestras con $r = 0.5, 0.6$ y 0.7 , que el catalizador se presenta en 2 formas: en una de ellas, el WS_2 se encuentra rodeando a los cristalitas de sulfuro de níquel; mientras que en la otra, se aprecian cristalitas sobrepuestos o en los bordes del plano (002) de WS_2 . En el caso de $r = 0.8$ mostrado en la figura 20, se observa que en su mayoría el WS_2 encapsula a los cristales de sulfuro de níquel.

A partir de micrografías amplificadas se contabilizó el número (n) y la longitud (L) de los planos (002) de los cristalitas de WS_2 . Los histogramas de estos parámetros se muestran en las figuras 21 y 22. En la figura 21 se observa que el máximo número de cristalitas ocurre entre 4 y 6 capas mientras que el valor promedio de n es de 5.5. La relación que alcanza la máxima frecuencia es la de 0.7, seguida de $r = 0.6$ y 0.3. La figura 22 muestra la frecuencia de aparición de los cristalitas de WS_2 -2H como una función de la longitud L del plano (002). La mayoría de los cristales tienen una longitud entre 1 y 20 nm.

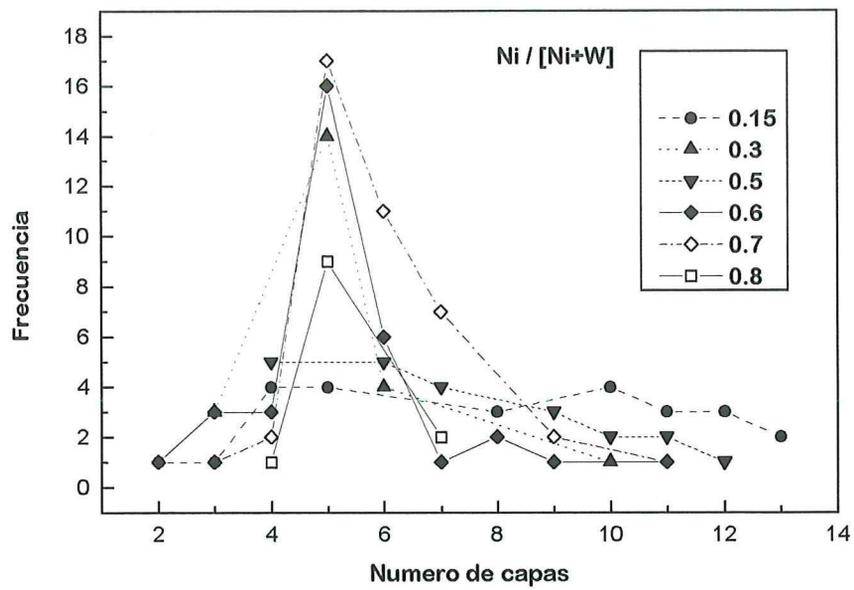


Figura 21. Valor estadístico del número de capas (n) para el plano (002) en WS₂.

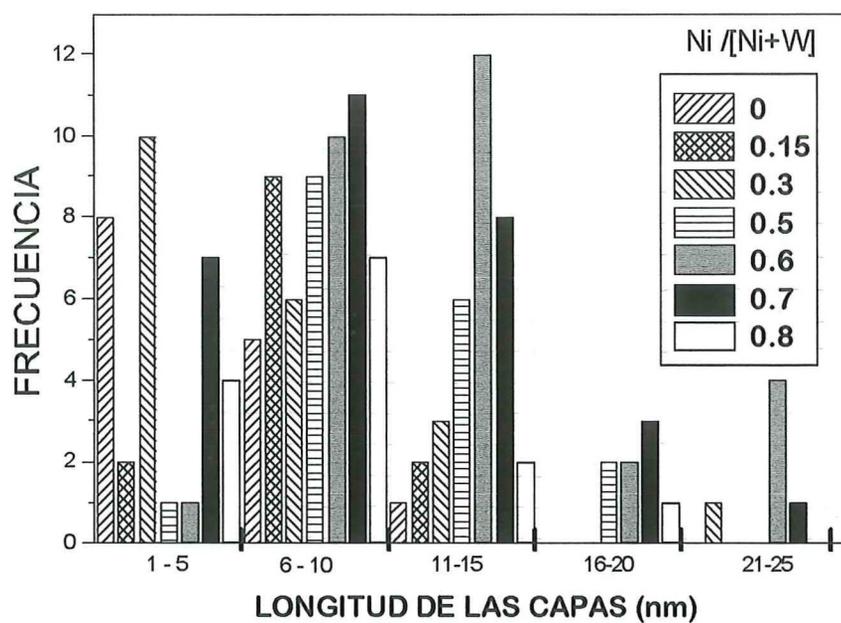


Figura 22. Frecuencia de aparición de los cristalitas de WS_2 como una función de la longitud L del plano (002).

Cuatro espectros de AES correspondientes a 4 muestras de diferente valor de r (0.15, 0.5, 0.7 y 0.8) se muestran en la Figura 23. Se observan picos Auger característicos a 146, 176 y 842 eV correspondientes a las transiciones electrónicas $S_{L_{VV}}$, $W_{N_{VV}}$ y $Ni_{L_{MM}}$, respectivamente, las cuales son típicas de las muestras. En los espectros correspondientes a las muestras de $r = 0.5$ y 0.8 , se observan, además de los anteriores, picos de $O_{K_{LL}}$ y $C_{K_{LL}}$, respectivamente, como contaminantes en las muestras.

En la muestra con valor de $r = 0.15$ puede observarse apenas la señal de Ni, esta se encuentra dentro del nivel de ruido, por lo que la estequiometría calculada de este espectro, $WS_{2.2}Ni_{0.1}$, no es confiable respecto a este elemento. En el espectro para el catalizador con valor de $r = 0.5$, la estequiometría resultante es $WS_{2.2}Ni_{0.8}O_{0.3}$ y el valor de r calculado fue de 0.44, cercano al valor nominal. En el caso del espectro que corresponde al catalizador con proporción atómica $r = 0.7$, la estequiometría es $WS_{2.4}Ni_{1.7}$ con un valor de r calculado del espectro igual a 0.63. Para el espectro correspondiente a la muestra de $r = 0.8$, la estequiometría resultante es $WS_{2.3}Ni_{2.7}C_{0.6}$ con un valor calculado de r igual a 0.73.

En general, la concentración de Ni aumenta a medida que aumenta el valor de r . Así mismo, la concentración de S en la superficie tuvo una variación de 10 % con respecto al valor nominal.

