# CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTIFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA

# CARACTERIZACION Y REACTIVIDÃO DE LOS SULFUROS DE LOS METALES DE TRANSICION

# TESIS

DOCTORADO EN CIENCIAS

Armando Vazquez Zavala

ensfrada, baja california, junio de 1990.



## CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

### DIVISION DE FISICA APLICADA

## CARACTERIZACION Y REACTIVIDAD DE LOS SULFUROS DE LOS METALES DE TRANSICION

#### TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de Doctor en Ciencias presenta:

ARMANDO VAZQUEZ ZAVALA

Ensenada, Baja California, Junio de 1990

\*

RESUMEN de la Tesis de Armando Vázquez Zavala presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en FISICA DE MATERIALES. Ensenada ,Baja California, México. Junio de 1990.

#### CARACTERIZACION Y REACTIVIDAD DE LOS SULFUROS DE LOS METALES DE TRANSICION

Resumen aprobado por

#### Dr Sergio Fuentes Moyado Director de Tesis

En esta tésis se investigaron óxidos de molibdeno así como sulfuros de molibdeno, níquel, paladio, rodio y rutenio. El objetivo de este trabajo fué el de caracterizar estos catalizadores utilizando técnicas de microscopia electrónica, difracción de rayos X para comprender la estructura de estos sólidos y correlacionarla con su actividad catalítica. actividad catalítica La de estos sólidos se midió utilizando reacciones prueba como: La deshidratación de metanol y la hidrodesulfurización del tiofeno.

En el estudio del trióxido de molibdeno, se hizo un estudio de reducción para crear vacancias en la superficie y producir diferentes fases de óxidos de molibdeno tales como Mo $_{4}$  6 Mo $_{2}$ . Un estudio de microdifracción mostró la presencia de celdas incompletas en la superficie del óxido. Los estudios de actividad revelaron cambios en la selectividad relacionados con el tratamiento térmico en H.

Por otra parte se crecieron catalizadores de MoS<sub>2</sub> y de NiS

por el método de transporte en la fase de vapor, se observó que las características estructurales dependen de si estos sulfuros son preparados a partir de los elementos puros, de un disulfuro amorfo o agregando un agente de transporte como I $_2$ . Cuando se introduce cobalto se observa modificación de

la morfología del  $MoS_2$  cuyos cristales crecen en forma

espiral.; La actividad catalítica en hidrodesulfuración depende del método de preparación.

Para el sulfuro de níquel se hizo la caracterización de la morfología y estructura cristalina, se utilizaron técnicas de microscopía electrónica y difracción de rayos X. Las muestras preparadas por transporte en la fase de vapor fueron muy cristalinas con diferentes morfologías y las muestras crecidas por precipitación C Homogeneous Sulfide Precipitation D fueron muy porosas y poco cristalinas, en ambos casos la fase cristalina encontrada fué de NiS millerita.

Otra familia de catalizadores estudiada en esta tésis fué la de la segunda serie de metales nobles ( Ru, Rh y Pd ) soportados en SiO<sub>2</sub>. En Pd se hizo un modelo de catalizador

soportado en sílice amorfa. Se correlacionaron las observaciones hechas en el modelo sujeto a un tratamiento térmico secuencial de sulfhidración con/un catalizador de Pd/SiO al 4% de carga metálica, se observaron los cambios

en morfología de las partículas metálicas con la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. En el caso del Rh y Ru solamente se utilizaron catalizadores reales soportados sujetos asimismo a un tratamiento secuencial en  $H_2/H_2S(20\%)$  y se correlacionó con la actividad catalítica. La fase metálica fué más activa que la fase sulfurada en todas las muestras. Comparando los tres metales entre si, el Pd fué el más activo de los tres y altamente resistente a la desactivación.

1-8.0

TESIS DEFENDIDA POR: M.C. ARMANDO VAZQUEZ ZAVALA Y APROBADA FOR EL SIGUIENTE COMITE:

NTES MOYADO, DIRECTOR DEL COMITE DE. SCHABES RETCHKIMAN, MIEMERO DEL COMITE DR. FABLO DR. JOSE MANYEL BOMINGUEZ ESQUIVEL, MIEMBRO DEL COMITE anas DF. MARIO HUMBERTO FARIAS SANCHEZ, MIEMERO DEL COMITE DR. CECILIO JAVIER REBOLLAR BUSTAMANTE, MIEMBRO I EL COMITE M.C. JOSUE ALVALEZ BORREGO, JEFE DEPTO. OPTICA DR. MARTIN LUIS OELAYA BARRAGAN, DIRECTOR DE LA DIVISION DE FISICA APLICADA

DR. HECTOR ECHAVARRIA HERAS, DIRECTOR ACADEMICO

JUNIO, 1990



### CONTENI DO

		Página
I. I	NTRODUCCI ON GENERAL	1
II.	EL TRIOXIDO DE MOLIBDENO	5
2.1	Influencia de la reducción en Hz en la estructura y propiedades catalíticas del MoO3	5
2.2	RESULTADOS EXPERIMENTALES	11
	2.2.1 Termogravimetria	11
	2.2.3 Observaciones por microscopía Electrónica 2.2.4 Difinacción de navos X del MeOn	17
	E.E.4 DIFFACCION de l'ayos x del Moos	55
	2.2.5 Actividad Catalitica del MoOs	37
	2.2.6 Conversión del Metanol	39
III.	PROPIEDADES, CARACTERIZACION Y SINTESIS DEL MoSz y o Nis	del
3.1	Introducción	48
3.2	El MoSz como lubricante a altas temperaturas	50
з.з	Modelo de bandas del MoSz	51
3.4	El MoSz como catalizador	52
3.5	RESULTADOS EXPERIMENTALES	58
	3.5.1 Método de preparación de los cristales de sulfuro de molibdeno	58
	3.5.2 Resultado de las observaciones del MoSz por MET, Cristales crecidos con materiales de alta pureza	59
3.6	Cristales de MoSz crecidos a partir del disulfuro amorfo	65
3.7	Cristales de MoSz crecidos con Iz y con Co	65
	3.7.1 MoSz crecido con Iz	70
	372 Most crecido con Co	72

### Contenido(Continuación)

		Página
3	3.7.3 Conclusiones	73
3.8 F	Propiedades Sintesis y Caracterización del NiS	76
3.9 H	Estructura Electrónica del NiS	77
3.10	Preparación del NiS	83
3.11	Análisis del NíS por Microscopía Electrónica	84
3.12	Análisis por MET de la muestra preparada por el método de síntesis	86
3.13	Conclusiones	86
IV	TRANSICION METAL-SEMICONDUCTOR	x p
4.1	Cálculo de la brecha de energía	92
4.2	Hipótesis General	92
4.3	Argumento Termodinámico	93
4.4	Distorción de la Estructura Cristalina	97
4.5	Conductividad Eléctrica y Energía Libre	104
4.6	Aproximación de banda delgada	105
4.7	Conclusiones	116
V.SI	NTESIS, CARACTERIZACION Y ACTIVIDAD DE Pd, Rh y	
Ru		118
5.1	Introduccion	118
5.2	Adsorción de venenos sobre cataliozadores metálicos	120
5.3	Influencia de la dispersión metálica en la toxicidad de un veneno	124
5.4	Influencia de la naturaleza del soporte sobre la toxicidad de un veneno	125
5.5	Influencia de la naturaleza del metal en la toxicidad de un veneno	126

	Contenido(Continuación)	
		Página
5.6	Modificación de las propiedades electrónicas de un metal por la adsorción de un veneno	127
5.7	Influencia de la sulfhidración en Pd. Rh y Ru	130
	5.7.1 Morfología de las partículas modelo	132
	5.7.2 Morfología de las partículas de los catalizadores reales	133
	5.7.3 Actividad de los catalizadores de Pd, Rh y Ru	134
	5.7.4 Discusión	134
	5.7.5 Conclusión	136
VI.	CONCLUSIONES GENERALES	143

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Análisis del MoOa sujeto a reducción en Hz	47
II. Intensidades y factores de estructura para NiS Hexagonal a 300° C	81
III. Intensidades y factores de estructura para NiS Hexagonal a -196°C	82
IV. Parámetros de red del NiS	83
V. Identificación de la fase NiS millerita	84
VI. Influencia de la naturaleza del metal en la temperatura de desulfurización	126
VII.Actividad para HDS de catalizadores metálicos	137
VII.Actividad para HDS de catalizadores tratados en Hz/HzS	138

### LISTA DE FIGURAS

Fig	ura	Página
1.	Termograma del MoOs realizado en aire	13
2.	Termograma del MoOs realizado en helio	14
з.	Termograma del MoOs realizado en hidrógeno	15
4.	Campo claro de cristales de MoOa. En esta microfotografía se aprecian cristales de forma hexagonal alargada y dentro de ellos contornos de doblado.	17
5.	Patrón de difracción de área selecta de un cris- tal de MoO3. En el patrón se puede apreciar la división de los puntos difractados.	18
6.	Fotografía de campo claro a baja amplificación de cristales de MoOa pulverizados	19
7.	Campo claro de un cristal de MoO3 en donde se observan diversas estructuras sobre el cristal	20
8.	Patrón de microdifracción de un cristal de MoOs el eje de zona es (012)	21
9.	Patrón de microdifracción de MoOs	22
10.	Campo claro de cristales de MoO3 reducidos en un flujo de Hz a 108 C durante 1 hora	23
11.	Modelo de la cara (010) del Trióxido de Molibdeno	24
12.	Campo claro de cristales de MoO3 en donde se aprecian contornos de doblado y huecos produ- cidos por la reducción en H2.	25
13.	Campo Claro del MoOs reducido en Hz a 200 <sup>°</sup> C	26
14.	Patrón de microdifracción de MoO3 reducida en H2 a 200°C	27
15.	Detalle de un cristal de MoOs reducido en Hz a 300°C.	28
16.	Patrón de microdifracción correspondiente al cris- tal anterior	- 29
17.	Campo claro de un cristal de MoOs reducido en Hz	

Figu	JFa	Página
18.	Campo oscuro del cristal de la figura 17	30
19.	Patrón de microdifracción de cristales de MoOa de la muestra calentada a 400°C en Hz	30
20.	Patrón de microdifracción de MoOm reducida en Hz a 400°C por 1 hora.	31
21.	Fotografía de campo claro que muestra cristales de MoO3 reducidos en Hz a una temperatura de 600°C durante 1 hora	32
22.	Campo claro de cristales de MoOs calentado en Hz a 600°C durante 1 hora.	33
23.	Campo claro de MoOs reducido en un flujo de Hz a 700°C por 1 hora	34
24.	Campo oscuro correspondiente a la Figura 23	35
25.	Difractogramas de rayos X de muestras de MoOs sometidas a reducción en Hz	36
26.	Difractograma de rayos X de la muestra de MoOa de la muestra reducida en H2 a 898°K	37
27.	Conversión a Dimetil-eter	42
28.	Conversión a Dimetil-eter	43
29.	Conversión a ácido fórmico	44
30.	Conversión a ácido fórmico	45
31.	Selectividad a formaldehido	46
32.	Estructura del MoSz	49
33.	Estructura de capas del MoSz	50
34.	Campo claro de un cristal de MoSz	60
35	Campo oscuro de la fotografía anterior	61
36.	Campo claro de un cristal de MoSz que parece constar de varios cristales unidos	62
37.	Campo oscuro del cristal de MoSz	62
38.	Campo claro de cristales de MoSz	63

Fi	gura	Página
39	. Patrón de microdifracción de un cristal de MoSz	64
40	. Indexación del patrón de microdifracción	64
41	. Campo claro de cristales de MoSz	66
42	. Patrón de difracción de área selecta de un cristal de MoSz	67
43	. Distribución de tamaño de los cristales de MoS2.	67
44	. Campo claro de cristalitos de MoSz crecidos a partir del disulfuro amorfo	68
45	. Detalles de un cristal de MoSz crecido a par- tir del disulfuro amorfo	68
46	. Patrón de difracción de sulfuro de molibdeno a partir del disulfuro amorfo	69
47	. Patrón de microdifracción de un cristal de MoSz a partir del disulfuro amorfo	69
48	. Campo claro de cristales de MoSz crecidos con Iz	71
49	). Patrón de difracción que muestra la simetría hexagonal del MoSz (plano basal)	72
50	a Campo claro de cristales de MoSz crecidos con Co	74
50	b.Campo oscuro de la Fig. anterior, se observan franjas de Moiré	74
51	. Patrón de difracción de área selecta de MoS2 crecido con Co	75
52	. Estructura del NiS Hexagonal	79
53	. Razón de los picos de difracción	80
54	. Campo claro de cristales de NiS	88
55	3. Campo oscuro de la misma zona se aprecian franjas de Moiré	88
56	6. Campo claro del NiS después de sulfhidrar	89
57	'. Patrón de difracción de área selecta que muestra al NiS completamente cristalino	89

Figura

P	á	g	i	n	a
	~	Э	-	••	-

58.	Campo claro de un cristal de NiS crecido por	
	SINTESIS	90
59.	Patrón de difracción del cristal de NiS de la	
	figura anterior	90
60.	Amplificación del cristal de NiS mostrado	
	anteriormente, se aprecian algunas microestructuras	91
61.	Campo claro. Se aprecian las fisuras que corren	
•	a lo largo del cristal	91
62	Secuencia de sulfhidración de las partículas	
06.	modelo	139
62	Sequencia de culturador de los estalisadores	
05.	reales.	140
		1 10
64.	Catalizadores de Rh sujetos a sulfhidración	141
65.	Catalizadores de Ru sujetos a sulfhidración	142

RESUMEN de la Tesis de Armando Vázquez Zavala presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en FISICA DE MATERIALES. Ensenada ,Baja California, México. Junio de 1990.

#### CARACTERIZACION Y REACTIVIDAD DE LOS SULFUROS DE LOS METALES DE TRANSICION

Resumen aprobado por

#### Dr Sergio Fuentes Moyado Director de Tesis

En esta tésis se investigaron óxidos de molibdeno así como sulfuros de molibdeno, níquel, paladio, rodio y rutenio. El objetivo de este trabajo fué el de caracterizar estos catalizadores utilizando técnicas de microscopía electrónica, difracción de rayos X para comprender la estos sólidos y correlacionarla con estructura de SU actividad catalítica. La actividad catalítica de estos sólidos se midió utilizando reacciones prueba como: La metanol y la hidrodesulfurización deshidratación de del tiofeno.

En el estudio del trióxido de molibdeno, se hizo un estudio de reducción para crear vacancias en la superficie y producir diferentes fases de óxidos de molibdeno tales como  $Mo \underset{4 \ 11}{0} 0 Mo \underset{2}{0}$ . Un estudio de microdifracción mostró la presencia de celdas incompletas en la superficie del óxido. Los estudios de actividad revelaron cambios en la selectividad relacionados con el tratamiento térmico en H<sub>a</sub>.

Por otra parte se crecieron catalizadores de MoS, y de NiS

por el método de transporte en la fase de vapor, se observó que las características estructurales dependen de si estos sulfuros son preparados a partir de los elementos puros, de un disulfuro amorfo o agregando un agente de transporte como I<sub>2</sub>. Cuando se introduce cobalto se observa modificación de la morfología del MoS<sub>2</sub> cuyos cristales crecen en forma espiral.; La actividad catalítica en hidrodesulfuración depende del método de preparación.

Para el sulfuro de níquel se hizo la caracterización de la morfología y estructura cristalina, se utilizaron técnicas de microscopía electrónica y difracción de rayos X. Las muestras preparadas por transporte en la fase de vapor fueron muy cristalinas con diferentes morfologías y las muestras crecidas por precipitación ( Homogeneous Sulfide Precipitation ) fueron muy porosas y poco cristalinas, en ambos casos la fase cristalina encontrada fué de NiS

#### millerita.

Otra familia de catalizadores estudiada en esta tésis fué la de la segunda serie de metales nobles ( Ru, Rh y Pd ) soportados en SiO<sub>2</sub>. En Pd se hizo un modelo de catalizador

soportado en sílice amorfa. Se correlacionaron las observaciones hechas en el modelo sujeto a un tratamiento térmico secuencial de sulfhidración con un catalizador de Pd/SiO al 4% de carga metálica, se observaron los cambios

en morfología de las partículas metálicas con la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. En el caso del Rh y Ru solamente se utilizaron catalizadores reales soportados sujetos asimismo a un tratamiento secuencial en H\_/H\_S(20%) y se correlacionó con la actividad

catalítica. La fase metálica fué más activa que la fase sulfurada en todas las muestras. Comparando los tres metales entre sí, el Pd fué el más activo de los tres y altamente resistente a la desactivación. TESIS DEFENDIDA FOR: M.C. ARMANDO VAZQUEZ ZAVALA Y APROBADA FOR EL SIGUIENTE COMITE:

Wenter his DR. SERGIO FUENTES MOYADO, DIRECTOR DEL COMITE SCHABES RETCHKIMAN, MIEMBRO DEL COMITE DR. PABLO SAMULI DR. JOSE MANUEL DOMINGUEZ ESQUIVEL, MIEMBRO DEL COMITE arian DR. MARIO HUMBERTO FARIAS MANCHEZ, MIEMBRO DEL COMITE DR. CECILIO JAVIER REBOLLAR BUSTAMANTE, MIEMBRO DEL COMITE essel M.C. JOSUE ALVA REGO, JEFE DEPTO, OPTICA C CELAYA BARRAGAN, DIRECTOR DE LA DIVISION DE FISICA DR. MARTIN/LUIS APLICADA /

DR. HECTOR ECHAVARRIA HERAS, DIRECTOR ACADEMICO

JUNIO, 1990



## CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

#### DIVISION DE FISICA APLICADA

## CARACTERIZACION Y REACTIVIDAD DE LOS SULFUROS DE LOS

METALES DE TRANSICION

#### TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de Doctor en Ciencias presenta:

ARMANDO VAZQUEZ ZAVALA

Ensenada, Baja California, Junio de 1990

#### AGRADECI MI ENTOS

Al Dr. Sergio Fuentes Moyado por su amistad y por la dirección de este trabajo

Al Dr. Miguel José Yacamán Director del Instituto de Física de la U.N.A.M. por todas las oportunidades brindadas a lo largo de mi carrera.