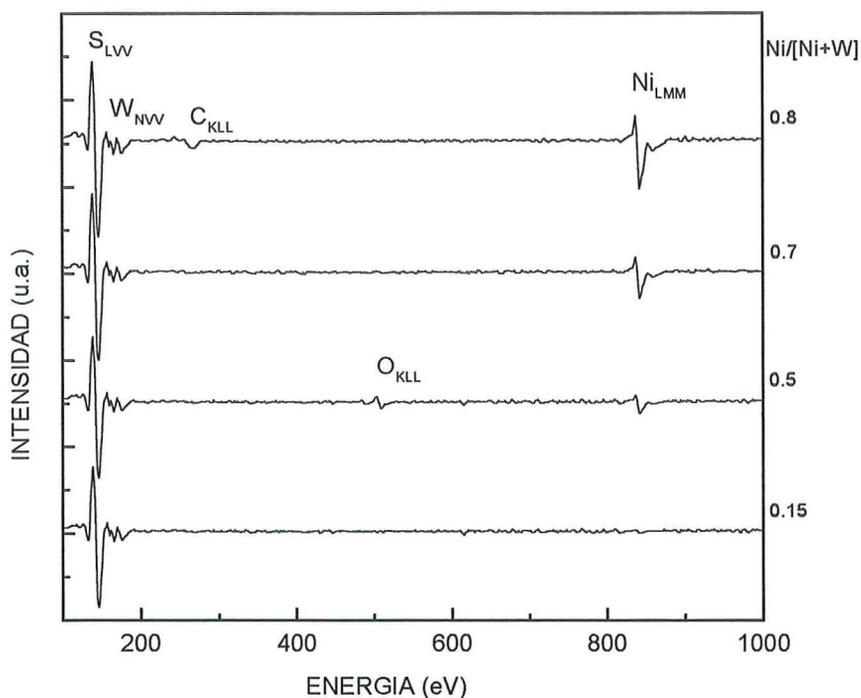


Figura 23. Espectros de AES para 4 muestras de Ni-W-S preparadas con diferente valor de $r = \text{Ni}/[\text{Ni}+\text{W}]$.

III.4 Conducta catalítica del sulfuro de tungsteno y de los sulfuros bimetalicos

Los resultados de la determinación de la actividad catalítica para el sulfuro de tungsteno y los diferentes sulfuros de níquel-tungsteno, que se obtuvieron en la HDO de la ciclohexanona, a una temperatura de reacción de 120 °C se presentan en la Tabla VII. Estos resultados muestran que la selectividad se dirige principalmente hacia ciclohexeno (CHE), con trazas de ciclohexano (CHO), ciclohexanol y hexano. El valor de velocidad específica

más alto es de $4.98 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ correspondiendo a la muestra de proporción atómica (r) igual a 0.6, cabe hacer notar que el valor de velocidad específica para la muestra correspondiente a $r = 1.0$ (NiS millerita) se determinó a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por lo que la comparación con los otros valores debe hacerse con cuidado considerando esta diferencia en la temperatura de reacción. Las velocidades intrínsecas ($\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$) se muestran en la figura 24. En ella se observa que el máximo valor se presenta en la muestra con proporción atómica $r = 0.7$, también puede observarse que el efecto sinérgico es aproximadamente de cuatro, respecto al sulfuro solo.

Tabla VII. Actividad catalítica durante la HDO de la ciclohexanona medida a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, para sulfuros mixtos de níquel-tungsteno.

Muestra ($r = \text{Ni}/\text{Ni} + \text{W}$)	conv. total CHA	Concentración de productos			Veloc. especif. ($\text{mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$) $\cdot 10^{-8}$
		CHE	CHO	OTROS	
0.0	2.06	2.00	0	0.07*, 0.13@	3.56
0.15	2.07	2.00	0.07	0	3.42
0.3	2.40	2.30	0	0.10*	4.16
0.5	2.26	2.13	0	0.13*	3.91
0.6	2.88	2.45	0	0.42*	4.98
0.7	2.65	2.33	0.28	0	4.59
0.8	1.96	1.95	0	0	3.40
1.0	0.20	0.20	0	0	0.23

Donde: CHA = Ciclohexanona, CHE = Ciclohexeno, CHO = Ciclohexano,
* = Ciclohexanol, @ = Hexano.

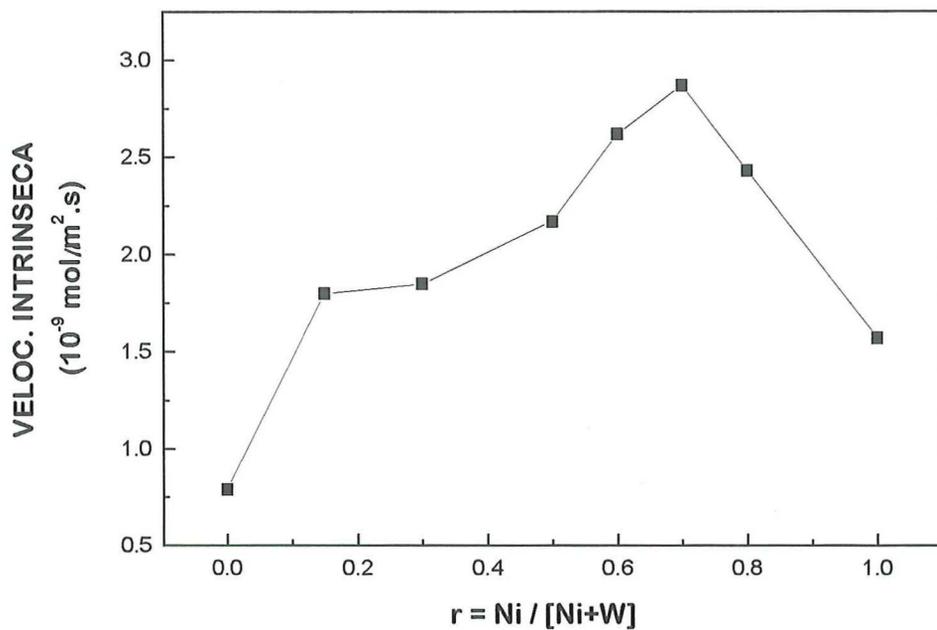


Figura 24. Velocidad intrínseca de catalizadores bimetalicos sulfurados en relación a la proporción atómica $r = \text{Ni} / [\text{Ni} + \text{W}]$.

IV. DISCUSIÓN

La discusión de este trabajo se centra en relacionar las características físicas de catalizadores con las propiedades catalíticas, a la vez que buscar nuevas aplicaciones. Por consiguiente, esta sección se subdivide en las siguientes partes: 1) acerca de los sulfuros de níquel y, 2) acerca de los sulfuros bimetálicos y el sulfuro de tungsteno.

IV.1 Acerca de los sulfuros de níquel

Los catalizadores preparados son partículas sin forma definida, con tamaño promedio de entre 100 y 150 μ . La proporción de concentración atómica medida por EDS fue muy similar para todos los catalizadores. El rango de variación de la proporción S/Ni fue entre 1.10 y 1.38, indicando que la superficie de los catalizadores (con grosor promedio de aproximadamente 1 μ) contiene exceso de sulfuro con respecto a las fases de NiS y especialmente a la de Ni₃S₂.

Este valor promedio corresponde a la proporción S/Ni de fases de sulfuro de níquel como Ni₃S₄, Ni₄S₅ y Ni₈S₉. La composición de las muestras no fue notablemente modificada por el tiempo de homogenización y la temperatura de sulfuración, sugiriendo una gran estabilidad del azufre para eliminarse como H₂S bajo estas condiciones (por debajo de 673 K).

El área superficial de los catalizadores preparados dependió del tratamiento de temperatura al que se sometieron. Resultados similares fueron observados también por Vázquez (Vázquez *et al.*, 1991).

Debido a que el área superficial de las muestras disminuyó con la temperatura mientras que la composición permanece constante, se asume que la sinterización de las partículas y la transición de fase de NiS(millerita) a NiS_{1.03} ocurren al mismo tiempo.

De las mediciones de XRD de las muestras con diferente tiempo de homogenización, se calcularon las cantidades relativas de las fases. En la figura 12 se presenta la muestra homogenizada por 4 h que presentó siempre 100% de la fase pura NiS(millerita).

A medida que se aumentó el tiempo de homogenización, la proporción de millerita/NiS_{1.03} disminuyó. En la muestra de 36 h de homogenización, se determinó NiS_{1.03}. Ninguna otra fase fue detectada en cantidades significativas por esta técnica.

Se reportó por Unger (Unger y Lehmann, 1959), que el tratamiento de sulfuro de níquel bajo condiciones de hidrogenación, a temperaturas más altas que 573 K forma principalmente la fase Ni₃S₂. Evidencia de la formación de la fase NiS bajo diferentes condiciones de sulfuración fue reportada por Oudar (Oudar *et al.*, 1980). Ellos encontraron que se forma sulfuro superficial con una proporción de concentración atómica Ni/S de uno, durante la sulfuración por H₂S de varias caras de níquel (100), (110) y (111) a recubrimiento de saturación. Mangnus *et al.* (Mangnus *et al.*, 1992), sugieren que la estabilización de NiS en la superficie del catalizador es favorecida principalmente por razones de entropía, porque se forman arreglos más ordenados que en otras fases.

Debe notarse que en nuestros experimentos, todas las condiciones experimentales incluyendo la temperatura, fueron similares y solamente el tiempo de homogenización se varió. Por lo que consideramos que la causa para la transformación de la fase millerita a la NiS_{1.03} es la movilización de especies químicas; esto es, el cambio del arreglo de átomos de

Ni que produce 2 diferentes redes cristalinas debido a un incremento de entropía. Así la diferencia en la formación de la estructura cristalina de la millerita romboedral a la estructura hexagonal tipo NiAs de la fase $\text{NiS}_{1.03}$ se puede relacionar a la formación de vacancias de níquel, y a un incremento de distancias de red entre los átomos de Ni y S en los precursores durante el transcurso del tiempo, bajo condiciones de homogenización. Probablemente este proceso tiene alguna similitud con transformaciones polimórficas que ocurren entre las fases romboedral y hexagonal en sulfuros de titanio y cromo (Tilley, 1979).

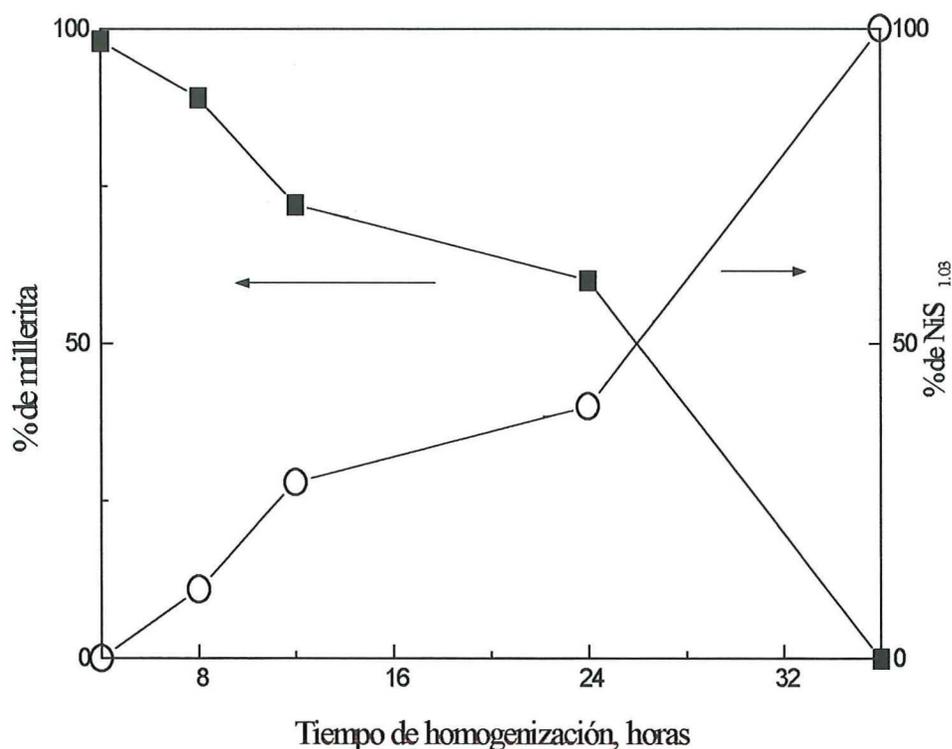


Figura 25. Cantidades relativas de las fases de NiS cuando se varía el tiempo de homogenización.

Las principales fases detectadas en patrones de difracción de electrones de las muestras fueron $\text{NiS}_{1.03}$, Ni_3S_4 , NiS-millerita, NiS_2 , Ni_7S_6 , Ni_9S_8 y Ni_3S_2 . Sólo las primeras tres fases concuerdan con las fases encontradas por XRD. Esto es debido a la diferencia en el área de muestreo entre las técnicas de XRD y TEM. El haz de electrones solamente penetra pequeñas partículas y películas delgadas (<10 nm) mientras que los rayos X pueden penetrar grandes partículas y películas gruesas (>10 nm).

La diferencia en los resultados de XRD y TEM muestra que mientras la composición del volumen corresponde a fases bien conocidas, algunas especies fuera de equilibrio que se forman como precursores durante la precipitación permanecen en la superficie o en un estado ultradisperso. Las fases Ni_7S_6 y Ni_9S_8 aparecen para la mayoría de las muestras sugiriendo buena estabilidad bajo las condiciones de temperatura estudiadas.

La reacción de hidrogenación de la ciclohexanona fue estudiada sobre catalizadores sulfurados por Maier *et al.* (1981) en $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y por Durand *et al.* (1984) en $\text{Ni}/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Maier y colaboradores observaron que ciclohexano fue el producto principal de la reacción con un 90% de rendimiento a 190 °C, ellos no reportaron velocidades de reacción. Durand también encontró ciclohexano con un 95% de rendimiento pero bajo condiciones de reacción más drásticas (250 °C y 40 bar de hidrógeno). También Nishimura *et al.* (1985) reportaron que la hidrogenación de metilciclohexanona en presencia de etanol a 25 °C y presión atmosférica sobre negro de Pt produce principalmente el alcohol correspondiente,

otros productos fueron los correspondientes hidrocarburos y en algunos casos productos etoxilados. Por otro lado, negro de Pd produjo 98% de hidrocarburos etoxilados.