Al Dr. Pablo S. Schabes Retchkiman por todo su apoyo en la consecución de este trabajo

Al Dr. José Manuel Domínguez Esquivel por su gran colaboración en la realización de la presente tesis.

Al M.C.Q Francisco Pedraza por su amistad (en las buenas y en las malas) y por su gran empeño en la realización de algunos experimentos presentados en esta tesis.

A todos los miembros del comité de tesis por sus comentarios y correcciones al manuscrito

Al Dr. José Reyes Gasga, Fis. Roberto Hernández Reyes, al Sr. Luis Rendón Vázquez, al Sr. Antonio Ramirez Parrales, al Sr. Luis Aguilar que de alguna manera tuvieron que ver en la realización del presente trabajo.

A mi querida Universidad

### CON TODO CARIÑO PARA MI MADRE

ANA MARIA ZAVALA vda. de VAZQUEZ

## CARACTERIZACION Y REACTIVIDAD DE LOS SULFUROS DE LOS

#### METALES DE TRANSICION

#### I. Introducción General

Entre los usos más importantes de los materiales en la ciencia y tecnología moderna se encuentra su utilización en procesos catalíticos, un ejemplo son las reacciones de hidrotratamiento para las cuales se emplean diversos materiales como: MoS<sub>2</sub>, NiS, Co-Mo, NiMo etc.

Bajo el vocablo hidrorrefinación o hidropurificación se agrupan todas las operaciones de hidrotratamiento del petróleo entre las que se encuentran el rompimiento de moléculas sulfuradas, nitrogenadas, oxigenadas y organometálicas, así como el tratamiento de hidrocarburos insaturados por hidrogenación. La más importante de las reacciones de hidrorrefinación es la hidrodesulfurización, que permite la eliminación del azufre de los cortes del petróleo según el esquema

molécula sulfurada +  $H_2 \longrightarrow molécula desulfurada$ +  $H_2$ (ácido sulfhídrico)

Es necesario reducir el contenido de azufre de las fracciones del petróleo por las siguientes razones: 1. Evitar el envenenamiento de otros procesos de refinación petrolera por ejemplo los catalizadores de reformación son bimetálicos de Pt y Re ó Pt e Ir que son muy sensibles al azufre y el contenido de éste se debe limitar a 1 ppm en estos procesos (1 parte por millón).

2. Evitar la contaminación atmosférica por SO<sub>2</sub> durante la combustión del gasóleo en calderas y plantas generadoras de electricidad.

 El contenido de azufre de los cortes que se cargan al proceso de hidrodesintegración debe ser reducido para evitar el envenenamiento del catalizador de hidrorruptura.

 La reducción del contenido de azufre reduce la corrosión de contenedores y tuberías durante la refinación y manejo, y también mejora el olor del producto.

La historia de los catalizadores de HDS es un buen ejemplo del desarrollo de la catálisis heterogénea aplicada. En efecto esos catalizadores han sido utilizados por más de treinta años y sin embargo quedan sin respuesta numerosas preguntas fundamentales en lo que concierne a la estructura y la naturaleza de los sitios activos.

Las condiciones industriales de uso están optimizadas, sin embargo no responden a los incrementos en la demanda ni a las restricciones cada vez más severas en la contaminación ambiental, por lo que se requiere conocer las características fundamentales de los catalizadores para diseñar generaciones más eficientes de ellos. En nuestro estudio de sulfuros de metales de transición seestudiarán el  $MOS_2$ , el NiS y los sulfuros de los metales nobles, ademásse estudiará al  $MOO_3$ , ya que es el precursor del sulfuro de molibdeno a escala industrial.

El estudio de estos sulfuros es muy importante desde el punto de vista físico y químico, el  $MoS_2$  es un semiconductor tipo n y un lubricante a altas temperaturas, desde el punto de vista químico actúa como catalizador para hidrodesulfuración.

El NiS ha sido ampliamente investigado puesto que sufre una transición metal semiconductor a bajas temperaturas y también es un catalizador de hidrodesulfuración.

Los sulfuros de los metales nobles son interesantes por las propiedades catalíticas que presentan. Sin embargo en nuestros estudios encontramos que la fase activa para hidrodesulfuración es la fase metálica.

La preparación de los sulfuros en nuestro trabajo se hizo siguiendo dos métodos. El primero, el método de síntesis por transporte en la fase de vapor se empleó para preparar las muestras de sulfuro de molibdeno y de NiS :el método consiste en calentar una mezcla de elementos de alta pureza a altas temperaturas para obtener el sulfuro cristalino. El método se describirá posteriormente en el capítulo correspondiente al MoS<sub>2</sub>.

El segundo método fué el método de HSP (homogeneous sulfide precipitation) que será descrito en el capítulo II. Los sulfuros de los metales nobles se crecieron soportados en silice amorfa debido a que la silice es inerte a atmósferas químicas, en el capítulo correspondiente a estos sulfuros entraremos en detalle.

En el primer capítulo se presentará la caracterización por microscopía electrónica de transmisión y otras técnicas, como rayos X, termogravimetría y actividad catalítica en la oxidación del metanol de diferentes muestras de  $MoO_g$  sujetas a condiciones de reducción en  $H_2$  y de esta manera correlacionar nuestras observaciones hechas por microscopía con la actividad catalítica

#### II. EL TRIOXIDO DE MOLIBDENO

## 2.1. INFLUENCIA DE LA REDUCCION EN H<sub>2</sub> EN LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES CATALITICAS DEL MOO<sub>3</sub> Introducción

La caracterización de los precursores óxidos  $(MoO_{g}, Co_{g}O_{d})$  en catalizadores de HDS es y ha sido el tema central de una gran cantidad de artículos de investigación, ver por ejemplo (F.Delanay, 1985).

La pregunta principal en este tema se centra en la naturaleza de las especies activas obtenidas después de sulfurar el precursor óxido sobre  $Al_{23}^{O}$ , que es el catalizador industrial. Estudios relacionados con esto han propuesto que la fase activa es una monocapa de oxisulfuro (F.E. Masoth, 1975). Esta monocapa podría resultar de la sulfuración parcial de grupos de óxidos de molibdeno anclados a la superficie de la alúmina de acuerdo al esquema

$$2H_2S + \frac{0}{M_0} + \frac{0}{M_0} + 2H_2C$$

Este modelo implica que la razón S/Mo en un catalizador es de alrededor de 1. Según Delanay, 1985, el análisis químico indica que la razón S/Mo es igual a 2 en catalizadores activos. Este valor se confirmó haciendo medidas por XPS, lo cual mostró también que Mo<sup>VI</sup> pasa completamente a Mo<sup>IV</sup> durante la sulfuración (P. Gajardo, 1982).

M. Kennedy y S.C. Bevan, 1974, hicieron un estudio cinético de la reducción del trióxido de molibdeno por hidrógeno. Estos investigadores hicieron experimentos para calcular la energía de activación de la reacción en el intervalo de temperatura entre 480 y  $600^{\circ}$ C, en la cual el trióxido de molibdeno (MoO<sub>g</sub>) es reducido a dióxido de molibdeno (MoO<sub>g</sub>) y la subsecuente reducción del dióxido de molibdeno a molibdeno metálico en un intervalo de temperatura entre 650 y 800°C. Los pasos de reducción y las energías de activación para cada uno se dan a continuación

 $MoO_{g} + H_{2} - ---- MoO_{2} + H_{2}O = 113 \text{ kJ mol}^{-1}$ (1)  $MoO_{2} + H_{2} - ---- Mo + 2H_{2}O = 98.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2)

El MoO<sub>g</sub> interviene en la preparación del MoS<sub>z</sub> mediante el método de comaceración (esto es la reacción del trióxido de molibdeno con el sulfuro de amonio) y que conduce a la formación de trisulfuros, esto es,

 $MoO_{g} + 3(NH_{4})_{2}S + 3H_{2}O - MoS_{g} + 6NH_{4}OH$  (3)

El trisulfuro que se forma se transforma a disulfuro al reducirlo o en condiciones de sulfidración en un vacío a una temperatura en el intervalo de 300<sup>°</sup>C a 600<sup>°</sup>C.

$$MoS_{9} + H_{2} - - - - MoS_{2} + H_{2}S$$
 (4)

El disulfuro de molibdeno pertenece a los calcogenuros a los cuales se les conoce por tener una estructura muy desordenada con una composición estequiométrica  $Mo_{1-x}S_2$ . El desorden en la estructura está determinado por el valor de x, (mientras más alto sea el valor de x, más grande es el desorden) y está normalmente acompañado por la presencia de azufre en exceso (Grange, P. 1980), vacancias metálicas y

fallas de apilamiento. Un calentamiento progresivo (Grange,P. 1977) tiene como resultado la remoción de defectos y de azufre en exceso. Más información será dada en el capítulo correspondiente al MoS<sub>2</sub>. 7

En un estudio de oxidación de metanol sobre catalizadores de molibdeno (W.H. Cheng, 1984), Cheng y colaboradores investigaron exhaustivamente los mecanismos de oxidación de metanol sobre catalizadores de molibdeno. En la oxidación del metanol a formaldehido se utilizan principalmente dos tipos de catalizadores. Uno de ellos es simplemente plata y el otro es un catalizador de Fe/Mo/O. El catalizador óxido es mucho más selectivo y es generalmente el catalizador que se utiliza en las nuevas plantas.

Para Cheng, 1984, el catalizador que se usa generalmente es una mezcla de Fe (MoO) y MoO, y según sus estudios han descubierto que las propiedades catalíticas intrínsecas de esos óxidos son muy similares. Los dos catalizadores muestran esencialmente la misma cinética, selectividad Y características mecánicas. Después de la normalización de la área superficial, se encuentra que el actividad por el molibdato férrico es un poco más activo y mencionan que de sus resultados se infiere que este compuesto tiene una densidad más alta de sitios activos.

En catalizadores comerciales, el área superficial del molibdato férrico es mucho más alta que la del MoO<sub>g</sub>. La razón para la mezcla de fases está relacionada a la vida media del

catalizador y a su estabilidad. Debido a que el trióxido de molibdeno es volátil, especialmente en la presencia de vapor de agua, durante la reacción catalítica se puede volatilizar lentamente de la superficie del molibdato férrico dejando una superficie rica en hierro la cual es no-selectiva para la oxidación parcial del metanol. El exceso de  $MoO_g$  usada en los catalizadores comerciales previene el vaciamiento de Mo de la superficie del molibdato férrico.

La cinética de la reacción de oxidación del metanol fué estudiada por Cheng et. al. bajo condiciones diferenciales sobre un amplio intervalo de conversiones utilizando un reactor de reciclamiento, los autores encontraron que para la mayoría de los molibdatos esta reacción es casi de orden cero en oxígeno pero depende generalmente de la presión parcial de metanol. En altas conversiones de metanol, los molibdatos pueden ser unos catalizadores altamente selectivos en la producción de formaldehido, mientras que a bajas conversiones metanol cantidades considerables de se obser van de dimetil-eter, metil-formiato y dimetoximetano. Encontraron el agua es un fuerte inhibidor también que para esta reacción. Bajo condiciones de altas presiones parciales de metanol y baja temperatura, la velocidad de la reacción es casi de orden cero en ambos reactantes, sugiriendo que la superficie está saturada con metanol y oxígeno. La energía de activación observada de la reacción aparente es aproximadamente 19 kcal/mol y no está influenciada por la

temperatura bajo tales condiciones de saturación superficial.

Cheng et. al. realizaron estudios de adsorción-desorción usando una microbalanza acoplada con un espectrómetro de masas. La ganancia y pérdida de peso se siguieron continuamente y se obtuvo un balance de masa completo. 1.- Se obtuvo un estado de saturación en ambos casos, aunque más lentamente para el caso del MoO. Esas ganancias en peso no corresponden simplemente a adsorción de metanol debido a que se ha tenido una pérdida de agua durante este proceso. Bajo dichas condiciones están presentes grupos metoxi V metanol no-disociado sobre la superficie del catalizador.

Durante sus estudios de desorción/adsorción a temperatura programada, la pérdida de peso de la muestra fué monitoreada en un espectrómetro de masas. El primer pico de desorción es debido esencialmente a metanol puro. El segundo evento de desorción está relacionado a la descomposición de grupos metoxi superficiales. Esta descomposición da origen a formaldehido , metanol y agua. El análisis de estos datos conduce a una energía de activación para la descomposición de estos grupos metoxi de alrededor de 20 kcal/mol que están en buen acuerdo con los estudios hechos con el reactor estático.

Después de la descomposición, el catalizador aparece reducido. De esta manera el peso del catalizador es menor que su peso inicial. La reoxidación del catalizador en la presencia de oxígeno molecular hace que el catalizador regrese a su peso original. El grado de reducción del

catalizador puede estar relacionado al número de grupos metoxi sobre la superficie del catalizador.

El número de grupos metoxi  $(CH_gO)$  se puede relacionar al número de sitios activos sobre el catalizador, si el catalizador ha sido saturado previamente.

Usando desorción programada, Cheng et. al concluyen que cada molibdeno superficial es un sitio activo en el caso del molibdato férrico y que en el caso del  $MoO_g$  únicamente alrededor del 12% de los sitios de Mo superficial son sitios activos para la conversión del metanol a formaldehido. Esas conclusiones fueron cofirmadas por otra técnica que mide el número de sitios activos usando piridina para envenenar estos sitios.

Cheng et. al. crecieron monocristales de MoO<sub>3</sub> utilizando el método de Bridgman. Estudiaron únicamente la cara (010). Esta superficie es muy estable y dá un patrón de LEED (Difracción de electrones de baja energía) semejante a lo que se esperaría de la estructura en volúmen. Todos sus intentos de quimisorber metanol en esta superficie fueron en vano.

Indicaron que se puede fisisorber fácilmente metanol sobre la superficie a baja temperatura, pero al calentar la superficie este metanol se desorbe en vez de quimisorberse. Confirmaron que la quimisorción del metanol ocurre sobre la superficie del  $MoO_g$  (100) y (001), por lo que se puede concluir de estos que la cara (010) es inactiva.

La reacción de oxidación selectiva de metanol no es

entendida en su totalidad si no se comprende el mecanismo de la trayectoria de la selectividad y por lo tanto se debe de considerar porqué otras reacciones que también son termodinámicamente favorables y que ocurren a velocidades más bajas por ejemplo, el formaldehido se descompone fácilmente por oxidacion sobre una amplia variedad de superficies para dar ácido fórmico (HCOOH).

De hecho, Cheng et. al. encontraron que el formaldehido se oxida fácilmente sobre las mismas superficies de molibdato las cuales son altamente selectivas para la oxidación de metanol a formaldehido. Se encuentra que el agua con metanol suprime la reacción de oxidación a formaldehido.

De esta manera, durante la oxidación del metanol, el agua como producto suprime la oxidación del metanol ligeramente pero tiene un mayor impacto en la supresión de la oxidación del formaldehido, por lo tanto mejora la selectividad, a formaldehido.

De esta revisión nos damos cuenta de la importancia que tiene el MoO<sub>g</sub> como catalizador en la oxidación de metanol y su estudio nos dará una mayor información del MoO<sub>g</sub> como precursor del sulfuro de molibdeno MoS<sub>g</sub>.

#### 2. 2RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 2.2.1 Termogravimetria

Los termogramas se realizaron con un equipo Dupont

Los cristales de MoO<sub>3</sub> fueron preparados por sublimación en aire de polvo de Mo de alta pureza (Merck. Inc.).

Se obtuvieron tres termogramas del MoO\_ calentado en tres atmósferas diferentes: El primer termograma fué tomado en una atmósfera de aire en condiciones estáticas, el intervalo de calentamiento fué entre 20 y 900°C. Del termograma observamos un ligero aumento de peso entre 20 y los 100°C, lo cual se interpreta como una adsorción de oxígeno. Arriba de los 100 $^\circ$ C hay una ligera pérdida de peso que debe ser agua que se encontraba adsorbida. A 200°C hay un pico que sugiere un cambio la superficie por fenómeno en un de desorción-adsorción. Después la muestra se mantiene estable hasta 600°C, donde aparece otro pico. Finalmente a 700°C la muestra se sublima y a 900°C se pierde toda la muestra.