De los anteriores resultados es evidente que los metales nobles como el Pt producen alcoholes, mientras que los sulfurados Ni/Al₂O₃ y Ni-Mo/Al₂O₃ producen selectivamente ciclohexano.

Este trabajo reporta selectividad principalmente hacia ciclohexeno, lo que no está de acuerdo con los resultados de Maier y Durand.

Durand también reportó la constante de velocidad de desaparición de varias cetonas. Para ciclohexanona, ellos reportaron $5.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$. De nuestros resultados en la tabla VI y asumiendo una reacción de pseudo primer orden, se calculó para los catalizadores de 36/373 y 36/473 un valor de $0.23 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$. Estos valores de constante de velocidad concuerdan con aquellos reportados por Durand, considerando las diferentes condiciones de reacción y los catalizadores. Comparando nuestros resultados con los obtenidos sobre negro de Pt por Nishimura, se observan velocidades de reacción mayores en uno a dos ordenes de magnitud, en acuerdo con las propiedades de hidrogenación más fuertes del Pt en relación a los sulfuros.

La correlación directa de la actividad intrínseca con la temperatura para catalizadores homogenizados por 36 h y conteniendo la fase NiS_{1.03}, sugiere que la densidad de sitios activos se incrementa. Oudar y colaboradores (1980) determinaron que sulfuro quimisorbido a valores de saturación sobre monocristales de níquel causa transferencia electrónica de Ni a S. El incremento de la densidad electrónica en la superficie aumenta la acidez y favorece el enlace de átomos de hidrógeno creando sitios ácidos S-H.

La alta selectividad observada para ciclohexeno (Tabla VI) es causada por hidrogenólisis del enlace C-O. Ambos, níquel metálico y sitios ácidos S-H, pueden producir hidrogenólisis de los enlaces C-O. Sin embargo, debido a la proporción S/Ni mayor que 1, medida por EDS, y la falta de evidencia de partículas de níquel metálico presentes, se sugiere que la hidrogenólisis es debida únicamente a los sitios ácidos. El rompimiento de los enlaces C-O por sitios ácidos involucra un ataque consecutivo del protón hacia el carbón y el oxígeno, eliminando agua. Posteriormente, los protones son fácilmente recuperados en la superficie debido al gran exceso de hidrógeno en la reacción.

Se propone que los sitios activos para la hidrodeoxigenación de CHA en catalizadores de sulfuro de níquel consisten de una gran concentración de sitios ácidos localizados en caras de bajo índice. Las trazas de ciclohexanol sugieren que sitios coordinativamente insaturados como los reportados por Takeuchi *et al.* (1974) pueden estar también presentes en los catalizadores.

IV.2. Acerca de los sulfuros bimetálicos

El área superficial (S) de los catalizadores de WS₂, NiS_m y de los sulfuros mixtos de Ni-W se muestra en la figura 15. El valor para el WS₂ es de 44 m²/g disminuyendo a 19 m²/g, cuando se le añade una pequeña cantidad de níquel, r = 0.15. Sin embargo, si la cantidad de níquel añadida aumenta, el valor de área superficial ya no varía y se mantiene casi constante. Como se observó en la figura, S es aproximadamente 19 ± 3 m²/g en el rango de r = 0.15 a 0.8. Cuando el catalizador es NiS_m el valor de S decae a 2.4 m²/g. Lacroix y colaboradores

(1986) reportaron para catalizadores mixtos de Ni-W, preparados por el método HSP, valores de área superficial directamente relacionados con la actividad catalítica en la HDS de dibenzotiofeno. Sin embargo, ellos obtienen un valor de S para NiS mayor que los valores para las composiciones nominales de $r = 0.1$ y 0.3 .

De las mediciones por XRD de las muestras, se observó en la figura 16 que a medida que disminuye el contenido de W en los catalizadores mixtos, es decir al aumentar el valor de r , la intensidad relativa del pico correspondiente al plano (002) del WS_2 no disminuye al valor esperado. Lo anterior sugiere que el agregar níquel al precursor de WS_2 estabiliza la estructura del WS_2 .

A partir de la concentración de $r = 0.5$ aparecen indicios de las fases Ni_3S_2 y Ni_9S_8 que a concentraciones de 0.6 y mayores se confirman. Así mismo a partir de $r = 0.6$ aparecen picos asociados a la fase NiS_m . Oxidos de níquel aparecen a valores menores de r . Seim y colaboradores (1996) reportaron un diagrama de fases para el sistema Ni-S el cual muestra que en el intervalo entre 45 y 48 % de concentración molar de S y a temperaturas menores de 675 K coexisten las fases de Ni_3S_2 , Ni_9S_8 y NiS.

Los patrones de difracción de electrones para las muestras de composición nominal $r = 0.15$ y 0.3 son semejantes y sugieren que el sólido está formado por pequeños cristalitas dispuestos en todas direcciones. En las micrografías de HRTEM correspondientes a estas muestras se observan regiones asociadas a los planos (101) del Ni_3S_2 , (022) del Ni_9S_8 y (002) del WS_2-2H que concuerdan con la figura 16, a excepción del WO_2 que indica una oxidación parcial de las muestras. Como en el caso de los sulfuros de Ni, no todas las fases

observadas concuerdan entre ambas técnicas debido a la diferencia en área de muestreo entre las técnicas de XRD y TEM.

En el caso de las muestras de composición nominal $r = 0.5, 0.6$ y 0.7 los patrones de difracción de electrones son semejantes y muestran un alto grado de cristalinidad. En las micrografías de HRTEM correspondientes a estas muestras se observan regiones asociadas a los planos (101) del Ni_3S_2 , (022) de Ni_9S_8 , (110) de NiS_m y (002) de WS_2 -2H lo que es acorde con las fases encontradas por XRD.

Para las muestras con $r = 0.8$, se observa un patrón de difracción de electrones característico de una muestra altamente cristalina. En las micrografías de HRTEM se identifican casi totalmente regiones asociadas al plano (101) del Ni_3S_2 rodeadas completamente por 5 capas en promedio de la fase (002) de WS_2 -2H.

El análisis por AES de las muestras, sistemáticamente indica que la superficie de los catalizadores es deficiente en níquel, sugiriendo que el WS_2 se segrega hacia el exterior, lo cual corrobora las observaciones hechas en las micrografías de HRTEM.

Al igual que con los catalizadores sulfurados de Ni, la reacción de hidrogenación de ciclohexanona es selectiva principalmente hacia ciclohexeno y nuevamente en desacuerdo con los resultados de Maier y Durand. De igual forma los valores de constante de velocidad estimados de nuestros resultados, que se reportan en la tabla VII, concuerdan con los reportados por Durand y Nishimura.

La correlación directa entre la máxima velocidad intrínseca y la mayor frecuencia de aparición de cristalitos con 5 capas en promedio y con una longitud de 7 a 12 nm sugiere que la densidad de sitios activos bajo esas condiciones se maximiza.

V. CONCLUSIONES

V.1 Acerca de los sulfuros de níquel

1. Este estudio revela que la estructura cristalina de las fases de sulfuro de níquel, que se forman durante el tratamiento de sulfuración, es sensible al tiempo de homogenización de los precursores amorfos.
2. El incremento en el tiempo de homogenización de 4 h a 36 h causa un cambio de la fase millerita a la $\text{NiS}_{1.03}$, respectivamente.
3. Por otro lado, el incremento en la temperatura lleva a la sinterización de los sulfuros formados y por consiguiente a una disminución del área superficial.
4. La fase $\text{NiS}_{1.03}$ presenta la mayor actividad catalítica, a 180°C , para la reacción de hidrogenación de ciclohexanona.
5. La selectividad principalmente se dirige hacia ciclohexeno para todos los catalizadores.

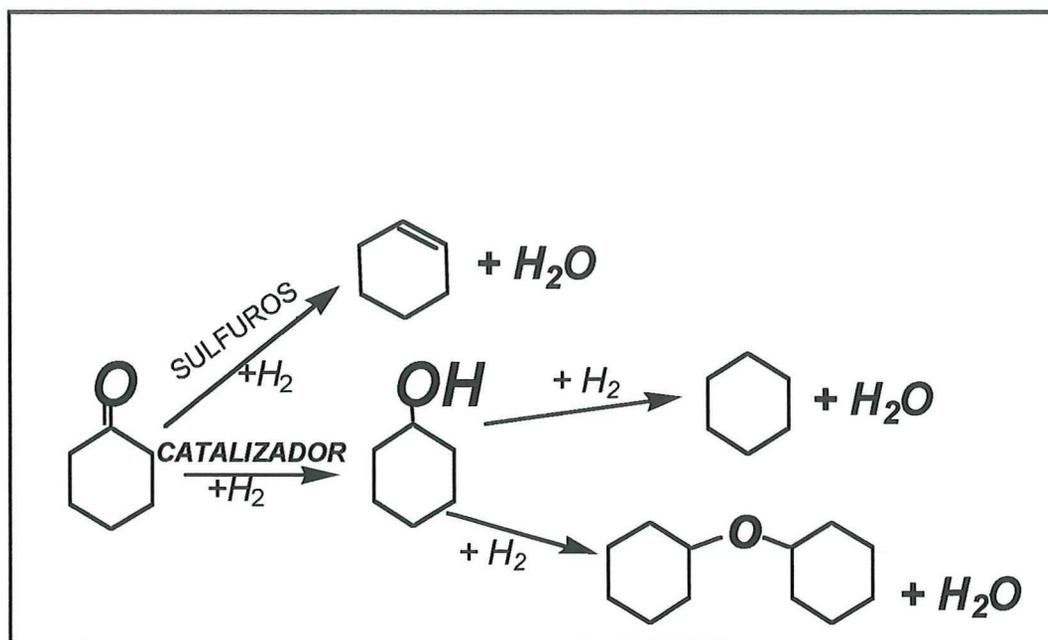
V.2 Acerca de los sulfuros bimetálicos

1. Las velocidades de reacción para la HDO de ciclohexanona son muy aproximadas a las reportadas por Durand *et al.* (1984) sobre catalizadores industriales sulfurados.
2. La proporción atómica relativa igual a 0.7 presentó la máxima actividad catalítica.
3. Las proporciones atómicas relativas de 0.6 y 0.8 presentaron también efecto sinérgico.
4. El área superficial se mantuvo casi constante en el rango de r de 0.15 a 0.8.

V.3 Generales

1. La actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en este trabajo de tesis no está directamente relacionada con el área superficial de los mismos.
2. La selectividad de todos los catalizadores es principalmente hacia ciclohexeno, lo que difiere con anteriores trabajos de hidrogenación de ciclohexanona.

3. Se propone el siguiente esquema de las vías alternas de hidrogenación de la ciclohexanona. La ruta que produce al ciclohexeno es la aportación de este trabajo de tesis.



4. LITERATURA CITADA

- Beuther H., R.A. Flinn y J.B. McKinley. 1959. For Better Hydrodesulfurization Activity of Promoted Molybdenum Oxide-Alumina Catalysts. *Ind. Eng. Chem.* **51**:1349.
- Buckley, A.N. y R. Woods. 1991. Electrochemical and XPS studies of the surface oxidation of synthetic heazlewoodite (Ni_3S_2). *J. Appl. Electrochemistry.* **21(7)**: 575.
- Candia, R., B.S. Clausen y H. Topsoe. 1981. On the Role of Promoter Atoms in Unsupported Hydrodesulfurization Catalysts: Influence of Preparation Methods. *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **90(12)**: 1225.
- Chianelli, R.R., 1984. Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysis, *Catal. Rev. Eng.* **26(3&4)**: 361.
- Chianelli, R.R., M. Daage y M. J. Ledoux. 1994. Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials. *Adv. Catal.*, **40**: 177.
- Chianelli, R.R., A.F. Ruppert, M.J. Yacamán y A. Vazquez Zavala. 1995. HREM studies of layered transition metal sulfide catalytic materials. *Catal. Today.* **23**: 269.
- Daage, M., R.R. Chianelli y F. Ruppert. 1993. Structure-Function Relation in Layered Transition Metal Sulfide Catalysts. En: Guzzi et al. (ed.). *Proceedings of 10th Int. Congress on Catalysis, Budapest, Hungary.* Elsevier Science Eds. Amsterdam. p. 571.
- Delannay, F., E.N. Haeusseler, B. Delmon. 1980. The Surface Structure of the Oxidic Precursor of $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Hydrodesulfurization Catalysts. *J. Catal.*, **66**: 469.
- Delmon, B. 1994. *Actas XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis.* Concepción, Chile. P I-1.

- Delmon, B. 1995. Selectivity in HDS, HDN, HDO and hydrocracking contribution of remote control and other new concepts. *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **104 (4-5)**: 1.
- Delvaux, G., P. Grange y B. Delmon. 1979. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Unsupported Cobalt-Molybdenum Sulfide Catalysts. *J. Catal.* **56**: 99.
- Durand, R., P. Geneste, C. Moreau y J.L. Pirat. 1984. Heterogeneous Hydrodeoxygenation of Ketones and Alcohols on Sulfided NiO-MoO₃/γ-Al₂O₃ Catalyst. *J. Catal.*, **90**: 147 .
- Farragher, A.L. y P. Cosse. 1973. En: J.W.Hightower (ed.) *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis, Palm Beach, 1972.* North Holland, Amsterdam.p. 1301.
- Fuentes, S., G. Díaz, F. Pedraza, H. Rojas, N. Rosas. 1988. The Influence of a New Preparation Method on the Catalytic Properties of CoMo and NiMo Sulfides. *J. Catal.* **113**: 535.
- Furimsky, E. 1980. Role of MoS₂ and WS₂ in Hidrodesulfurization. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **22 (3)**: 371-400.
- Gajardo, P., P. Grange y B. Delmon. 1979. Physicochemical Characterization of the Interaction between Cobalt Molybdenum Oxide and Silicon Dioxide. 1. Influence of the Cobalt Molybdenum Ratio. *J. Phys. Chem.* **83 (13)**: 1771.
- Gajardo, P., P. Grange y B. Delmon. 1980. Structure of Oxide CoMo/γ-Al₂O₃ Hydrodesulfurization catalysts: An XPS and DRS Study. *J. Catal.* **63**: 201.