El segundo termograma fué tomado en una atmósfera de helio, el flujo fué de 52.2 ml/min, la velocidad de calentamiento fué de  $10^{\circ}$ C/min. En este caso no se presentan cambios notables en la masa de la muestra hasta 650°C, a partir de esta temperatura se vé otra vez la sublimación del MoO<sub>g</sub> hasta pérdida total de la muestra a 900°C. Este último comportamiento es similar a la muestra anterior.

En el tercer termograma, el cual se realizó en una atmósfera de hidrógeno, el flujo fué de 55.5 ml/min, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. En este termograma, 150°C. cambios notables hasta aprecian A no se una temperatura de 200°C hay una ligera pérdida que debe corresponder a agua, a 400°C hay una disminución constante y a 450°C hay un descenso más marcado. Este escalón corresponde



a la formación del compuesto Mo $_{4}^{0}$ , a partir

Fig. 1 Termograma del MoO $_{g}$  realizado en aire



Fig. 2 Termograma de MoO $_3$  realizado en helio



Fig. 3 Termograma de  $MoO_3$  realizado en hidrógeno

de 600°C hay una pérdida de peso contínua hasta que a 700°C alcanza la reducción a Mo. De 700°C a 800°C ya no hay variación en el peso de la muestra.

2.2.2 Preparación de los cristales de MoO.

Al MoO, y a los molibdatos Fe (MoO,) se les conoce por su habilidad en insertar oxígeno de la red en las moléculas de los hidrocarburos en la fase de gas y en intercambiarlo con oxígeno molecular de la fase de gas de los reactantes. Por lo tanto, esas propiedades son sensibles a las transformaciones estructurales que los sólidos sufren bajo un tratamiento térmico, por ejemplo, la serie de subóxidos que resultan de la reducción parcial de MoO, es decir MoO, MoO, Mo O y MoO presentan una valencia superficial distinta. Esas variaciones modifican la selectividad para las reacciones de oxidación catalítica. El objetivo de este trabajo es el de someter al MoO a tratamientos de reducción en H<sub>2</sub> a las temperaturas de 100, 200, 300, 400, 600 y 700°C a presión atmosférica y medir la actividad catalítica de estos sólidos en la oxidación de metanol.

Experimentalmente, el MoO<sub>g</sub> se preparó por transporte en la fese de vapor por elementos de alta pureza (Mo 99.99%, Pfaltz Bauer Inc.) en este caso se calienta Mo metálico en aire, los vapores son recogidos en rejillas de oro las cuales han sido previamente cubiertas con una capa de sílice amorfa para formar un soporte que sea resistente al tratamiento térmico y al mismo tiempo transparente al haz de electrones.
Para las observaciones por microscopia electrónica de transmisión se utilizó un microscopio JEOL-JEM 100CX con una resolución de 3.5A. Para medir la actividad catalítica se utilizó un reactor de flujo contínuo acoplado a un cromatógrafo Varian, los productos fueron recogidos en la fase de vapor con una jeringa para gases e inyectados en el cromatógrafo.

2.2.3 OBSERVACIONES POR MICROSCOPIA ELECTRONICA



Fig. 4 Campo claro de cristales de MoO En esta microfotografía se aprecian cristales de forma hexagonal alargada y dentro de ellos contornos de doblado En las Figuras (4 a 9) se presentan imágenes de cristales de  $MoO_g$  antes de cualquier tratamiento térmico. En el campo claro de la Fig. 4 se aprecia un cristal de  $MoO_g$  y en su superficie cristales más pequeños de forma hexagonal alargada (sobre el cristal grande se aprecian algunas bandas que están relacionadas con la orientación del  $MoO_g$ ). Esta muestra no fué pulverizada.



Fig. 5 Patrón de difracción típico de área selecta de un cristal de MoO En el patrón se puede apreciar la división de los puntos difractados.

La Figura (5) muestra un patrón de difracción de área selecta de un cristal de MoO<sub>g</sub> con un eje de zona [ ]. En este patrón de difracción se observa división de los puntos difractados, causados por defectos en el cristal.

La Figura (6) muestra una fotografía a baja amplificación

de algunos cristales de MoO<sub>3</sub>, se observan bandas debidas a esfuerzos en el cristal y también se observa que los cristales están compuestos de varias capas, esto es como hojuelas una sobre otra, la morfología de los cristales es rectangular, aunque aparecen rotos en algunas zonas debido a que los cristales de MoO<sub>3</sub> en esta muestra fueron molidos para su observación en el microscopio electrónico de transmisión.



Fig. 6 Fotografía de campo claro a baja amplificación amplificación de cristales de MoO<sub>2</sub> pulverizados



Fig. 7 Campo claro de un cristal de MoO en donde se observan diversas estructuras sobre el cristal

La Figura (7) es una fotografía a mayor amplificación de uncristal de MoO<sub>g</sub> en donde se aprecia su morfología que aparece formada por contornos de doblado y rugosidades aparentes sobre la superficie.

El patrón de microdifracción del área mostrada en la Figura 7 se muestra en la Figura 8, este patrón corresponde a un cristal de MoO<sub>2</sub> con un eje de zona (012), la indexación del patrón se dá en la Figura (9).



Fig.(8) Patrón de microdifracción de un cristal de MoO, el eje de zona es (012).



B=z=[012]

Patron de microdifraccion de MoO3

Fig. 9 Patrón de microdifracción de  $MoO_{g}$ 



Fig.(10) Campo claro de cristales de MoO reducidos en un flujo de H a 100 C durante 1 hora.

En esta sección se presentarán las observaciones hechas por microscopía electrónica de trasmisión de cristales de  $MoO_g$  sujetos a un tratamiento de reducción en  $H_2$  a las temperaturas de 100, 200, 300, 400, 600 y 700°C.

A continuación en la Figura (10) se presentan cristales de  $MoO_g$  con una estructura ortorrómbica que fueron sujetos a una reducción en H<sub>2</sub> a una temperatura de 100<sup>°</sup>C, en la fotografía se aprecia un cambio de contraste en donde parece que el hidrógeno "atacó" al trióxido de molibdeno. Esto ocurre porque el hidrógeno reacciona con los átomos de oxígeno menos ligados del MoO<sub>g</sub> ocasionando vacancias en el cristal.

La Figura 11 muestra un modelo de la cara (010), en donde tenemos unidades octaédricas de MoO<sub>g</sub>.



Observamos que los átomos de oxígeno están en los bordes de las unidades y el átomo de molibdeno en el centro, de manera que los átomos de oxígeno en los apices de la unidad estan menos ligados y por lo tanto es más probable que el hidrógeno reaccione con ellos ocasionando una deficiencia de oxígeno y un rearreglo de la unidad.



Fig. 12 Campo claro de cristales de MoO en donde se aprecian contornos de doblado<sup>3</sup> y huecos producidos por la reducción en H<sub>2</sub> La Figura (12) muestra otra fotografía de campo claro de  $MoO_{g}$  reducido en un flujo de  $H_{z}$  a  $100^{O}C$  durante 1 hora. Se pueden apreciar contornos de doblado que corren a lo largo del cristal y los "huecos" producidos por la reacción del hidrógeno con el oxígeno del MoO\_.

La muestra de MoO<sub>g</sub> tratada en  $H_2$  a 200°C no se mostró muy diferente a la tratada a 100°C, la coloración del producto fué muy parecida. Aparecieron los mismos huecos que la reducida a 100°C pero un poco más grandes como lo muestra la fotografía de campo claro de la Figura (13). Un patrón típico de la muestra aparece en



Fig. 13 Campo claro del MoO reducida en H<sub>2</sub> a 200 C<sup>9</sup>



## Fig. 14 Patrón de microdifracción de MoO<sub>a</sub> redudida en H<sub>a</sub> a 200<sup>°</sup>C

Figura (14). El patrön corresponde a  $MoO_{g}$  y por tanto se considera solo ataque y no reducción con cambio de fase.

La muestra de  $MoO_{g}$  reducida en  $H_{2}$  a  $300^{\circ}C$  mostró algunas características diferentes: los cristales no aparecen tan transparentes y la superficie presenta un contraste rugoso como se muestra en la Figura de campo claro (15). Sin embargo no hay ningún cambio notorio en la estructura cristalina del  $MoO_{g}$  como lo muestra el patrón de microdifracción de la Figura (16) que es similar al obtenido para la muestra reducida a  $200^{\circ}C$ .

En la Figura (17) aparece una fotografía de campo claro de un cristal de MoO el cual fué reducido en un flujo de H a 400<sup>°</sup>C. Podemos apreciar franjas de espesor en un borde del cristal, es notorio que la morfología de los cristales de MoO<sub>g</sub> cambió con la reducción. No se aprecian las bandas que siguen el contorno de los cristales y los cristales parecen ser más gruesos. Tampoco aparecen los agujeros como en el caso de las muestras reducidas a 100 y 200<sup>°</sup>C.

La Figura (18) es un campo oscuro del mismo cristal, se aprecian claramente las franjas de espesor. Microdifracción de éstos mismos cristales mostró que no todo el  $MoO_9$ ortorrómbico ha desaparecido bajo el tratamiento de reducción en hidrógeno; hay diferentes fases de óxido de molibdeno coexistiendo en nuestra muestra debido a la deficiencia en oxígeno. En la Figura (19) se dá el patrón de microdifracción de  $MoO_9$  con eje de zona [001], la indexación se dá en la Figura (20).

En la fotografía de campo claro de la Figura (21) se aprecia



Fig.15 Detalle de un cristal de MoO reducido en H<sub>2</sub> a 300 C



Fig. 16 Patrón de microdifracción correspondiente al cristal anterior



Fig. 17 Campo claro de un cristal de MoO<sub>g</sub> reducido en H<sub>2</sub> a 400 C



Fig. 18 Campo oscuro del cristal de la Figura 17



Fig. 19 Patrón de microdifracción de cristales de MoOs de la muestra calentada a  $400^{\circ}$ C en H<sub>2</sub>



B=z [001]

Patrón de microdifracción de  $MoO_3$ reducida en H<sub>2</sub> a 400°C por 1 hora

Fig. 20 Patrón de microdifracción de MoO reducida en H $_2$  a 400  $^{\circ}$ C por 1 hora

3

una zona de cristales de MoO<sub>g</sub> tratados en H<sub>2</sub> a  $600^{\circ}$ , los cuales parecen "corroidos" por el efecto del H<sub>2</sub> sobre éstos, este efecto no es observado en muestras calentadas a temperaturas inferiores, el termograma hecho en hidrógeno (Fig.3) a  $600^{\circ}$ C muestra que hay una disminución en la masa del MoO<sub>g</sub> que se interpreta como una pérdida de los átomos de oxígeno sin estar convertido todo el MoO<sub>g</sub> a Mo metálico.



Fig.(21) Fotografía de campo claro que muestra cristales de MoO<sub>3</sub> reducidos en H a una temperatura de  $600^{\circ}$ C durante 1<sup>2</sup>hora.

En la Figura (22) se muestra la misma zona de la Figura 21 únicamente que ha mayor amplificación, son notorios los huecos producidos por la acción del  $H_2$ , aunque se empiezan a observar algunas zonas lisas cuyo contraste indicaría que se trata de Mo metálico.



Fig.(22) Campo claro de cristales de  $MoO_3$  calentado en H<sub>2</sub> a 600<sup>°</sup>C durante 1 hora.

El sólido reducido en  $H_2$  a 700°C se mostró muy diferente alreducido en  $H_2$  a 600°C lo que se observa en la Figura (23), en ésta muestra las áreas se mostraron con una superficie lisa y con un contraste más metálico que de óxido. El termograma que se muestra en la Figura (3) indica que ha ésta temperatura tenemos molibdeno metálico, aunque la estadística hecha por microdifracción señala que aún existen varias fases de óxidos de molibdeno pero en su mayoría todo parece indicar que tenemos Mo $_{4~41}^{0}$ . Probablemente la duración del tratamiento a esta temperatura (1 hora) no fué suficiente para completar la transformación de los óxidos a Mo metálico. La Figura 24 muestra el campo oscuro de la imagen de campo claro de la Figura 23, aquí se observa una porción del sólido difractando y con franjas de espesor.



Fig 23. Campo claro de MoOreducido en un flujo de H $_2$  a 700 C por 1 hora.



### Fig. 24 Campo oscuro correspondiente a la Figura 23

DIFRACCION DE RAYOS X DEL MOO

2.2.4.

Una serie de difractogramas de rayos X se tomaron de polvos policristalinos de  $MoO_g$ (Fig. 25a a 25d). La molibdita pura (fase  $MoO_g$ ) se obtuvo a temperatura ambiente, esto es el espectro de la Figura 25a.

Todas las muestras estequiométricas concordaron con el fichero ASTM excepto en algunos casos donde se observó una contracción despreciable del orden del 2%.

Otras características incluidas en los diagramas XRD fueron las variaciones en intensidad de los picos principales con respecto a los reportados en el catálogo ASTM. Las reflexiones tipo (040) fueron predominantes con respecto a las (O21) y a las (110), esto indica una fuerte orientación preferencial de los cristalitos delgados de MoO<sub>g</sub> parcialmente reducido a 150°C a 350°C respectivamente.

Como se observa, las reflexiones tipo (021) y (110) casi desaparecen, mientras otras reflexiones características del  $MoO_{g}$  permanecen todavía. Se obtiene un espectro diferente cuando la muestra se calienta a  $450^{\circ}$ C, como se observa en la Fig. 25d. El conjunto de picos están asociados a la fase  $Mo_{4}O_{41}$ , pero aún a esta temperatura las principales reflexiones del  $MoO_{g}$  están todavía presentes. Este resultado concuerda con los resultados de microdifracción ya que a esta temperatura tenemos patrones de difracción que corresponden al  $MoO_{g}$ .

Finalmente, la muestra tratada a 650°C dá el espectro mostrado en la Figura 26. Como se observa, ninguno de los picos corresponden a los óxidos, y a todos se les puede asociar a Mo metálico.



Fig. 25 Difractogramas de rayos X de muestras de MoO<sub>g</sub> sometidas a reducción en H $_2$ 

36





Fig. 26 Difractograma de rayos X de la muestra de MoO<sub>g</sub> reducida en H<sub>2</sub> a 898 K

# 2.2.5 ACTIVIDAD CATALITICA DEL MOO

El MoO<sub>g</sub> por sí mismo o sobre un soporte cataliza algunas reacciones, como por ejemplo:

MoO <sub>g</sub> /Grafito	oxidación de propileno
Mo03 V205	oxidación de o-xileno
MoO <sub>g</sub> /TiO <sub>2</sub>	oxidación de o-xileno
MoO <sub>g</sub>	conversión de metanol
MoO	conversión de etanol

La reacción en la fase de vapor de mezclas de metanol-oxígeno entre 200-300<sup>°</sup>C y una atmósfera de presión es catalizada sobre MoO<sub>g</sub> (no soportado)

A niveles de baja conversión, los únicos productos de reacción son formaldehido y su acetal (oxidación)



dimetoximetano CH\_O---+MeOH\_---> CH\_COMe)\_ formaldehido

+0,

CH\_OH metanol

-H\_O

(CH\_) O dimetil-eter

Estudiamos la actividad del  $MoO_g$  en la oxidación del metanol a ácido fórmico (COOH) y a dimetil-eter. El objetivo fué observar los cambios en actividad catalítica con muestras de  $MoO_g$  sujetas a condiciones de reducción en  $H_2$  a temperaturas que varían entre los 100 y los 700°C.

Se va a tratar de correlacionar los cambios que hay en los sitios activos en el  $MoO_g$  al sufrir la reducción en  $H_z$ , con la actividad catalítica en la reacción de oxidación del metanol. Primero se activa la muestra en aire a  $300^{\circ}$ C. Esto parece contradictorio a nuestro proceso de reducción, pero los huecos dejados en el proceso de reducción no son vueltos a llenar al someter la muestra a una atmósfera oxidante. En seguida se hace pasar aire por un saturador en donde se encuentra el metanol, el saturador se mantiene a una temperatura de 50°C. Después de esto el aire con el metanol

se dirigen al reactor de flujo en donde se encuentra el catalizador previamente pesado, la temperatura del catalizador se controla por medio de un termopar que mantiene la temperatura del horno constante. El producto en la fase gaseosa es recogido con una jeringa para gases y es inyectado para su análisis en un cromatógrafo. En la identificación de los productos, se han inyectado previamente estandares en el cromatógrafo para conocer los tiempos relativos en los cuales cada sustancia aparece. De esta manera conocemos de que producto se trata.

#### 2.2.6 CONVERSION DEL METANOL

En la oxidación de metanol sobre catalizadores de MoO<sub>3</sub> tratados y no tratados tenemos los siguientes productos:

1) dimetil-eter
 2) ácido fórmico
 3) formaldehido

El dimetil-eter se produce sobre los sitios ácidos de la superficie y se forma por deshidratación del metanol. El formaldehido y el ácido fórmico son productos de oxidación sobre las caras [100] y la [001] del MoO<sub>g</sub> porque como demostró Cheng et. al. la cara [010] es inactiva.

 $CH_{a}OH + O_{2} \longrightarrow HCOOH + H_{2}O$ 

En la Fig. (27) se grafica la conversión a dimetil-eter en catalizadores sin tratar y reducidos en  $H_2$  a 300<sup>°</sup>C, vemos que

la conversión a dimetil eter es mayor en el catalizador sin tratar a todas las temperaturas de reacción que el catalizador reducido a 300<sup>°</sup>C en una atmósfera de hidrógeno. Lo que quiere decir que la muestra sin reducir tiene más sitios ácidos que la muestra reducida a 300<sup>°</sup>C.

En la Figura (28) se muestran los catalizadores reducidos a 100 y  $200^{\circ}$ C. Estas muestras pierden actividad en función del tiempo, lo que normalmente es debido a una acumulación de carbón en la superficie. La muestra reducida a  $200^{\circ}$ C es más activa pero sufre una desactivación más rápida que la muestra reducida a  $100^{\circ}$ C.

Generalizando los resultados de todas las muestras en la producción de dimetil-eter se observó el siguiente orden  $MoO_g(200^\circC) > MoO_g(100^\circC) > MoO_g > MoO_g(300^\circC)$ . El orden en la rapidez de desactivación de las muestras fué similar al anterior. En la Figura (29) observamos la conversión a ácido fórmico.En esta gráfica se muestran los catalizadores tratados a 100 y 200°C. En el catalizador reducido a 100°C vemos que la actividad decrece con el tiempo . Para el catalizador reducido a 200°C la conducta es diferente, la actividad aumenta y luego empieza a decrecer con el tiempo indicando con esto una desactivación a la temperatura más alta, sin embargo la conversión es mayor en el catalizador reducido en H<sub>a</sub> a 200°C.

En la Figura (30) se observan los catalizadores sin reducir y el reducido a  $300^{\circ}$ C en estos se observa que la

conversión a ácido fórmico es mayor para el catalizador sin tratar y aunque la conducta es similar la conversión es siempre mayor para el catalizador no reducido. En ambos catalizadores la conversión aumenta al aumentar la temperatura de réacción.

El orden de actividad para ácido fórmico a  $300^{\circ}$ C es el siguiente MoO<sub>g</sub>( $100^{\circ}$ C) > MoO<sub>g</sub>( $200^{\circ}$ C) > MoO<sub>g</sub> > MoO<sub>g</sub>( $300^{\circ}$ C). Los resultados para ambas reacciones son similares, un tratamiento relativamente suave de reducción en hidrógeno a 100 ó  $200^{\circ}$ C aumenta las dos reacciones de deshidratación y de oxidación, la reducción a  $300^{\circ}$ C disminuye notablemente la actividad.

En la Figura (31) se muestra una gráfica de la selectividad a ácido fórmico. De las tres rectas que se muestran, observamos que el catalizador más selectivo fué el  $MoO_g(300^\circ C)$ , le sigue el catalizador sin reducir y finalmente el catalizador tratado a  $100^\circ C$ , en esta gráfica no se muestra el catalizador tratado a  $200^\circ C$  porque la curva se traslapa con el reducido a  $100^\circ C$ .

#### SUMARIO

1.- Reduciendo a 100 y 200°C se producen hoyos con pérdida de agua pero no se modifica la estructura cristalina del MoO<sub>g</sub>. Con estos tratamientos se aumentan las dos reacciones (oxidación y deshidratación) con respecto a la muestra sin reducir.

2. - Reduciendo a 300°C se observa un MoO<sub>g</sub> modificado pero sin



Fig.27 Conversión a Dimetil-eter



# Fig.28 Conversión a Dimetil-eter



Fig.29 Conversión a ácido fórmico

44





# Fig.30 Conversión a ácido fórmico



Fig.31 Selectividad a formaldehido

hoyos, todavía no hay cambios de fase y la actividad para las dos reacciones disminuye por abajo de la muestra sin reducir. Sin embargo esta muestra es la más selectiva hacia oxidación sugiriendo que los cambios superficiales afectan más los sitios ácidos de deshidratación que los sitios de oxidación.

TABLA I. Análisis del MoOa sujeto a reducción en Hz

TEMPERATURA DE REDUCCI ON	E ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO EN H <sub>2</sub>	ANALISIS POR RAYOS X	OBSERVACIONES POR MET
100°C	no hay variación en peso	Parcialmente reducido	La muestra aparece con hoyos
200°C	ligera variación en peso	Parcialmente reducido	La muestra aparece con hoyos
300°C	pérdida de masa	Parcialmente reducido	
400°C	se hace evidente la pérdida de masa	Parcialmente reducido	Cambios morfológicos en el MoO <sub>g</sub>
600°C	hay una gran pérdida de masa	totalmente reducido	Cambios en la morfología del MoO 9
700°C	No hay pérdida de masa lo que indica completa reducción		Cambios en el contraste de los cristales

47

# III PROPIEDADES, CARACTERIZACION Y SINTESIS DEL MoSz y del NiS 3.1 INTRODUCCION

Es bien sabido la gran importancia industrial que tiene la adición de un segundo metal de transición tal como Co o Ni a un sulfuro binario tal como MoS, o WS, puesto que puede dar un aumento en la actividad de hidrodesulfurización. Este aumento puede ser de gran magnitud. Es muy común un incremento en la actividad de hasta diez veces en los catalizadores promovidos sobre los no promovidos. Industrialmente este efecto se explota en los catalizadores Co/Mo/Al\_O\_y Ni/Mo/Al\_O\_. Esos sistemas han sido ampliamente estudiados por muchos años pero no se entiende hasta el momento el origen del efecto del promotor. Una gran mayoría de los trabajos de investigación sobre este tema han tratado con sistemas soportados, en trabajos recientes se ha descubierto con un cierto grado de certidumbre que el componente activo de los catalizadores soportados se encuentra con una estructura como la del MoS, aunque el grado de dispersión y estequiometría se debate todavía. Es claro que también el MoS, no-soportado exhibe el efecto del promotor con respecto a Co y Ni. De esta manera las fases soportadas y no-soportadas exhiben el mismo efecto ocasionado por el promotor lo cual significa que esto viene de un mecanismo común.

La estructura electrónica de los "dicalcogenuros" de los metales de transición ha sido de considerable interés por

48

muchos años (Wilson, 1969).

Algunos miembros de ésta familia, como el  $NbS_2$  o el  $NbSe_2$ son conductores metálicos los cuales muestran una conducta semiconductora a bajas temperaturas. Otros como  $ZrS_2$  o  $MoS_2$ son semiconductores pero a través de la intercalación, de metales alcalinos o moléculas orgánicas como la ciclopropilamina entre los planos de las capas se vuelven metálicos.

Así aparecen un grupo completo de conductores y semiconductores con propiedades básicas electrónicas de considerable interés.

La estructura del MoS<sub>2</sub> se muestra en la Figura (32). Hojas de átomos de molibdeno están emparedadas entre hojas de átomos de azufre dentro de cada capa.



# Fig. 32 Estructura del MoS<sub>2</sub>

La ligadura entre capas es principalmente del tipo de Van der Waals, pero la fuerza de ligadura dentro de cada capa es



Estructura de capas de MoS<sub>2</sub> O Representa un atomo de S • Representa un atomo de Mo

Fig.33 Estructura de Capas del MoS

predominantemente covalente.

Para la modificación 2H, los átomos de molibdeno se sitúan en el centro de prismas trigonales rectos con los átomos de azufre en las esquinas de estos prismas Fig (33). La ligadura entre los planos de las capas conduce débil a altas anisotropías en las propiedades físicas y químicas. Las fuertes interacciones entre átomos vecinos dentro de una capa bandas de energía electrónica que tienen conduce а considerable dispersión en el plano de la capa.

3.2 EL MOS, COMO LUBRICANTE A ALTAS TEMPERATURAS

En un trabajo hecho por Wilson (1975) sobre la

interacción del  $H_2S$  sobre Mo se menciona que una de las aplicaciones del  $MoS_2$  es la de ser un lubricante a altas temperaturas. En un trabajo previo hecho por Bowden y Rowe (1957) encontraron que admitiendo  $H_2S$  a una presión en el intervalo entre 0.01 y 0.1 atmósferas a una muestra desgasificada de Mo a temperatura ambiente se provocó una reducción en el coeficiente de fricción de  $\mu = 2.0$  a  $\mu = 0.9$ . Cuando se elevó la temperatura entre 800 y 900°C el coeficiente se redujo otra vez a  $\mu = 0.2$ . Estos resultados fueron atribuidos a la formación de  $MoS_2$  y sus conclusiones fueron verificadas por difracción de rayos X.

Bowden, Greenwood e Imani (1968) demostraron que a 0.07 torr de presión de  $H_2S$  la fricción cae a  $\mu$  = 0.35 y a 700°C regresa a el valor medido en el vacío, mientras que a 5 torr de  $H_2S$  el valor es de  $\mu$  = 0.03 y este valor no se altera arriba de los 700°C.

## 3.3 MODELO DE BANDAS DEL MoS

Wilson y Yaffe (1969) sugirieron que la banda de valencia del MoS<sub>2</sub> está compuesta de bandas delgadas derivadas de los niveles d del molibdeno situados arriba de las bandas anchas derivadas a su vez de los orbitales p de los átomos del azufre.

Este modelo ha sido puesto sobre una base cuantitativa en una serie de cálculos de bandas, los más conocidos son aquellas realizadas por Bromley (1972) y Mattheis (1973).

## EL MOS COMO CATALIZADOR

Al considerar la actividad química del sulfuro de molibdeno se ha observado que el plano basal de la capa superficial es bastante inerte CR.H. Williams, 1971). Estudios de adsorción han mostrado que gases tales como tiofeno, butano y H<sub>2</sub>S son fisisorbidos débilmente sobre la superficie basal del MoS, otros estudios (K. Tanaka, 1982) han demostrado que las superficies "borde" tienen gran actividad química. Desde un punto de vista catalítico, el las superficies borde es entendimiento de de gran importancia. Deasfortunadamente los cristales de MoS<sub>2</sub>crecen con bordes muy angostos los cuales son muy difíciles de estudiar.

K.S. Liang, Hughes y Chianelli ( 1984) hicieron un estudio por medio de espectroscopía de fotoemisión ultravioleta en el sulfuro estudiaron molibdeno cual de "poco" cristalino.Mencionan que una alternativa de observar las superficies borde es utilizar el MoS, poco cristalino. La fase poco cristalina del MoS se caracteriza por un intervalo de corta-coherencia del plano basal con un apilamiento de las capas de manera incoherente. De esta manera el MoS, poco cristalino tiene gran cantidad de superficies borde. En su estudio de absorción eligieron oxígeno molecular debido a que se ha demostrado que la cantidad de oxígeno adsorbida era proporcional a la actividad catalítica medida.

Liang et. al. examináron dos espectros tomados por medio de

3.4
UPS, uno con una muestra virgen y la otra con oxígeno adsorbido. La comparación dió como resultado un vaciamiento de la banda  $d_2^2$  en la muestra que adsorbió oxígeno y que está acompañada de la aparición de nuevos picos con energía de ligaduras mayores. Al considerar la naturaleza altamente desordenada del  $MoS_2$  poco cristalino, parece que el plano basal contiene defectos de desorden-inducidos los cuales pueden fácilmente adsorber oxígeno.

Fierro, Gonzalez, López y Weller (1984) estudiaron  $MoS_2$  con soporte y sin soporte. La técnica que utilizaron fué la de LTOC (Low Temperature Oxygen Chemisorption) que se traduce como quimisorción de oxígeno a baja temperatura. La primera publicación hecha utilizando esta técnica en catálisis fué hecha por Tauster (Tauster, 1980). LTOC sirve para medir el área superficial específica del  $MoO_2$ . Fierro et. al prepararon el  $MoS_2$  no soportado siguiendo tres diferentes métodos de preparación. El primero fué utilizando  $MoO_3$ , el cual fué digerido en una solución de sulfuro de amonio acuoso por 6 horas a  $70^{\circ}$ C.

El sólido seco se calentó en una atmósfera de  $H_2$ -Ar por 4 horas a 400<sup>°</sup>C antes de la evacuación.

El segundo método consistió en colocar tiomolibdato de amonio en una celda de adsorción y descomponerlo térmicamente en un flujo de H<sub>2</sub> (220 cm<sup>3</sup>/min) a 450°C por 2 horas, la celda fué entonces purgada en un flujo de He (150 cm<sup>3</sup>/min) durante 1 hora y fué sellada en ausencía de aire En el tercer método el heptamolibdato de amonio fué vaciado en una solución caliente  $(70^{\circ}C)$  al 20% de sulfuro de amonio bajo agitación continua hasta que toda el agua se evaporó. Se calentó la muestra en un flujo de  $H_2S/H_2$  de 2% a  $400^{\circ}C$  por 4 horas.Las areas superficiales medidas variaron entre 4 y 20 m<sup>2</sup>/g, siendo las áreas superficiales más grandes corespondientes a la muestra No. 1. Fierro et. al hicieron muestras duplicadas y mencionan que sus experimentos muestran muy buena reproducibilidad.

El área por molécula de oxígeno es de particular interés por varias razones 1) Las variaciones relativamente pequeñas entre las tres muestras es de 83 a  $163A/O_2$ . 2) El valor promedio es más bajo que el reportado por Tauster y 3) La comparación del valor promedio con el característico del LTCO sobre óxido de Mo es muy similar.

Las tres muestras dieron diferentes medidas usando la técnica LTCO y los autores lo atribuyen a los detalles del pretratamiento más bien que en la variación de razones de los sitios de planos basales a sitios en los bordes.

Tauster y colaboradores (1980) encontraron que existe una relación entre la quimisorción de oxígeno y la actividad de hidrodesulfurización del  $MoS_2$ . Debido a que la quimisorción de O<sub>2</sub> toma lugar sobre los sitios borde y los defectos del  $MoS_2$ , parece que la actividad para HDS está determinada por la concentración y la estructura de los sitios borde del  $MoS_2$ . Este argumento se reforzó al hacer estudios de adsorción del estudios de adsorción del  $C_4 H_4 S$  sobre los planos basales del MoS<sub>4</sub> monocristalino.

Según su estudio, la quimisorción del  $O_2$  sobre la superficie parcialmente sulfurada reveló que el S bloquea la adsorción de oxígeno de una manera lineal arriba de un recubrimiento (coverage) de azufre del 0.75. En  $\theta$  = 0.75 según reveló su estudio, no hay quimisorción porque en ese punto no hay pares vecinos de sitios vacíos sobre la superficie, los cuales son necesarios para disociar  $O_2$ .

En experimentos de adsorción de C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> sobre Mo (100) a varios recubrimientos de S, con una superficie limpia se tiene una descomposición extensiva del hidrocarburo bajo calentamiento y que resulta en la desorción de  $H_2$  y la formación de depósitos de C y S sobre la superficie. De sus resultados experimentales concluyen que las capas de S sobre plano (100) del molibdeno evitan la descomposición el irreversible del C<sub>4</sub> AS para recubrimientos (coverages) arriba del 0.5, aunque se tiene una variedad de sitios de adsorción para alguna molécula de hidrocarburo con una energía de ligadura más alta que la del plano basal del MoS<sub>2</sub>. Es posible que los sitios del borde del material hecho de capas jueguen un papel similar a la superficie parcialmente sulfhidrada del Mo(100) al proporcionar sitios de ligadura más fuertes para moléculas orgánicas que contienen azufre У que son responsables por su actividad catalítica en la química de la hidrodesulfuración.

Thakur y Delmón ( 1985) estudiaron el papel de los promotores metálicos en  $MoS_2$  y en  $WS_2$  por medio de ESR. Se ha visto que el estudio de los sulfuros se ha dificultado por la interacción del soporte con el sulfuro (Schuit, 1983). Si se adopta un modelo más simple que es el de usar catalizadores no soportados se evitan muchos problemas (Grange, 1980).

Según Delmón y otros autores existen cuatro modelos que describen la interacción entre la fase activa (Mo y W) y el promotor (Co o Ni). El primero es el modelo de intercalación (Voorhoeve, 1971), el segundo es el sinergético por contacto o modelo de control remoto (Grange, 1980) el tercero es el de incorporación de Co en  $MoS_2$  (Ratnasamy, 1980) y el cuarto es la formación de una fase mixta promotor-elemento activo-azufre.

Las medidas catalíticas hechas por Delvaux (Delvaux, 1979) correlación mostraron una entre la actividad para hidrogenación y los momentos magnéticos de los catalizadores de Co-Mo, mientras que sus resultados hechos por ESCA indicaron una variación anormal en las valencias del Mo al incrementar el contenido de Co.

Aunque las propiedades catalíticas y estructurales de los sulfuros de molibdeno y de tungsteno son influenciadas en casi la misma manera al añadir metales del grupo VIII, hay algunas diferencias entre estos dos sistemas (Thakur, 1985). La adición de una pequeña cantidad de promotor (5%) resulta en un decremento en el parámetro cristalino (parámetro c) de los catalizadores de sulfuro de molibdeno, pero esto no ocurre con los sulfuros de tungsteno.

A baja concentración de los promotores, los catalizadores de Mo preparados por el método de comaceración demuestran un decremento en la actividad para HDS, mientras que los catalizadores de W muestran un incremento modesto.