- Gajardo, P., A. Mathieux, P. Grange y B. Delmon. 1982. ESCA and EPR measurements on Hydrodesulfurization catalysts after high pressure catalytic reaction. *Appl. Catal.* **3**: 347.
- Gioia, F. 1991. Detoxification of organic waste liquids by catalytic hydrogenation. *J. Hazardous Mat.* **26(3)**:243-260.
- Göbolos, S., Q. Wu, J. Ladriere, F. Delannay y B. Delmon. 1984. Influence of Reduction/Sulfidation Treatments on The Physico-Chemical and Catalytic Properties of Unsupported Cobalt-Molibdenum/Hydrodesulfurization Catalysts Second Workshop Meeting on Hydrotreating Catalysts. *Bull. Soc. Chem. Belg.* **93(8-9)**: 687.
- Grange, P. 1980. Catalytic Hydrodesulfuration. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **21 (1)**: 135-181.
- Gunter, J.R., O. Marks, T.I. Koranyi y Z. Paal. 1988. High-Resolution Electron Microscopy of Cobalt-Molybdenum Catalysts Structural Changes and Activity. *Appl. Catal.* **39**: 285.
- Hagenbach G., P. Courty y B. Delmon. 1970. Electron Spin Resonance of Active Centers in Ni-W Sulfide Hydrogenation Catalysts. *R.C. Acad. Sci. Ser.* **271**: 783.
- Hagenbach G., P. Courty y B. Delmon. 1971. Catalytic Activity of Cobalt and Molibdenum Sulfides in the Hydrogenolysis of Thiophene Hydrogenation of Cyclohexene, and Isomerization of Cyclohexane. *J. Catal.* **23**: 295.
- Hagenbach G., P. Courty y B. Delmon. 1973. Physicochemical Investigations and Catalytic Activity Measurements on Crystallized Molybdenum Sulfide Mixed Catalysts. *J. Catal.* **31**: 264.

- Hagenbach G., P. Menguy y B. Delmon. 1974. Preliminary Study of the E.S.R. Signals in Unsupported Cobalt Sulfide-Molybdenum Sulfide Mixed Masses. *Bull. Soc. Chem. Belg.* **83**: 1.
- International Center for Diffraction Data, Compact disc digital data. 1997 PDF-2 Database Sets 1-42, 12 Campus Blv., Newton Square, PA 19073-3273, USA.
- Jenck, J.F. 1991. En: M.Guisnet et al., (e d.). *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals. Studies in Surface Science y Catalysis.* Elsevier. Amsterdam. vol. **41**. p.92.
- Keely, W.M., P. Jerus, E.K. Dienes y A.L. Hausberger. 1984. Preparation Techniques for Hydrotreating Catalysts and Their Influence on the Location of the Metal Oxides and Performance. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **26(3-4)**: 485.
- Lacroix, M., M. Vrinat y M. Breuse. 1986. Unsupported Nickel Tungsten Sulfide Catalysts. Part 1: Catalytic behavior in hydrogenation and hydrodesulfurization reactions. *Appl. Catal.* **21**: 73.
- Liang, K.S., R.R. Chianelli, F. Z. Chien y S.C. Moss. 1986. Structure of Poorly Crystalline MoS₂. A Modeling Study. *J. of Non-Crystalline Solids.* **79**: 251.
- Lipsch, J.M.J.G. y G.C.A. Schuit. 1969. The CoO-MoO₃-Al₂O₃ Catalysts. III. Catalytic Properties. *J. Catal.* **15**: 179.
- Maier, W.F., K. Bergman, W. Bleicher y P. Von R. Schleyer. 1981. Heterogeneous Deoxygenation of Ketones. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4227.
- Mangnus, P.J., E.K. Poels, A.D. Van Langeveld y J.A. Moulijn. 1992. Comparison of the Sulfiding Rate and mechanism of Supported NiO and Ni⁰ Particles. *J. Catal.*, **137**: 92.

- Massoth, F. E. 1975. Studies of Molybdena- Alumina Catalysts. IV. Rates and Stoichiometry of Sulfidation. *J. Catal.* **36**: 164.
- Neri, G. et al. 1995. En: R.L. Augustine. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*. Dekker. 1a ed. New York. Cap.17. 647 pp..
- Nishimura, S., S. Iwafune, T. Nagura, Y. Akimoto y M. Uda. 1985. Catalytic properties of the Platinum and Palladium blacks obtained from vaporized metals as Revealed in the Hydrogenation of 4-methylcyclohexanone in Ethanol. *Chemistry Letters*, 1275.
- Olivas, A., J. Cruz-Reyes, V. Petranovskii, M. Avalos y S. Fuentes. 1998. Synthesis and characterization of nickel sulfide catalysts. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **16**: 3515.
- Oudar, J. 1980. Sulfur Adsorption and Poisoning of Metallic Catalysts *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **22(2)**: 171.
- Pecoraro, T.A. y R.R. Chianelli. 1981. Hydrodesulfurization Catalysis by Metal Sulfides. *J. Catal.* **67**: 430-445.
- Ramanathan, K., y S.W. Weller. 1985. En: *Sulphide Catalysts, their Properties and Applications*. Pergamon Press. cap. 6. p. 171.
- Resasco, D.E., B.K. Marcus, C.S. Huang y V.A. Duarte. 1993. *Proc. III Int. Workshop on Heterogeneous Catalysis*. Cancún. p. 26-30.
- Rylander, Paul N. 1985. *Hydrogenation Methods*, Academic Press. pp. 255
- Schuit, G.C.A. y B. Gates. En: L.F. Pedraza. 1995. Tesis Doctoral. UNAM.
- Seim, H., H. Fjellvåg, F. Grønvold y S. Stølen. 1996. Metaestable Nickel Sulfides with Composition Close to Ni_7S_6 - Stability and Structural Properties. *J. of Solid State Chem.* **121**: 400.

- Takeuchi, A., K. Tanaka y K. Miyahara. 1974. Reversible Formation of Active Sites on Sulfurated Nickel Catalysts. *Chem. Lett.* p. 171.
- Tanaka, K. y T. Okuhara. 1977. Regulation of Intermediates on Sulfided Nickel and MoS₂ Catalysts. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **15(2)**: 249.
- Tilley, R.J.D. 1979. En: F. Levy (ed.) *Crystallography and crystal chemistry of materials with layered structures*. Elsevier Eds. Amsterdam. 357 pp.
- Topsoe, H., B. S. Clausen, N. Burriesci, R. Candia y S. Morup. 1979. *Prep. of Catalysts*. Elsevier Eds. Amsterdam. pp. 479.
- Topsoe, H., B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel y S. Morup. 1981 a. In Situ Mossbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: Evidence for Nature of a Co-Mo Phase.. *J. Catal.* **68**: 433.
- Topsoe, H., B.S. Clausen y R. Candia. 1981 b. On the Role of Promoter Atoms in unsupported Hydrodesulfurization Catalysts: Influence of preparation methods. *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **90(12)**: 1225.
- Topsoe, H., B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel y S Morup. 1981 c. Applications of Mössbauer Spectroscopy to the Study of HDS Catalysts. *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **90(12)**: 1189.
- Topsoe, N.Y. y H. Topsoe. 1982. Adsorption Studies on Hydrodesulfurization Catalysts I. Infrared and Volumetric Study of NO Adsorption on Alumina-supported Co, Mo and Co-Mo Catalysts in Their Calcined State. *J. Catal.* **75**: 354.

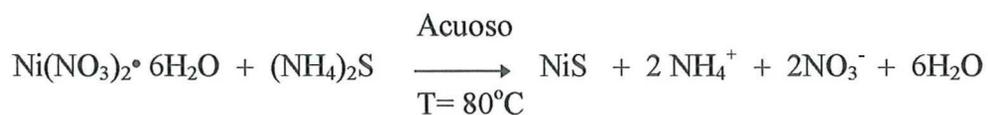
- Topsoe, H. y B.S. Clausen. 1984. Importance of Co-Mo-S Type Structures in Hydrodesulfurization. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **26(3-4)**: 395.
- Topsoe, N.Y., H. Topsoe, O. Sorensen, B.S. Clausen y R. Candia. 1984. IR and AEM Evidence for the edge location of the promoter atoms in Co-Mo-S Type Structures. *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **93(8-9)**: 727.
- Topsoe, H., B.S. Clausen, Nan-Yu Topsoe y J.H. Jacobsen. 1993. Experimental and Theoretical Studies of Periodic Trends and Promotional Behavior of Hydrotreating Catalysts. Symposium on the Mechanism of HDS/HDN Reaction. Division of Petroleum Chemistry, 206th National Meeting, ACS. Chicago. p. 22.
- Unger, S. y P. Lehmann. 1959. Surface Structures Formed During the Interaction of Sulphur Compounds with the (111) Nickel Face. *Chem. Techik.* **11**: 252.
- Vázquez, A., S. Fuentes y F. Pedraza. 1991. Caracterización de la morfología y estructura del sulfuro de níquel. *Rev. Mexicana de Física.* **37**: 467.
- Voorhoeve, R.J.H. y J.C.M. Stuiver. 1971. Kinetics of Hydrogenation on Supported and bulk Nickel-Tungsten Sulfide Catalysts. *J. Catal.* **23**: 228.
- Weisser, O., y S. Landa. 1973. Sulfide catalysts, their properties and applications. Pergamon Press, Oxford. p.167-171.
- Wivel, C., R. Candia, B. S. Clausen, S. Morup y H. Topsoe. 1981. On the Catalytic Significance of a Co-Mo-S Phase in Co-Mo/Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts: Combined *in situ* Mössbauer Emission Spectroscopy and Activity Studies. *J. Catal.* **68**:453.

Yoshimura, Y. T. Sato, H. Shimada, N. Matsubaiashi y A. Nishihima. 1991. Temperature-programmed oxidation of sulfided nickel-molibdate/alumina catalysts: Change of composition and Structure of active metals. *Appl. Catal.* **73(1)**:39

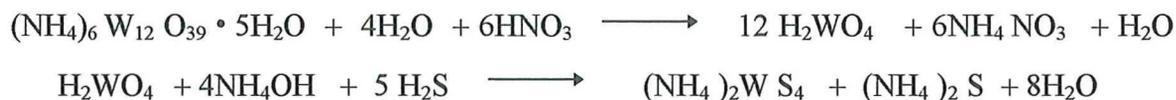
APÉNDICE 1

Preparación de catalizadores

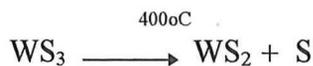
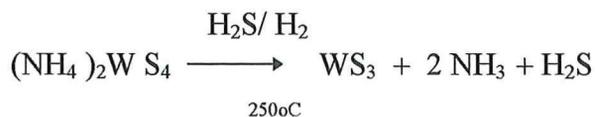
1.- Preparación de sulfuro de níquel.



2.- Preparación de la tiosal de tungsteno.



3.- Preparación del sulfuro de tungsteno



4.- Preparación de sulfuros mixtos de Ni-W en relaciones atómicas

[Ni/(Ni+W)=1] de 0.15 a 0.8



APENDICE 2

Reactor continuo de flujo pistón (PFA) en condiciones isotérmicas

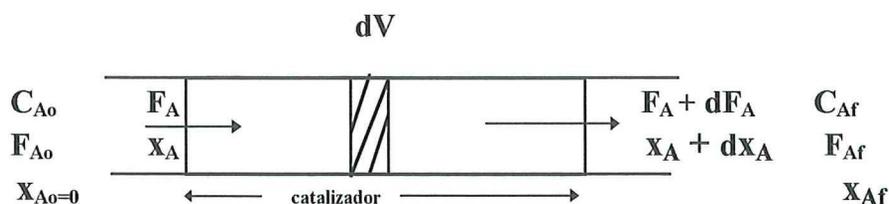
En un reactor continuo la alimentación de los reactantes y la salida de los productos se hace en forma ininterrumpida. Las variables del sistema, cuando el reactor alcanza el estado estacionario, son independientes del tiempo. Si el reactor es de forma tubular, la variable independiente es la longitud del mismo a lo largo del cual pueden existir variaciones de temperatura, presión y composición. Ahora que si este reactor es isotérmico, la temperatura se mantiene constante durante la reacción de manera que será necesario eliminar calor al reactor si la reacción es exotérmica que es lo que esperamos.

El reactor continuo tubular se considera como un sistema ideal cuando las sustancias que circulan por su interior se comportan de acuerdo a un esquema de flujo de pistón (PFA, Plug Flow Assumption). La suposición de flujo de pistón se puede interpretar como:

- a) En cada sección del reactor, perpendicular al flujo, la velocidad másica, presión, temperatura y composición son uniformes, por lo tanto, cada elemento de fluido tardará el mismo tiempo al pasar a través del reactor y seguirá la misma secuencia de temperatura, presión y composición.

b) Las moléculas del reactante o producto no se trasladan de un elemento de fluido a otro, en su camino a través del reactor.