El método de comaceración usado en éste estudio hecho por Delmón es el siguiente

 $MOO_{g} + 3(NH_{4})_{2}S + 3H_{2}O ---->MOS_{g} + 6NH_{4}OH (5)$ 

El trisulfuro formado en la reacción se transforma en disulfuro bajo un tratamiento reductor o en condiciones de sulfhidración o en vacío a una temperatura moderada entre 300 -  $600^{\circ}$ C. Se conoce que los dicalcogenuros sintéticos tienen una estructura muy desordenada con una composición estequiométrica Mo<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>. El desorden en la estructura se determina por el valor de x (entre más alto es el valor de x más alto es el desorden), y está normalmente acompañado por la presencia de un exceso de azufre, vacancias metálicas y fallas de apilamiento. La reorganización atómica ocurre durante un calentamiento prolongado.

Delmón et. al encontraron que los espectros de Co-Mo y de Ni-Mo son casi idénticos, mientras que NiW es muy diferente al sistema Ni-Mo.

La mezcla mecánica de sulfuros de Co-Mo mostró un espectro

idéntico a la muestra patrón  $MoS_2$ , mientras que el sistema Ni-W no mostró señales debidas a WS $_2$  sino por el contrario se obtuvo un espectro idéntico al dado por la muestra comacerada de la misma composición.

Esos resultados les sugirieron una interacción más fuerte entre las especies Ni-W comparadas con las especies Co-Mo.

#### 3.5 RESULTADOS EXPERIMENTALES

## 3.5.1 METODO DE PREPARACION DE LOS CRISTALES DE SULFURO DE MOLIBDENO

Se obtuvieron los cristales de MoS<sub>2</sub> siguiendo el método de Al-Hilli y L. Evans(1972).

Se partió de Mo al 99.99% y S al 99.9999% de pureza como es reportado por los fabricantes, los cuales fueron mezclados en cantidades estequiométricas para un total de 2 gr.

El material se colocó en una ampolleta de cuarzo de 9 cm. de largo por 1.2 cm. de diámetro, la cual fué sellada después de alcanzar un vacío de 10<sup>-7</sup>atm.

Una vez mezclado el material se colocó la ampolleta en un horno a  $700^{\circ}$ C para lograr la reacción y obtener  $MoS_2$ . Esta temperatura fué alcanzada en doce horas, ya que debido a que el compuesto es explosivo a esta temperatura, ésta debe incrementarse muy lentamente. La muestra permaneció 5 días a esta temperatura, al cabo de los cuales la reacción estaba completa. El MoS, se presentó como un polvo grisáceo.

Una vez obtenido el  $MoS_2$  se sometió la muestra a una temperatura de 1060°C durante 5 días mas, al cabo de los cuales se obtuvo un polvo cristalino negro, brillante y muy fino. El tamaño de cristalito fué de alrededor de 5000 A en promedio. Los cristales se sometieron a un posterior proceso de calentamiento a una temperatura de 1060°C por 4 días más, el aumento promedio del tamaño de cristalito fué de 33°C/cm. en promedio.

## 3.5.2 RESULTADO DE LA OBSERVACION DEL MOS<sub>2</sub> POR MET

#### CRISTALES CRECIDOS CON MATERIALES DE ALTA PUREZA

En la Fig (34) se muestra una fotografía de campo claro de un cristal de MoS, este cristal fué crecido a partir de Mo y S de alta pureza. En la superficie del cristal aparecen algunas estructuras probablemente debidas al crecimiento por capas que tiene el MoS. La fotografía de la Fig.(35) muestra el campo oscuro del cristal de MoS, el cristal aparece en condición de Bragg y en el se aprecian unos detalles acerca de estructura como SU se mencionó anteriormente, los granos en la parte inferior de la fotografía no difractan por lo que se trata presumiblemente de azufre amorfo o de cristales de MoS, en una orientación cristalográfica diferente a la del cristal grande. Las líneas que aparecen sobre el cristal dividen a éste en zonas

probablemente debido a diferencias en las capas del MoS.

La fotografía de la Figura (36) muestra un cristal de MoS<sub>2</sub> que parece constar de varias unidades. La superficie del cristal está cruzada por líneas en todas direcciones que a primera vista parecen ser fronteras de grano, se observa también que el cristal tiene una simetría regular.

En la fotografía de campo oscuro de la Figura (37) las líneas que cruzan el cristal presentan un contraste diferente, son debidas probablemente a diferencias en las capas de MoS<sub>2</sub>.



#### Fig. 34 Campo claro de un cristal de MoS



## Fig. 35 Campo oscuro de la fotografía anterior

Una de las líneas parece ser una frontera de grano, la cual está dividida en tres líneas que convergen en un punto al cual se le denomina "punto triple".

En la figura (38) se muestra una fotografía de campo claro de cristales de  $MoS_2$ , en esta fotografía se puede observar que los



Fig. 36 Campo claro de un cristal de MoS que parece constar de varios cristales unidos



Fig. 37 Campo oscuro del cristal de MoS<sub>2</sub>



# Fig. 38 Campo claro de cristales de cristales de MoS<sub>2</sub>

cristales empiezan a tomar una forma geométrica regular, en este caso uno forma hexagonal, el tamaño promedio de partícula es de 5000 Å.

A esta temperatura y tiempo de calentamiento todavía existen algunas partículas de forma irregular pero que van tomando una forma geométrica determinada como lo muestra la partícula marcada con la letra A, que parece que va tomando una forma hexagonal en la parte superior. La figura (39) muestra un patrón de microdifracción de un cristal de  $MoS_2$ con la orientación B = z =<0001> del sistema hexagonal, enseguida se dá la indexación del patrón en la Fig.(40)



Fig. 39 Patrón de microdifracción de un cristal de MoS<sub>2</sub>



(0110) (1100)

B = z = [0001]



La siguiente muestra de  $MoS_2$  se obtuvo calentando la muestrapreviamente ya obtenida durante 4 días más a  $1060^{\circ}C$  en donde se observó un aumento en el tamaño de cristalito de aproxiamdamente 5000 A, como se muestra en la figura (41). El patrón de difracción de uno de los cristalitos de  $MoS_2$  se muestra en la figura (42). Cabe mencionarse que se encontraron partículas más grandes en esta muestra, como se observa en la distribución de tamaños de la figura (43).

3.6 CRISTALES DE MOS CRECIDOS A PARTIR DE DISULFURO AMORFO

En la Figura (44) se observan fotografías de campo claro que muestran cristalitos de  $MoS_2$  hechos a partir de disulfuro amorfo.

Estos cristales no presentan una morfología bien definida como en el caso de los cristales de  $MoS_2$  crecidos a partir de los elementos puros. El patrón de área selecta de esta muestra (Fig. (45)) presenta anillos, lo que indica que tenemos una muestra policristalina. El patrón de microdifracción de estos mismos cristales se observa en la figura (47), la orientación es en z = (0001) del  $MoS_2$ hexagonal.

## 3.7 CRISTALES DE Mos CRECIDOS CON I Y CON Co

En el crecimiento de este sulfuro se utilizaron materiales de alta pureza, Mo (99.99% Atomergic Chemetals Corp.), azufre (99.9999% Johnson Matthey Chemicals Limited Puratronic). Se utilizó I con 99.5% de pureza de Merck Products y Co con 98.5% de pureza de Atomergic Chemetals. Los elementos se mezclaron en





Fig. 42 Patrón de difracción de área selecta de un cristal de  $MoS_2$ 







Fig. 44 Campo claro de cristalitos de MoS crecidos a partir del disulfuro amorfo<sup>2</sup>



Fig. 45 Detalles de un cristal de MoS crecido a partir de disulfuro amorfo<sup>2</sup>



Fig. 46 Patrón de difracción de sulfuro de molibdeno a partir del disulfuro amorfo



Fig. 47 Patrón de microdifracción de un cristal de MoS<sub>2</sub> a partir del disulfuro amorfo

en cantidades estequiométricas y posteriormente introducidas en ámpulas de cuarzo. El ámpula de cuarzo fué evacuada a una presión de 10<sup>-6</sup> torr y posteriormente sellado. Este proceso se realizó en varias ocasiones para reducir el oxígeno en el reactor debido a que a altas temperaturas el oxígeno se combina con el molibdeno generando cristales de óxido con forma de aguja. El incremento de temperatura se llevó a cabo de una manera muy lenta debido a la reacción exotérmica entre los elementos. Se aplicó un incremento de 50°C/hora hasta que alcanzaron los 700°C. La mezcla se mantuvo a se esta temperatura por un espacio de 72 horas para asegurarse que todo el material había reaccionado. El polvo que se obtuvo fué negro y no-cristalino el cual se usó como el precursor para el crecimiento de cristales.

Antes de su observación los cristales fueron molidos en un mortero de ágata, suspendidos en alcohol isopropílico y dispersados en un baño ultrasónico. Pequeñas cantidades de la suspensión se depositaron en rejillas de cobre cubiertas con carbón. Para determinar la morfología y estructura de las muestras se utilizaron técnicas de campo claro y difracción de electrones.

### 3.7.1 MoS\_CRECIDO CON I

Los cristales de  $MoS_2$  crecidos con  $I_2$  como agente de transporte no mostraron ninguna morfología en particular, en la Fig. 48 se observa un área de estos cristales, aqí se encuentra una zona que muestra contornos de doblado, de esta

figura se puede ver que los cristales son gruesos y sin forma geométrica regular. El patrón de área selecta de un cristal de  $MoS_2$  crecido con  $I_2$  se observa en la Fig.49 , la simetría de los puntos de difracción es hexagonal y no se midió ningún punto que correspondiera a algún compuesto del  $MoS_2$  con el  $I_2$ .



Fig. 48 Campo claro de cristales de MoS crecidos con I



Fig. 49 Patrón de difracción que muestra la simetría hexagonal del MoS (plano basal)

## 3.7.2 Mos, CRECIDO CON COBALTO

En este caso se mezclaron cantidades estequiométricas de S y Mo, se añadió Co al 5% en peso e I<sub>2</sub> al 0.01%. El papel del I<sub>2</sub> es como agente de transporte. Los cristales obtenidos se observan con una forma de placas laminares sin ninguna morfología particular, La Fig. 50 a y b presentan un campo claro y un campo oscuro de un cristal de  $MoS_2$  crecido con Co, en el campo oscuro es notoria la presencia de franjas de Moiré debido al traslape de las láminas cristalinas.

La Fig.51 muestra el patrón de difracción de un cristal de sulfuro, se observa división de los puntos difractados, la simetría es hexagonal típica del MoS<sub>2</sub>, no se midió ningún compuesto nuevo entre el  $MoS_2$  y el Co, la división de los puntos de difracción se puede deber a defectos cristalinos que yá fueron observados en el MoS<sub>2</sub> crecido con I<sub>2</sub>.

#### CONCLUSI ONES

3.7.3

De las observaciones del  $MoS_2$  crecidos con diferentes precursores, con I<sub>2</sub> como agente de transporte y con Co, podemos decir que la morfología de los cristales se vé afectada al añadir algún elemento extra, pero por el análisis hecho por difracción de rayos-X vemos que estos elementos extra no forman ningún compuesto con el  $MoS_2$ , lo que nos induce a pensar que tanto como el I<sub>2</sub> como el Co quedan probablemente intercalados entre las capas del  $MoS_2$ .



Fig. 50a Campo claro de cristales de MoS crecidos con Co



Fig. 50b Campo Oscuro de la fig. anterior se observan franjas de Moiré



Fig. 51 Patrón de Difracción de área selecta de MoS<sub>2</sub> crecido con Co

#### PROPIEDADES SINTESIS Y

#### CARACTERIZACION DEL NIS

Poco es conocido acerca de la estructura de bandas de los sulfuros y óxidos de metales de transición, y un buen ejemplo de lo inadecuado de la teoría de bandas para el electrón se dá al hacer el intento para predecir las propiedades de transporte eléctrico de esos materiales. De esta manera NiO es un aislante arriba y abajo de la temperatura Néel,  $T_N$ , Cla temperatura Néel está dada por  $T_N = \mu C$  donde  $\mu$  es el momento magnético y C se refiere a una única red cristalina). El NiS hexagonal es un semiconductor abajo de  $T_N$  y un metal arriba de  $T_N$ , a pesar de la aparente aparición de bandas 3d semillenas.

Mott(Mott, 1969) propuso que arriba de una distancia interatómica crítica, la interacción de Coulomb entre electrones de espín opuesto en el mismo átomo puede producir una brecha en la densidad de estados.

De todos los compuestos que son conocidos y que sufren una transición metal a aislador o metal a semiconductor como una función de la temperatura, únicamente el NiS hexagonal está ordenado magnéticamente a la misma temperatura que la transición metal a semiconductor. Esta situación ha hecho que el NiS sea interesanteteóricamente debido a que el ordenamiento megnético fué el único mecanismo experimental observado y que puede ser usado para explicar la conducta semiconductora bajo la temperatura Néel.

3.8

#### 3.9 ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL NIS

El NiS estequiométrico cristaliza en dos estructuras, una fase romboedral (milerita) y una fase hexagonal tipo (NiAs).

Aunque la fase romboedral es la fase estable a temperatura ambiente, la fase hexagonal puede existir a temperatura ambiente al templarlo arriba de los 652°K. Esta fase hexagonal exhibe una aguda transición metal-semiconductor a 265°K. Estudios hechos por difracción de neutrones han demostrado que el material se vuelve un antiferromagneto, ordenado a esta misma temperatura.

En otros resultados, J.T. Sparks y T. Komoto (1968) reportan que la suceptibilidad magnética del NiS pulverizado se incrementa únicamente 15% al enfriar el NiS a través de la temperatura Néel y encontraron también que  $\chi$  (la suceptibilidad) depende del contenido de azufre.

Trahan, Goodrich y Watkins (1970) hicieron mediciones por difracción de rayos X de la fase hexagonal del NiS metálica y semiconductora. El NiS hexagonal tiene una estructura como la del NiAs mostrada en la Figura (52)

En esta estructura, los aniones no-metálicos grandes forman una red hcp, mientras que los cationes metálicos más pequeños componen una red hexagonal simple al ocupar los sitios intersticiales octaédricos de la red hcp. Los sitios tetraédricos están vacantes. En la celda unitaria, los cationes están en (0,0,0) y (0,0,1/2) mientras que los aniones están localizados en (1/3,2/3,z) y (2/3,3/4, z +

1/2).

Cuando la temperatura del NiS desciende, algunos nuevos picos aparecen en el patrón de difracción a la temperatura de transición metal-semiconductor (MS) debida a la aparición de la fase semiconductora. Cuando la temperatura desciende, los picos de baja temperatura ganan en intensidad a expensas de los picos de alta temperatura, y una gráfica de la razón de intensidad para la reflexión (102) Figura (53) muestra que el cambio de fase se completa a los  $7^{\circ}$ K de la temperatura de transición MS. Ninguna traza de la fase a alta temperatura fué

Aparentemente ambas estructuras existen simultáneanmente abajo de la temperatura de transición debido a pequeñas desviaciones locales en la composición de la muestra.

Las tablas II y III dan las intensidades observadas y los factores de estructura observados y calculados para la muestra a 300 y 77<sup>0</sup>K.





### Fig. 52 Estructura del NiS hexagonal





Fig. 53 Razón de los picos difracción

## Tabla II Intensidades y factores de estructura para N1S Hexagonal a 300°C

h	k	l	Intensity (Counts)	Standard deviation	Observed structure factor	Calculated structure factor
0	1	0	4189	54	31.35	31.98
0	0	2	276	23	15.66	16.13
1	0	1	2697	46	20.67	19.22
1	0	2	5994	64	42.02	43.02
1	1	0	3199	50	51.82	50.35
1	0	3	363	28	14.25	15.18
0	2	0	301	28	18.97	19.96
1	1	2	133	25	9.24	8.33
0	2	1	323	30	14.55	14.55
0	0	4	319	32	38.41	35.17
2	0	2	1132	40	30.54	30.57
0	1	4	163	32	12.40	7.43
2	0	3	93	32	9.97	14.02
2	1	0	101	34	10.45	11.84
2	1	1	200	42	10.54	13.53
1	1	4	861	45	31.51	28.68
1	2	2	998	48	24.07	23.47
0	1	5	88	35	10.12	14.02
0	3	0	390	41	30.08	30.76
2	1	3	160	41	9.45	13.06
0	2	5	104	29	9.52	13.06
2	2	0	453	34	27.42	25.62
1	0	6	323	35	16.11	13.09
1	3	1	246	36	8.47	11.74
3	0	4	956	57	20.45	21.00

## Tabla III. Intensidades y factores de estructura para NiS Hexagonal a -196 °C

h	k	1	Intensity (Counts)	Standard deviation	Observed structure factor	Calculated structure factor
0	1	0	4320	50	31.57	32.28
0	0	2	392	21	18.38	19.68
1	0	1	2818	41	20.90	19.47
1	0	2	6531	61	43.25	44.15
1	1	0	3571	63	54.28	51.96
1	0	3	369	23	14.14	15.35
0	2	0	348	24	20.24	20.74
1	1	2	152	22	9.78	11.56
0	2	1	323	23	14.42	15.21
0	0	4	286	27	41.60	35.58
2	0	2	1418	46	33.83	32.25
0	1	4	272	28	15.78	12.24
2	0	3	149	28	12.43	14.65
2	1	0	155	27	12.83	12.64
2	1	1	260	28	11.93	14.62
1	1	4	890	47	31.76	29.67
1	2	2	1132	38	25.46	25.46
0	1	5	147	35	13.00	14.17
0	3	0	488	36	33.42	33.82
0	2	4	104	30	10.95	8.20
2	1	3	192	32	10.30	14.12
0	2	5	86	44	8.74	13.65
2	1	4	172	34	8.53	5.94
2	2	0	522	65	29.39	29.10
1	3	1	315	54	9.61	13.56
3	0	4	1157	77 .	23.14	22.95

Los parámetros de la red en las dos temperaturas fueron calculados por el procedimiento de mínimos cuadrados de los conjuntos completos de los máximos de difracción y están dados en la tabla IV.