Lo anterior significa que no hay mezclado en la dirección del flujo, y como la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo, el balance de materia para un componente de la reacción ha de referirse a un elemento diferencial de volumen dV . Así para el reactante A, la ecuación queda



Para el volumen dV :

Entrada = salida + desaparición por reacción + acumulación
de A de A de A $\nearrow 0$

$$F_A = F_A + dF_A + (-r_A) dV$$

$$\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{moles}}{\text{tiempo}} + \frac{\text{moles de A que reaccionan}}{(\text{tiempo})(\text{vol. del fluido reaccionante})} \quad (\text{vol. del elemento dif.})$$

considerando que:

$$dF_A = d [F_{A0} (1 - x_A)] = - F_{A0} dx_A$$

que por sustitución resulta:

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dV$$

que es la ecuación de A para el volumen dV , para todo el reactor es necesario integrarla:

$$\int dV / F_{A0} = \int dx_A / (-r_A) \quad \text{de 0 a V la primera integral y de 0 a } x_{Af} \text{ la segunda}$$

quedando:

$$V / F_{A0} = \int dx_A / (-r_A)$$

Cuando se emplean catalizadores sólidos es preferible utilizar la masa o el volumen del catalizador (w) en lugar del volumen del reactor.

$$w / F_{A0} = \int dx_A / (-r_A) \quad \text{Ecuación de diseño}$$

La integral anterior es una integral dependiente que se puede resolver si el reactor es diferencial. Un reactor es diferencial cuando se puede considerar que la velocidad es constante en todos los puntos del reactor, como la velocidad depende de la concentración, se cumple la condición anterior solamente cuando las conversiones son pequeñas o los reactores son pequeños y poco profundos, que es nuestro caso. Cuando se trata de reacciones de orden cero, el reactor también se comporta como diferencial ya que la velocidad es independiente de la concentración.

Para cada medición en un reactor diferencial, la ecuación de diseño de flujo de pistón se convierte en:

$$w / F_{A0} = 1 / -r_A \int dx_A \quad \text{desde 0 hasta } x_{Af}$$

$-r_A = [F_{A0} / w] (x_A)$

Símbolos:

F_A caudal molar de A

N_{A0} moles del componente A

N_A moles del componente A al inicio

x_A conversión del reactante A = $[N_{A0} - N_A] / N_{A0}$

C_A concentración de A

C_{A0} concentración de A al inicio

$x_A = [C_{A0} - C_A] / C_{A0}$

$C_A = C_{A0} (1 - x_A)$

$$-dC_A / dt = -dx_A / dt$$

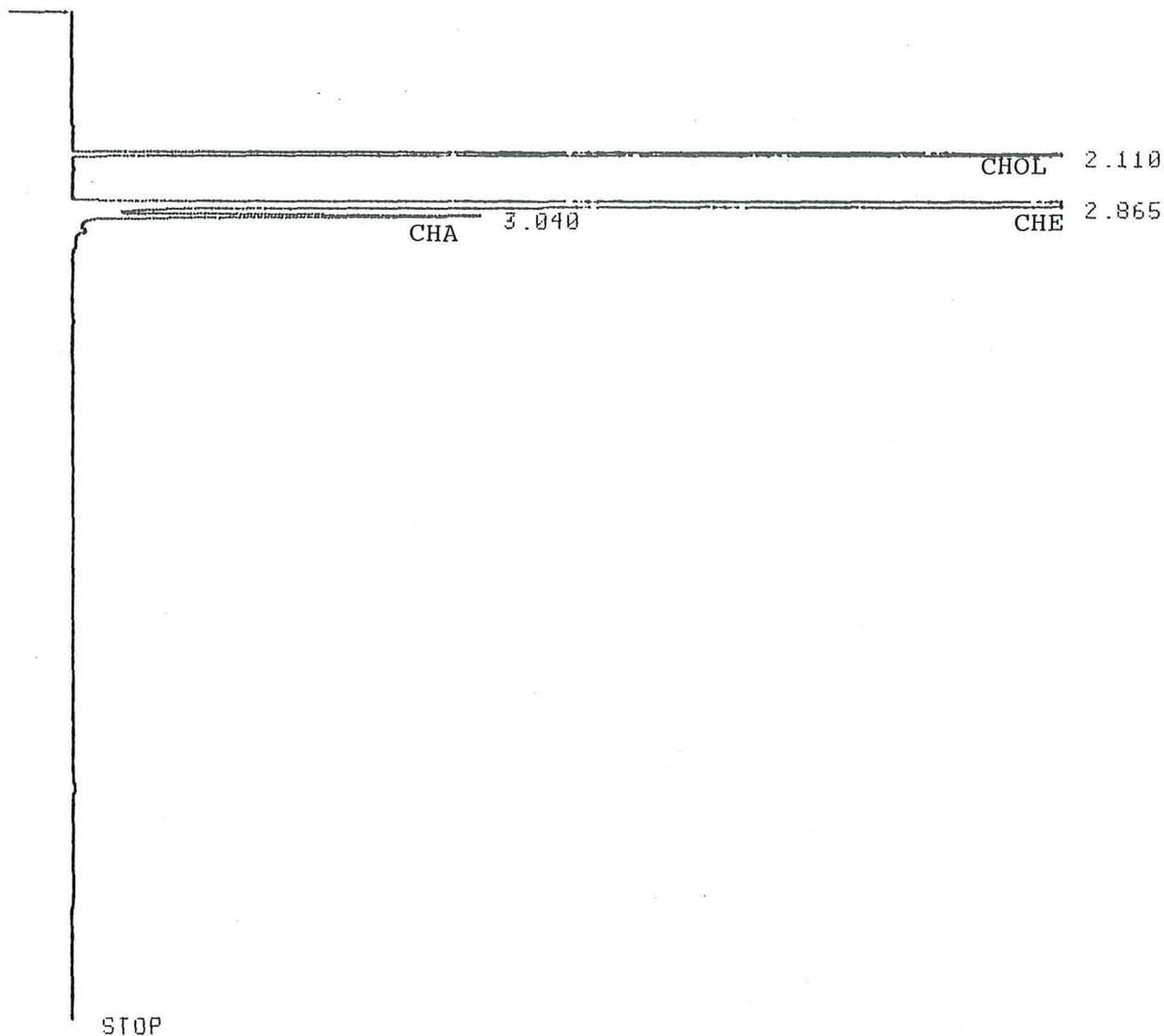
Los subíndices o y f indican condiciones iniciales o finales respectivamente

APENDICE 3

Cromatograma típico de la mezcla de reacción de la HDO de la ciclohexanona.

* RUN # 326 MAY 20, 1997 15:56:27

START



RUN# 326 MAY 20, 1997 15:56:27

METHOD NAME: M:A01.MET

AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
2.110	28744	PB	.037	7.26444
2.865	358921	PB	.044	90.70970
3.040	8016	BB	.044	2.02587

TOTAL AREA= 395681

MUL FACTOR=1.0000E+00