-					-		
н	2	h		3		v	ľ
	ea	~	-	ea			

TEMPERATURA	PARAMETROS	DE LA RED (A)	POSICION DE LOS ATOMOS DE AZUFRE
300°K	3.4395	5.3514	0.250
77 <sup>0</sup> K	3.4456	5.405	0.275

El cambio en la estructura cristalina del NiS que ocurre arriba de la temperatura de transición MS es sutil pero importante.

Por encima de los 266<sup>0</sup>K, ambos átomos de S y Ni están en una configuración de vecinos cercanos con simetría octaédrica. En la temperatura de transición, un átomo de S cambia .134 A hacia el plano basal del Ni.

Las seis distancias Ni – S cambian de 2.394 Å a 2.483 Å y 2.331 Å a  $77^{\circ}$ K, mientras el volúmen de la celda unitaria demuestra un incremento de 1.3% al descender la temperatura de 300 a  $77^{\circ}$ K.

Este cambio en simetría quitará algunas de las degeneraciones existentes en la estructura de bandas de la fase metálica y da un segundo mecanismo posible para la transición MS.

PREPARACION DEL NIS

3.10

El NiS fué preparado siguiendo dos métodos, el primer método fué el método de HSP (homogeneus sulfide precipitation) que se describe a continuación:

Una solución diluida  $(10^{-2} \text{moles/litro})$  de nitrato de niquel  $(\text{Ni(NO}_{9})_2)$ , 6H<sub>2</sub>O) con un valor predeterminado fué calentada y agitada a una temperatura de 343<sup>O</sup>K. A continuación se le añadió una solución diluida de sulfuro de amonio  $((\text{NH}_{4})_2\text{S}$  al 25%) lentamente. La mezcla fué agitada a la misma temperatura hasta que hubo completa evaporación.

El segundo método fué el de transporte en la fase de vapor; éste consistió en calentar cantidades estequiométricas de níquel y azufre de gran pureza en una ampolleta de cuarzo, previamente evacuada a una presión de  $10^{-\sigma}$ torr.

La ampolleta fué calentada a una temperatura de 1060<sup>0</sup>K por 12 días hasta que el polvo se mostró cristalino.

## 3.11 ANALISIS DEL NIS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRASMISION

Primeramente se analizó la muestra de NiS preparada por el método químico: La muestra analizada se mostró parcialmente cristalina y se obtuvo un patrón de difracción de esta muestra. El patrón se mostró policristalino y la indexación del patrón mostró lo siguiente:

Tabla V Identificación de la fase NiS Millerita

DISTANCIAS CALCULADAS	DISTANCIAS POR RAYOS X	ELEMENTO O
		COMPUESTO
d <sub>1</sub> = 2.96 Å	2.96 Å	NiS
d <sub>2</sub> = 2.54 Å	2.58 Å	NIS
d <sub>3</sub> = 1.91 Å	1.97 Å	NIS
$d_{4} = 1.72$ Å	1.71 Å	NIS
d <sub>5</sub> = 1.57 Å	1.52 Å	Nis
d <sub>6</sub> = 1.42 A	1.49 Å	NIS

A diferencia de lo que menciona Vrinat (Vrinat, 1984) de que el producto formado por HSP es amorfo y que es necesaria una sulfhidración en este caso se observa que el producto formado además de zonas amorfas presenta zonas cristalinas como las arriba encontradas.

En las Figuras 54 y 55 se muestran un par de fotografías de campo claro y de campo oscuro de la misma zona, el campo claro representa una zona típica del sólido. Sin embargo la fotografía de campo oscuro de la misma zona CFig. 55) presenta franjas de Moiré que son producidas por el traslape entre varios cristales. De esta manera concluimos que el producto formado antes de la sulfhidración no es del todo que presentan amorfo sino que existen zonas cierta cristalinidad.

La muestra fué posteriormente sulfhidrada en un flujo de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SC20%) a 400<sup>°</sup>C y los resultados los observamos en la fotografía de campo claro de la Fig.(56) en donde se observa un cristal de NiS y en la Figura (57) el patrón cristalino con fuertes haces difractados de ese cristal. El patrón de difracción es el producto de varias capas de NiS monocristalino superpuestas y rotadas una sobre otra, lo que dá origen al patrón complejo en esa figura.

## 3.12 ANALISIS POR MET DE LA MUESTRA PREPARADA POR EL METODO DE SINTESIS

El polvo obtenido después del calentamiento se mostró de un color negro brillante; al observar esta muestra al microscopio se observaron zonas amorfas del NiS pero algunas zonas se mostraron cristalinas como la fotografía mostrada en la Figura (58) en donde se aprecia un gran monocristal de NiS, esta fotografía fué tomada a baja amplificación, aquí se pueden apreciar algunas características como son contornos de doblado por todo el cristal y también se aprecian fisuras a lo largo de todo el cristal.

Las Figuras (60) y (61) muestran amplificaciones del cristal de NiS mostrado en la Fig. (58), en estas fotografías se pueden apreciar algunas microestructuras que no eran muy evidentes a bajas amplificaciones y además se aprecian con mayor detalle los contornos de doblado y las fisuras que corren a lo largo del cristal.

#### 3.13 CONCLUSIONES

Dependiendo del método de preparación tenemos que los

cristales de NiS presentan diferente morfología. En el caso del crecimiento por HSP al principio el NiS es parcialmente cristalino y necesita un proceso de sulfhidración en  $H_{\gamma}/H_{\gamma}S(20\%)$  para que cristalize completamente.

En el caso del crecimiento por sintesis (transporte en la fase de vapor) el cristal se presenta con algunos defectso cristalinos como son contornos de doblado y fisuras que corren a lo largo del cristal; la diferencia principal en el crecimiento por HSP y por TFV es el intervalo de temperatura y la atmósfera de tratamiento.



Fig. 54 Campo claro de cristales de NiS



Fig. 55 Campo oscuro de la misma zona se aprecian franjas de Moiré


Fig.56 Campo claro del NiS después de sulfhidrar



Fig. 57 Patrón de difracción de área selecta que muestra al NiS completamente cristalino



Fig. 58 Campo claro de un cristal de NiS crecido por síntesis



Fig. 59 Patrón de difracción del cristal de NiS de la figura anterior



Fig. 60 Campo Claro. Amplificación del cristal de NiS mostrado anteriormente, se aprecian algunas microestructuras



Fig. 61 Campo claro. Se aprecian las fisuras que corren a lo largo del cristal.

#### IV. TRANSICION METAL-SEMICONDUCTOR

Las teorías electrónicas en catálisis proceden del hecho de que la quimisorción involucra interacción electrónica entre el adsorbente y el adorbato (el fluido) y se intenta relacionar la actividad catalítica a las propiedades electrónicas del catalizador.

La quimisorción está relacionada entonces con las propiedades electrónicas del catalizador, por ejemplo, la facilidad de remoción o donación de un electrón a/ó desde la red como es predicho al aplicar la teoría de bandas para metales y semiconductores.

Ahora estudiaremos la dependencia de la brecha de energía sobre la concentración de portadores. En este capítulo se harán algunos cálculos de las concentraciones de electrones "d" y de esta manera se puede hacer una correlación con el porcentaje de carácter "d" utilizado en catálisis.

## 4.1 CALCULO DE LA BRECHA DE ENERGIA

Se supone que el estado no-conductor corresponde a los de un semiconductor normal, una banda de valencia separada de una banda de conducción.

## 4.2 HIPOTESIS GENERAL

Se considera un semiconductor intrínseco para el cual la parte superior de la banda de valencia está separada del

fondo de la banda de conducción por una brecha de energía Eg.

Eg depende de la concentración de portadores en la banda de conducción n y de la temperatura T.

$$Eg = Eg(n, T)$$

a bajas temperaturas, la concentración de portadores es pequeña y se puede escribir

$$E_g = E_{go} - \alpha T - \beta n$$

donde Ego es la brecha de energía a  $T = 0^{\circ}K$ 

$$\alpha = -\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)$$
  $y$   $\beta = -\left(\frac{\partial E_g}{\partial n}\right)$ 

Aunque el término lineal en T es responsable del decremento en la banda a bajas temperaturas, este no contribuye a la transición semiconductor a metal y no será tomado en cuenta.

Entonces

$$E_g = E_{go} - \beta n \tag{6}$$

#### 4.3 ARGUMENTO TERMODINAMICO

La forma diferencial de la energía libre de Gibbs para un sistema en donde el número de partículas puede variar es

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j} \mu_{j} dN_{j}$$
(7)

donde N<sub>j</sub> es el número de partículas en la j-ésima fase y  $\mu_j$ el potencial químico de la j-ésima fase, tratando electrones en las bandas de valencia y de conducción como fases diferentes tenemos

$$\sum_{i} \mu_{i} dN_{i} = \mu_{i} dN_{c} + \mu_{v} dN_{v}$$
(8)

para un semiconductor; Nv + Nc = constante

$$\Rightarrow \sum_{j} \mu_{j} dN_{j} = (\mu_{c} - \mu_{v}) dN$$
$$\Rightarrow G = (\mu_{c} - \mu_{v})N - TS + pV$$

Si suponemos que las variables independientes son N y P

G = G(N, P)

$$\Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T}^{dN} + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{N}^{dP}$$

$$\frac{\partial G}{\partial N} = (\mu_c - \mu_v)$$

$$v \qquad \frac{\partial G}{\partial P} = V$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial N} = \left\{ \frac{\partial}{\partial P} (\mu c - \mu v) \right\}_{n,T}$$

$$y \qquad \frac{\partial^2 G}{\partial N \partial P} = \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{P,T}$$

la igualdad de las derivadas

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial N} = \frac{\partial^2 G}{\partial N \partial P}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{\mathbf{P},\mathbf{T}} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{\mathbf{P},\mathbf{T}} = \left(\frac{\partial \mu c}{\partial P}\right)_{\mathbf{n},\mathbf{T}} - \left(\frac{\partial \mu v}{\partial P}\right)_{\mathbf{n},\mathbf{T}}$$
(9)

Es un resultado de la Mecánica Estadística que a O K  $\mu$  =  ${\rm E_F}$ 

$$\mu v = E v \quad y \quad \mu c = E c$$

 $E_v$  es la energía de la parte superior de la banda de valencia y  $E_c$  es la energía del fondo de la banda de conducción.

De esta manera  $\mu_c - \mu_v$  es la energía libre de la brecha que llamaremos E. Si escribimos (9)en términos de éste resultado tenemos

$$\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p, T} = \left( \frac{\partial E_c}{\partial P} \right)_{n, T} - \left( \frac{\partial E_v}{\partial P} \right) = \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right)$$
(10)

usando las relaciones termodinámicas

$$\left( \frac{\partial E_g}{\partial n} \right)_{P,T} = \left( \frac{\partial E_g}{\partial V} \right)_{n,T} \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{P,T} + \left( \frac{\partial E_g}{\partial n} \right)$$

$$\left( \frac{\partial E_g}{\partial V} \right)_{n,T} = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{n,T} \left( \frac{\partial E_g}{\partial P} \right)$$
(11)

$$= \frac{1}{\frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{n}} \left(\frac{\partial Eg}{\partial P}\right)_{n, T}$$

pero k =  $-\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{n, T}$  que es la compresibilidad isotérmica

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial Eg}{\partial V}\right)_{n,T} = -\frac{1}{kV} \left(\frac{\partial Eg}{\partial P}\right)_{n,T}$$

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial n}\right)_{\mathbf{P},\mathbf{T}} = -\frac{1}{kV} \left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_{\mathbf{n},\mathbf{T}} \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{\mathbf{P},\mathbf{T}} + \left(\frac{\partial E_g}{\partial n}\right)_{\mathbf{n},\mathbf{T}}$$
(12)

pero sabemos que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{P,T} = V \left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_{n,T}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial Eg}{\partial n}\right)_{P,T} = -\frac{1}{k} \left(\frac{\partial Eg}{\partial P}\right)_{n,T}^{2} + \left(\frac{\partial Eg}{\partial n}\right)_{V,T}^{C133}$$

expresamos la brecha de energía al variar la concentración de portadores y la presión como

$$Eg = Ego - \beta n - \gamma P$$

 $\left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_{P,T} = -\gamma \qquad (14)$ 

si

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial n}\right)_{P,T} = -\frac{\gamma^2}{k} + \left(\frac{\partial E_g}{\partial n}\right)_{V,T}$$

pero de (14) tenemos que

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial n}\right)_{\mathbf{P},\mathbf{T}} = -\beta$$

$$\Rightarrow \qquad \beta = \frac{\gamma^2}{k} - \left(\frac{\partial Eg}{\partial n}\right)_{V,T}$$

y queda por determinar el valor de  $\beta$  considerando condíciones de distorsión del cristal.

### 4.4 DISTORSION DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

La relación (6) es también apropiada cuando la brecha de energía es causada por distorsión de la estructura del cristal.

Este tipo de brecha se puede originar de una ganancia en energía debido a ligadura química ( la banda más baja se puede pensar como una banda de ligadura, la superior como una banda de antiligadura).

La excitación de un electrón a través de una brecha de energía decrece la brecha debido a que el electrón excitado no contribuye a la ligadura química.

Consideremos un cristal unidimensional con dos cationes

por celda unitaria a cero de temperatura.

Se examinará el caso de un electrón 3d por catión en una banda no degenerada, el caso de grandes concentraciones de electrones 3d en bandas degeneradas es enteramente análogo. Esto también nos daría información acerca del carácter "d" de una sustancia.

De esta manera se pueden poner los iones en posiciones

$$x_{j1} = \left( j + \frac{1-2\varepsilon}{4} \right) a$$
$$x_{j2} = \left( j - \frac{1-2\varepsilon}{4} \right) a$$

 $\varepsilon$  es un parámetro que varía entre 0 y 1/2 y refleja la cantidad de la distorsión. El cristal es semiconductor debido a que la brecha en la banda extra es provocada por una desviación del catión por celda unitaria.

De esta manera la interacción más simple se puede escribir como un potencial de función delta

$$V(x) = V_0 \Sigma \left\{ \delta \left[ x - (j + \frac{1 - 2\varepsilon}{4}) a \right] + \delta \left[ x - (j - \frac{1 - 2\varepsilon}{4}) a \right] \right\}$$

Esta es la situación en la cual la interacción de Coulomb está fuertemente apantallada.

De esta manera la ecuación de Schrödinger se escribe como

$$-h^{2} 2m \Psi'' + V_{0} \Sigma [\delta(x-ja) + \delta(x-ja-b)]\Psi = E\Psi$$
(15)

$$b \equiv \frac{(1 - 2\varepsilon)a}{2}$$

donde

La solución a (15) es

$$\cosh x = \cos j + \frac{2z \sin y}{y} + \frac{2z^2 \sin y(1/2 - \varepsilon) \sin y(1/2 + \varepsilon)}{y}$$
(16)

donde

$$y^2 = \frac{2ma^2E}{h^2}$$
,  $y = \frac{ma^2V}{h^2}$ 

La ecuación (16) da la estructura de la banda de energía del cristal.

La brecha de energía introducida por la distorsión es proporcional a  $\varepsilon$ , un resultado que es válido aún cuando  $\varepsilon$  se haga grande. Cuando z es grande y las bandas son delgadas, la distorsión baja la banda más baja y eleva la totalidad de la banda más alta en cantidades constantes.

Las posiciones de la parte superior de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción en T = O se pueden expresar como

$$E_v = E_o + rE_{go}$$
  
E\_c = E\_o + (1 - r)E\_g (17)

donde E<sub>0</sub> es la energía común de los bordes de la banda en ausencia de distroción, y r es un factor que dá la razón de descenso del máximo de la banda de valencia a la brecha de energía, Eg. Para  $\varepsilon$  bastante pequeños r se aproxima al valor simétrico 1/2, para  $\varepsilon$  grande, r se hace mucho menor que 1/2.

Entonces podemos escribir

$$r = 1/2(1-\delta)$$
 (18)

donde  $\vartheta$  da la desviación del caso simétrico. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para la función delta muestra que la función  $\delta(\varepsilon)$  se eleva desde O a un valor constante el cual depende de la magnitud de la interacción. Para bandas muy delgadas los valores asintóticos de  $\delta$  están entre 1/4 y 1/2 centrado alrededor de 1/3.

En el límite de banda delgada se ha encontrado que la dependencia de Eg sobre  $\varepsilon$  es de una estricta proporcionalidad.

En la región de  $\delta$  constante, Eg se puede expresar como una función lineal

$$E_g = A\varepsilon - D \tag{19}$$

donde D es una constante pequeña y positiva. Esto representa una brecha la cual demuestra una curvatura hacia arriba cuando  $\epsilon$  se incrementa.

La ecuación (11) es una buena aproximación en cualquier región donde  $E_g(\varepsilon)$  tenga una pendiente constante.

De esta manera se puede aplicar en la vecindad de  $\varepsilon$  muy pequeña al tomar D = 0.

Al tomar las ecuaciones (17) y (18), la energía a temperatura cero relativa al sistema sin distorción es

$$E_v = E_o - rE_g$$
 (17)  
 $E_c = E_o + (1-r)E_g$   
 $r = 1/2(1-\delta)$  (18)

$$E_{V} = E_{0} - 1/2(1-\delta)E_{g}$$

$$E_{c} = E_{o} + (1 - 1/2(1 - \delta))E_{g}$$

$$E_{v} + E_{c} = E = E_{o} + 1/2(1-\delta)E_{g} + E_{o} + (1-1/2(1-\delta))E_{g}$$
  
= 2E\_{o} -1/2(1-\delta)E\_{g} + E\_{g} - 1/2(1-\delta)E\_{g}  
= 2E\_{o} - (1-\delta)E\_{g} + E\_{g}  
= 2E\_{o} + E\_{g} - (1-\delta)E\_{g}  
E = -(\frac{NE\_{g}}{2})(1-\delta) + B\varepsilon^{2} (20)

donde el segundo término de la derecha representa el incremento en energía elástica. En la región donde  $\delta$  es constante y Eg está dada por

E = A = D

$$E_{g} - A\varepsilon = D$$

$$E = -\left(\frac{N(A\varepsilon - D)}{2}\right)(1-\delta) + B\varepsilon^{2}$$

$$E = \frac{ND(1-\delta)}{2} - \frac{Na\varepsilon(1-\delta)}{2} + B\varepsilon^{2}$$
(21)

de (21) podemos determinar la distorsión de equilibrio

$$0 = \frac{\partial E}{\partial \varepsilon} \Big|_{T=0} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[ \frac{ND(1-\delta)}{2} - \frac{NA\varepsilon(1-\delta)}{2} + B\varepsilon^2 \right]$$
$$= 0 - \frac{NA(1-\delta)}{2} + 2B\varepsilon \Big|_{T=0}$$

 $\Rightarrow \frac{NA(1-\delta)}{2} = 2B\varepsilon_{0}$ 

$$\Rightarrow \varepsilon_{0} = \frac{NA(1-\delta)}{4B}$$
(22)

Este análisis es válido únicamente a temperatura cero y para bandas relativamente delgadas.

Si las bandas son muy delgadas, entonces por cada electrón excitado de la banda de valencia a la banda de conducción, la energía se incrementa por Eg. De esta manera a temperatura finita (21) se reemplaza por

$$E = \frac{ND(1-\delta)}{2} - \frac{NA}{2} (1-\delta)\varepsilon + nA\varepsilon + B\varepsilon^{2}$$
(23)

$$\left[ \frac{\partial E}{\partial \varepsilon} \right] |_{\mathbf{T} = \mathbf{0}} = \mathbf{0} - \frac{\mathbf{NA}(1 - \delta)}{2} + \mathbf{nA} + 2\mathbf{B}\varepsilon$$

$$\mathbf{1} \mathbf{B} \left[ \frac{\mathbf{NA}(1 - \delta)}{4} - \frac{\mathbf{nA}}{2} \right] = \varepsilon$$

$$= \left[\frac{NA(1-\delta)}{4B} - \frac{nA}{2B}\right]$$
$$= \varepsilon_{0} \left[1 - \left(\frac{2}{(1-\delta)}\right)\frac{n}{N}\right]$$
(24)

Como es esperado, la cantidad de la distorsión decrece al incrementarse la temperatura. De (19) y (24) la brecha de energía como una función de la concentración de portadores es

$$E_{g} = A\varepsilon - D$$

$$E_{g} = A\varepsilon_{0} \left[ 1 - \left( \frac{2}{(1-\delta)} \right) \frac{n}{N} \right] - D$$

$$Eg = A\varepsilon_{0} \left[ 1 - \left( \frac{2}{(1-\delta)} \right) \frac{n}{N} - \frac{D}{A\varepsilon_{0}} \right]$$

 $\varepsilon$ o es la distorción a temperatura cero, como sabemos que la brecha es proporcional a la distorción

$$E_{go} \cong A_{\mathcal{E}o}$$

$$E_g = E_{go} \left[ 1 - \left( \frac{2}{(1 - \delta)} \right) \frac{n}{N} - \frac{D}{E_{go}} \right]$$

## si D « Eg

Si D « Eg el último término casi no contribuye, de manera que si lo multiplicamos por una constante la contribución es mínima.

$$\Rightarrow \qquad E_{g} = E_{go} \left[ 1 - \left( \frac{2}{(1-\delta)} \right) \frac{n}{N} - \frac{D}{E_{go}} \left( \frac{2}{(1-\delta)} \right) \frac{n}{N} \right]$$
$$\Rightarrow \qquad E_{g} = E_{go} \left[ 1 - \left( \frac{2}{(1-\delta)} \right) \frac{n}{N} \left( 1 + \frac{D}{E_{go}} \right) \qquad (25)$$

Esta ecuación nos dá la relación entre la brecha de energía y la distorsión cristalina cunado  $\delta$  es constante y Eg es una función lineal de  $\varepsilon$ .

El valor de  $\beta$  en la relación

está dado por

$$-\beta = \left(\frac{\partial Eg}{\partial n}\right)_{\mathbf{P},\mathbf{T}}$$

(m)

$$-\beta = \left[\frac{2}{(1-\delta)} \frac{1}{N} - \frac{2}{(1-\delta)} \frac{D}{NEgo}\right] Ego$$

$$\Rightarrow \qquad \beta = \frac{2E_{go}}{(1-\delta)N} \left[ 1 + \frac{D}{E_{go}} \right] \qquad (26)$$

Esta expresión se puede usar también en el intervalo en donde  $\varepsilon$  es muy pequeña al poner  $\delta$  = D = 0.

## 4.5 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA Y ENERGIA LIBRE

La conductividad eléctrica para un semiconductor intrínseco se puede expresar como

$$\sigma = ne \left(\mu_{\theta} + \mu_{h}\right) \tag{27}$$

donde  $\mu e$  y  $\mu h$  son las movilidades de los electrones y los agujeros, entonces n(t) da la conductividad como una función de la temperatura para una movilidad constante.

Tratando a los electrones en las bandas de conducción y de valencia como dos fases independientes e ignorando orbitales internos, la energía libre electrónica del sistema es

$$Fet = n\mu c + (N - p)\mu v - kT \int Ln \left[1 + exp\left(\frac{\mu c - E}{kT}\right)\rho c(E) dE - kT \int Ln \left[1 + exp\left(\frac{\mu v - E}{kT}\right)\rho v(E) dE\right]$$
(28)

donde  $\rho_c$  y  $\rho_v$  son las densidades de estado,  $\mu_c$  y  $\mu_v$  son los cuasi-niveles de Fermi, y n y p son las concentraciones de los portadores libres en las bandas de conducción y de valencia.

### 4.6 APROXIMACION DE BANDA DELGADA

Los óxidos que exhiben transiciones semiconductor a metal están caracterizados por bandas 3d extremadamente delgadas.

Para tales materiales, las masas efectivas de electrones y agujeros son tan grandes que las aproximaciones usuales de bandas parabólicas no son válidas excepto a temperaturas extremadamente bajas.

La situación física es probablemente cercana al límite de bandas de funciones delta.

Se va a suponer un electrón 3d por catión pero se puede tratar cualquier número análogamente.

Tomamos como las densidades de estado en las bandas de conducción y de valencia lo siguiente

$$\rho_{c}(E) = N\delta(E - E_{c})$$

$$\rho_{v}(E) = N\delta(E - E_{v})$$
(29)

sustituyendo (3-24) en (3-23) tenemos lo siguiente

$$Fel = n\mu c + (N-p)\mu v - kT \int Ln \left[1 + exp\left(\frac{\mu c - E}{kT}\right)\right] N\delta(E - Ec) dE$$
$$- kT \int Ln \left[1 + exp\left(\frac{\mu v - E}{kT}\right)\right] N\delta(E - Ev) dE$$

$$Fel = n\mu c + (N-p)\mu v - NkTLn\left[1 + exp\left(\frac{\mu c - Ec}{kT}\right)\right]$$

- NkTLn  $\left[1 + \exp\left(\frac{\mu v - Ev}{kT}\right)\right]$  (30)

Minimizando (30) con respecto a los cuasi niveles de Fermi.

$$Fel = n\mu c + (N-p)\mu v - NkTLn \left[1 + exp\left(\frac{\mu c - Ec}{kT}\right)\right]$$
$$- NkTLn \left[1 + exp\left(\frac{\mu v - Ev}{kT}\right)\right]$$

$$\frac{\partial F e l}{\partial \mu c} = n + \frac{NkT}{1 + e^{(\mu c - Ec)/kT}} \cdot \frac{1}{kT}$$

$$0 = n - \frac{N}{1 + e^{(\mu c - Ec)/kT}}$$

$$-n = \frac{N}{1 + e^{(\mu c - Ec)/kT}}$$

 $n\left(1 + e^{\zeta \mu c - Ec \lambda / kT}\right) = -N$ 

$$n + ne^{(\mu c - Ec)/kT} = -N$$

$$ne^{(\mu c - Ec)/kT} = -N - n = -(N + n)$$

$$e^{(\mu c - Ec)/kT} = - \frac{N + n}{n}$$

$$Ln e^{(\mu c - Ec)/kT} = Ln \left( - \frac{(N + n)}{n} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{\mu c - Ec}{kT} = Ln \left( \frac{n}{N + n} \right)$$

$$\mu c - Ec = kTLn \left( \frac{n}{N + n} \right)$$

$$\Rightarrow \mu c = Ec + kTLn \left( \frac{n}{N + n} \right)$$
(31a)

Ahora tenemos que

$$Fel = n\mu c + (N-p)\mu v - NkTLn \left[1 + exp\left(\frac{\mu c - Ec}{kT}\right)\right]$$
$$- NkTLn \left[1 + exp\left(\frac{\mu v - Ev}{kT}\right)\right]$$
$$\frac{\partial Fel}{\partial \mu v} = 0 = \left[(N - p) - \frac{NkT}{1 + exp(\mu v - Ev)/kT}\left(-\frac{1}{kT}\right)\right]$$

$$\Rightarrow 0 = (N - p) + \frac{N}{1 + \exp(\mu v - Ev)/kT}$$

$$\Rightarrow -(N-p)\left(1 + \exp\left(\frac{\mu v - Ev}{kT}\right)\right) = -N$$

$$N-p + (N-p)exp\left(\frac{\mu v - Ev}{kT}\right) = N$$

$$(N-p)\exp\left(\frac{\mu v - Ev}{kT}\right) = N - N + p$$

$$\exp\left(\frac{\mu v - Ev}{kT}\right) = \frac{p}{N - p}$$

$$Ln \exp\left(\frac{\mu v - Ev}{kT}\right) = Ln \frac{p}{N - p}$$

$$\mu v = Ev + kTLn\left(\frac{p}{N - p}\right)$$
(31b)

Sustituyendo (31a) y (31b) en (30) tenemos

$$F_{el} = (N-p)E_{v} + nE_{c} + nkTLn - \frac{n}{N+n} + pkTLn - \frac{p}{N-p} - NkTLn - \frac{N}{N-n} - NkTLn - \frac{N}{N-p} (32)$$

Adoptando la condición de neutralidad de carga n=p (semiconductor intrínseco), (32) se simplifica a

$$F_{\theta l} = (N-n)E_{v} + nE_{c} + 2nkTLn \frac{n}{N-n} - 2NkTLn \frac{N}{N-n}$$
(33)

Los primeros dos términos de la derecha de (33)dan la energía del sistema a temperatura cero, los otros dos términos representan la contribución de la entropía a la energía libre.

Consideremos una pequeña distorsión  $\varepsilon$ : el incremento en energía libre de esfuerzo, a un segundo orden puede ser escrita como B $\varepsilon^2$ .

Usando

$$Ev = Eo - rEg$$
  
Ec = Eo + (1-r)Eg (17)

 $r = 1/2(1-\delta)$  (18)

 $E_g = A\varepsilon - D$  (19)

en (25)

$$F_{el} = (N-n)E_{v} + nE_{c} + 2nkTLn \frac{n}{N-n} - 2NkTLn \frac{N}{N-n}$$

$$F_{el} = (N-n)(E_o - rE_g) + n(E_o + (1-r))E_g$$

+ 
$$2nkTLn \frac{n}{N-n}$$
 -  $2NkTLn \frac{N}{N-n}$  +  $Be^2$ 

$$Fet = (N-n)(Eo - 1/2(1-\delta)Eg + n(Eo + (1-1/2(1-\delta))Eg$$

+ 
$$2nkTLn - \frac{n}{N-n} - 2NkTLn - \frac{N}{N-n} + B\epsilon^{2}$$

 $F_{el} = (N-n)(E_o - 1/2(1-\delta)(A\varepsilon - D) + n(E_o+1/2(1-\delta)(A\varepsilon - D))$ 

+ 
$$2nkTLn - \frac{n}{N-n} - 2NkTLn - \frac{N}{N-n} + B\varepsilon^2$$

$$F_{\theta l} = NE_{\theta} + ND/2(1-\delta) \left( 1 - \frac{2}{(1-\delta)} \frac{n}{N} \right) - \frac{N}{2}(1-\delta) A\varepsilon \left( 1 - \frac{2}{(1-\delta)} \frac{n}{N} \right)$$

+ 
$$2nkTLn - \frac{n}{N-n} - 2NkTLn - \frac{N}{N-n} + B\varepsilon^{2}(34)$$

La minimización de (34) con respecto a  $\varepsilon$  dá lo siguiente

$$\frac{\partial F(\varepsilon, n, T)}{\partial \varepsilon} = 0 = -\frac{N}{2}(1-\delta)A\left[1 - \frac{2}{(1-\delta)}\frac{n}{N}\right] + 2B\varepsilon$$
$$2B\varepsilon = \frac{N}{2}(1-\delta)A\left[1 - \frac{2}{(1-\delta)}\frac{n}{N}\right]$$

$$\varepsilon = \frac{N}{4B}(1-\delta)A\left(1 - \frac{2}{(1-\delta)}\frac{n}{N}\right)$$
$$\varepsilon = \varepsilon_0\left[1 - \frac{2}{(1-\delta)}\frac{n}{N}\right]$$

 $como Eg = A\varepsilon - D$ 

$$E_{g} = A_{\mathcal{E}o} \left[ 1 - \frac{2}{(1-\delta)} \frac{n}{N} \right] - D$$
$$E_{g} = E_{go} \left[ 1 - \frac{2}{(1-\delta)} \frac{n}{N} - \frac{D}{E_{go}} \right]$$

como D « Ego

$$E_g = E_{go} \left[ 1 - \left( \frac{2}{(1-\delta)} \right) \left( 1 + \frac{D}{E_{go}} \right) \frac{n}{N} \right]$$

$$E_{g} = E_{go} \left[ 1 - \left( \frac{2}{(1-\delta)} \right) \frac{n}{N} \right]$$
(36)

donde  $\overline{\delta} = \delta + \frac{D(1-\delta)}{Ego}$ 

Sustituyendo (3-30) en (3-29) obtenemos

$$F(n, T) = NE_{o} - \frac{N(1-\overline{\delta})}{4}E_{go}\left(1 - \frac{2}{1-\overline{\delta}}\frac{n}{N}\right)^{2}$$

+ 
$$2nkTLn \frac{n}{N-n} - 2NkTLn \frac{N}{N-n}$$
 (37)

el primer término de la derecha en (37) es una constante que representa la energía electrónica del sistema no distorcionado y puede ser anulado al poner NEo como el cero

(35)

de energía.

$$F(n,T) = \frac{-N(1-\overline{\delta})}{4} E_{go} \left[ 1 - \frac{2}{(1-\overline{\delta})} \frac{n}{N} \right]$$
$$+ 2nkTLn \frac{n}{N-n} - 2NkTLn \frac{N}{N-n}$$
si hacemos x =  $\frac{n}{N}$  y  $y = \frac{E_{go}}{2kT}$ 

$$\frac{F(n, T)}{2NkT} = -\frac{N(1-\overline{\delta})}{8NkT}E_{go}\left(1 - \frac{2}{(1-\overline{\delta})}\frac{n}{N}\right)^{2} + \frac{2nkT}{2NkT}Ln\frac{n}{N-n} - Ln\frac{N}{N-n}$$

$$\frac{F(n,T)}{2NkT} = -\frac{Ego(1-\overline{\delta})}{4(2)kT} \left(1 - \frac{2}{(1-\overline{\delta})}x\right)^2 + xLn\frac{n}{N-n} - Ln\frac{N}{N-n}$$

$$\frac{F(n,T)}{2NkT} = -\frac{y}{4}(1-\overline{\delta})\left(1 - \frac{2}{1-\overline{\delta}}x\right)^2 + xLnx + (1-x)Ln(1-x)$$

$$= -\frac{y}{4}(1-\overline{\delta})\left(1 - \frac{2}{(1-\overline{\delta})}x\right)^{2} + xLnx + (1-x)Ln(1-x) \quad (38)$$

Minimizando (38) con respecto a x se demuestra que

$$y = Ln \quad \frac{1-x}{x}$$
$$1 \quad - \quad \left(\frac{2}{(1-\overline{\delta})}\right) \times$$

(39)

La ecuación (39) es la ecuación que se esperaría obtener al aplicar la estadísica de Fermi-Dirac a un sistema descrito por (29) y (25).

La inversión de (39) dá la concentración de portadores como función de la temperatura. Debido que para una movilidad constante, la conductividad eléctrica es proporcional a la concentración de portadores, es muy usual el hacer esta inversión. Para el caso de estadística de Boltzmann, (39) puede ser invertida analíticamente.

La aproximación de Boltzmann consiste en reemplazar el numerador del lado derecho de (39) por Ln(1/x) y esto es válido en el caso de que x no sea muy grande.

En esta aproximación, haciendo las siguientes sustituciones

 $\eta = xe^{-y}$ 

$$\tau = \exp\left[\left(\frac{2}{(1-\overline{\delta})}\right)ye^{-y}\right]$$
(40)

entonces

$$y = \frac{Ln \frac{1}{x}}{1 - \left(\frac{2}{(1 - \overline{\delta})}\right)x}$$

$$y = \frac{\ln x^{-1}}{\left[1 - \left(\frac{2}{(1 - \overline{\delta})}\right)x\right]}$$

$$-y = \frac{\ln \left[1 - \left(\frac{2}{(1-\overline{\delta})} \times\right)\right]}{\left[1 - \left(\frac{2}{(1-\overline{\delta})} \times\right)\right]}$$

$$-y = \frac{-\ln x}{\left[\frac{2}{(1-\overline{\delta})}x - 1\right]} \Rightarrow y = \frac{\ln x}{\left[\frac{2}{(1-\overline{\delta})}x - 1\right]}$$

$$\frac{\ln x}{y} = \left[ \left( \frac{2}{(1 - \overline{\delta})} \right) x \right] - 1$$

$$\frac{\ln x}{y} + 1 = \left[ \frac{2}{1 - \overline{\delta}} \right] \quad ; \quad \frac{\ln x + y}{y} = \left[ \frac{2}{1 - \overline{\delta}} x \right]$$

$$\frac{e^{-y}(\ln x + y)}{x} = \left[ \left( \frac{2}{1 - \overline{\delta}} \right)^{y} \right]^{e^{-y}}$$

$$\frac{\ln \eta}{\eta} = \frac{e^{-y}(\ln x + y)}{x}$$

$$Ln \tau = \left[ \left( \frac{2}{(1 - \overline{\delta})} \right) y e^{-y} \right]$$

si

У

$$Ln \tau = \frac{Ln \eta}{n}$$

Para toda & finita, existe una temperatura más pequeña To en cuyo punto la energía libre de la fase metálica se hace más baja que la de la fase semiconductora, y ocurre una transición de primer orden.

Para analizar esto, observaremos (38). A una temperatura dada, la energía libre tiene un mínimo local dado por la rama más baja de la inversión de (39); hay también un máximo a una x más grande que corresponde a la rama superior de esta inversión.

Para x's todavía más grandes, la energía libre es una función monotonamente decreciente. El valor físico más grande de x es el estado metálico, x = 1/2, el cual representa una banda delgada medio llena.

Claramente, cuando x se hace grande, la aproximación de una  $\delta$  constante y una Eg lineal no son válidas de otra forma (11) implicaría una brecha de energía negativa.

Cerca del estado metálico  $\varepsilon$  es muy pequeño y la ecuación para la energía libre (38) se aplicaría cuando tengamos  $\overline{\delta}$ -D = 0. De esta manera, la energía libre del estado metálico es simplemente

$$F_{met}/2NkT = 1/2Ln1/2 + 1/2Ln1/2 = -0.693$$
 (41)

La energía libre de la fase semiconductora se obtiene al

sustituir la rama más baja de la inversión de (39) dentro de (38). La temperatura a la cual (41) cae bajo este valor es la temperatura de transición de primer orden semiconductor a metal. Lejos del valor  $\overline{\delta} = 0$ , el valor máximo de x en la región semiconductora es muy pequeña, y de esta manera  $\varepsilon$  y Eg no varían mucho abajo de la transición. Esto significa que la dependencia de  $\varepsilon$  de  $\delta$  y Eï no cambiarán de manera significativa en la región semiconductora, y de esta manera que el análisis que se obtuvo en la ecuación (38) es consistente.

Para un material dado, ô, D y de esta manera  $\overline{\delta}$  es relativamente constante cuando se aplica una presión o esfuerzo. Si esto es así, Ego/kTo será constante. Esto se puede expresar como

$$\frac{dLnEgo}{dx} = \frac{dLnTo}{dx}$$
(42)

donde x es cualquier parámetro externo el cual no cambia el valor de  $\overline{\delta}$  para el material. La ecuación (42) puede ser probada experimentalmente.

Para distorsiones cristalinas en bandas delgadas los valores de  $\overline{\delta}$  estan centrados alrededor de 1/3. Usando esto como un  $\overline{\delta}$  típico, encontramos

$$E_{go}/kT = 8.10$$
 (43)

Es también importante calcular el valor de x justo antes de la transición, debido a que esto dará el salto en

concentración de portadores libres en To. Para  $\overline{\delta}$  = 1/3

$$n_0/N = 0.023$$
 (44)

La concentación de portadores salta por un factor de 50 en To. Tenemos que la movilidad en bandas extremadamente delgadas cambian considerablemente del estado semiconductor al estado metálico, no se puede predecir la conductividad metálica de este análisis. El valor de n/N encontrado en (44) confirma la validéz de la suposición que  $\overline{\delta}$  no cambia en la región semiconductora. Podemos también usar la información dada por (44) para estimar el salto en movilidad de la discontinuidad en la conductividad observada.

El límite de banda delgada es una idealización extrema la cual nunca es obtenida en la realidad. E1 caso de un ensanchamiento Gaussiano alrededor de bandas de función delta se puede manejar sin mucha dificultad, y se puede resolver analíticamente por estadística de Boltzmann, la cual es una buena aproximación si el despliegue (o desparrame) PS pequeño. Un despliegue Gaussiano de una banda delgada es probablemente una representación razonable para una banda en la cual la conducción ocurre por saltos no-correlacionados. 4.7 CONCLUSIONES

Tenemos que la teoría electrónica en catálisis trata de explicar utilizando teorúa de bandas y estructura electrónica los fenómenos catalíticos, en este capítulo hemos observado cálculos de concentraciones de portadores en la transición metal-semiconductor que sufre el sulfuro de níquel a bajas temperaturas, estos cálculos pueden ser utilizados para calcular la concentración de portadores o el carácter "d" de esta sustancia y correlacionarla con la actividad catalítica. V. - SINTESIS, CARACTERIZACION Y ACTIVIDAD DE Pd, Rh y Ru

#### 5.1 INTRODUCCION

Los sulfuros de los metales nobles han sido ampliamente estudiados parcialmente porque el azufre es el elemento más común el cual envenena los catalizadores de estos metales nobles al formar compuestos muy estables. Tenemos que la mayoría de los procesos catalíticos requieren de muy bajos niveles de contaminación de azufre para que sean efectivos. También han sido estudiados como catalizadores en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación. Una conducta tipo volcán de la actividad se observó para la segunda y tercera fila de los metales de transición, el carácter "d" de estos elementos se utilizó para explicar los resultados. Es importante notar que la fase activa de esos sulfuros es desconocida a pesar de que una gran cantidad de investigación ha sido realizada al respecto.

El paladio es un metal muy interesante de estudiar debido a sus propiedades de hidrogenación, en particular los sulfuros de paladio y platino son muy selectivos en la preparación de aril aminas y en la hidrogenación de halo nitro aromáticos.

La adsorción de una especie fuertemente ligada puede inducir cambios complejos en la estructura metálica. Por ejemplo se puede producir un espaciado interplanar normal a la superficie puede ser alterado ( a esto se le llama relajación superficial ) también rearreglo de los átomos en el plano más exterior del cristal ( a esto se le llama reconstrucción superficial ). Finalmente el adsorbato puede causar cambios drásticos en la forma de equilibrio del cristal, lo cual puede inducir inestabilidad de ciertos escalones monoatómicos ( facetamiento bidimensional ) o planos ( facetamiento tridimensional ). De esta manera los escalones o planos inestables se dividen en segmentos o planos con nuevas orientaciones.

En general, esos fenómenos son reversibles y al remover la impureza superficial la superficie recupera su estructura original.

En casos muy numerosos, la actividad de una carga de catalizador decrece con el tiempo. Esta desactivación del catalizador procede del hecho de la reducción de su superficie activa, lo cual puede ser causado entre otras cosas, por la adsorción de impurezas contenidas en la carga por la producción de coque en el caso de reacciones de hidrocarburos, o por la reestructuración de la superficie activa.

El amplio uso de los catalizadores metálicos, los cuales son activos para numerosas reacciones entre las que se encuentran; hidrogenación, deshidrogenación, intercambio, hidrogenólisis, y oxidación se puede explicar por su gran capacidad de adsorción. Sin embargo esta característica hace que esos catalizadores sean muy sensibles a todas las impurezas que se pueden encontrar en una carga. Para una reacción dada la toxicidad de una impureza dependerá de la competencia de adsorción de la impureza con el reactivo por lo tanto sobre la entalpía libre quimisorción impureza, de la de esta У por consiguiente, de las condiciones del experimento, particularmente de la temperatura de reacción.

En el estado adsorbido, la molécula de veneno desactivará la superficie sobre la cual es adsorbida; entonces la toxicidad dependerá del número de átomos metálicos bloqueados geométricamente.

Por otra parte, la ligadura de quimisorción entre el pueden modificar veneno Y el metal las propiedades electrónicas del átomo metálico responsable de la adsorción, particularmente las ligaduras con átomos metálicos vecinos. Si esta interacción es débil, la estructura del metal permanecerá sin cambio pero una perturbación localizada en la vecindad del sitio de desorción es capaz de modificar las propiedades catalíticas de esta superficie. Dependiendo si la interacción entre el metal y el adsorbato es fuerte, esto puede ir tan lejos como modificar la ligadura metal-metal. La movilidad de los átomos en la superficie se puede incrementar pueden aparecer nuevas estructuras Y superficiales.

5.2 ADSORCION DE VENENOS SOBRE CATALIZADORES METALICOS

Una sustancia que puede ser adsorbida sobre un metal y que demuestra una pequeña velocidad de desorción, se acumulará y por lo tanto se distribuirá sobre una parte apreciable de la superficie del catalizador, con lo cual no será disponible para la reacción.

Para que un veneno tenga efecto, tendrá que ser adsorbido y poseer una configuración electrónica que permita la saturación de los electrones de valencia libres de la superficie del metal. Entonces los principales tipos de venenos son:

a) Moléculas que contienen compuestos químicos de elementos de los grupos V<sub>b</sub> y VI<sub>b</sub>.

b) Moléculas que contengan ligaduras múltiples.

c) Compuestos metálicos o iones metálicos.

En suma, la toxicidad de un veneno dependerá de la cinética de su desorción, particularmente del tiempo que este permanece sobre la superficie del catalizador.La condición necesaria para que una molécula tenga un efecto tóxico sobre un catalizador es que pueda crear una fuerte ligadura de quimisorción con el catalizador.Esto implica que debe formar una ligadura química entre el adsorbato y el adsorbente y por lo tanto una transferencia de electrones que deba ser compatible con la estructura electrónica del metal y el veneno.

Los metales usados en catálisis heterogénea son metales de transición o en el límite de las series de transición. Sus características básicas es que ellos poseen orbitales útiles, esto es, niveles de la misma energía que son donadores y aceptores. La posibilidad de una ligadura covalente entre el metal y el sustrato aparece con un gran número de moléculas "no saturadas". En la formación del enlace adsorbato-adsorbente las reacciones de adsorción usa los ligaduras múltiples los electrones π de de dobletes átomos no-compartidos de tales como azufre, oxígeno Y nitrógeno. Entonces una condición suficiente para que un elemento presente alguna toxicidad es que este posea un doblete de electrones libres en su capa de valencia.

Por otra parte, las moléculas no-saturadas debido a la presencia de ligaduras múltiples podrán formar gracias a sus electrones ligaduras de adsorción con π, metales de transición Y formar una segunda clase de venenos de catalizadores metálicos. De esta manera el benceno, aún en débiles, concentraciones inhibirá la hidrogenación de compuestos de etileno. La desaparición de la insaturación, a través de la hidrogenación o a través de la oxidación conduce a compuestos que han perdido toda su toxicidad. Este será el caso por ejemplo, del monóxido de carbono, el cual, a través de la hidrogenación, puede ser cambiado a metano no tóxico, o a través de la oxidación a bióxido de carbono. De la misma manera, en todas las reacciones que involucran hidrógeno, los compuestos insaturados tal como el benceno serán hidrogenados y eliminados de la superficie del catalizador a una velocidad

igual a la de la hidrogenación.

Los metales de transición se pueden desactivar igualmente con la presencia de iones metálicos tal como mercurio, plomo, bismuto, cobre y acero (Paal. C., 1918). Este tipo de veneno ha sido ampliamente estudiado por Maxted en platino para reacciones de hidrogenación catalítica en fase líquida en presencia de pequeñas cantidades de iones metálicos disueltos en el solvente. Maxted demostró que los únicos compuestos tóxicos, esto es, los únicos que pueden ser adsorbidos, son los compuestos metálicos para los cuales los cinco orbitales de la capa d inmediatamente precediendo orbitales s o p están llenos por pares de electrones o por electrones únicos. No se observa ninguna toxicidad si no hay un orbital d disponible ( para metales ligeros ) o si los orbitales d están llenos. Por ejemplo, la adición de Li<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, o Al<sup>3+</sup> en un solvente de hidrogenación catalítica en fase líquida, no alterará la actividad de un catalizador metálico. De la misma manera, si los orbitales d de los iones añadidos contienen menos de cinco electrones, el ión no podrá ser adsorbido sobre el metal y de esta manera no presentará toxicidad. Este será el caso, por ejemplo, para el ión Cr<sup>2+</sup>, el cual presenta una configuración electrónica externa  $3s^23p^63d^4$  y una ausencia de toxicidad.

La necesidad de la presencia de electrones d para la adsorción de iones metálicos sobre catalizadores de platino ha sido confirmada por Barbier y Coll ( Maurel, 1978 )

quienes estudiaron la toxicidad para varias reacciones catalíticas de varios iones adsorbidos sobre un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prerreducido y tratado bajo hidrógeno a alta temperatura.

# 5.3 INFLUENCIA DE LA DISPERSION METALICA EN LA

## TOXICIDAD DE UN VENENO

La adsorción de venenos sobre catalizadores metálicos se puede llevar a cabo preferencialmente sobre algunos sitios catalíticos. Bajo esas condiciones, la toxicidad de esos venenos depende de la heterogeneidad de la superficie y por lo tanto del estado de dispersión del metal.

Este efecto ha sido observado claramente por Figueras (1982) quien estudió el envenenamiento por tiofeno de la reacción de hidrogenación de benceno en varios catalizadores de rodio con dispersión variable soportados en alúmina.

En este trabajo se demuestra que la desactivación depende de la heterogeneidad de la superficie, las partículas metálicas más pequeñas resisten el envenenamiento por azufre mejor. Este resultado ha sido confirmado por Gallezot (1976 ) y Tran Manh Tri (1982) quienes demostraron que las toxicidades del azufre sobre platino, medidas para la reacción de hidrogenación de benzeno pasan de 6.2 a 10 cuando el tamaño de partícula vá de 10 a 20 Å.
#### 5.4 INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL SOPORTE SOBRE LA

#### TOXICIDAD DE UN VENENO

Gallezot y Tran Manh Tri mostraron que sobre catalizadores de platino soportado en zeolitas las toxicidades de compuestos sulfurados no son únicamente una función de la dispersón metálica, sino que también pueden variar con la naturaleza del soporte. A través de varias técnicas tal como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X ( XPS ) de catalizadores de platino soportados en zeolitas, se ha probado que la densidad electrónica del metal es una función de la naturaleza del soporte.

Otro ejemplo de la modificación de la resistencia al envenenamiento por azufre del platino se reportó por Besoukhanova (1980).En este trabajo el estado electrónico del metal fué caracterizado por espectroscopía infrarroja de monóxido de carbono adsorbido. En este caso, el platino soportado en zeolita KL probó ser menos sensible al azufre que el platino soportado en zeolita NaY. Se ha establecido que el platino soportado en zeolita KL

muestra un exceso de electrones ( debido a una intervención de sitios básicos ) que no muestra la zeolita NaY.

De acuerdo con Marin (1978) la resistencia al envenenamiento por azufre sobre catalizadores de platino se puede explicar por la existencia de una interacción entre el soporte y el metal, esta ligadura se incrementa cuando el metal está mas disperso y el soporte más ácido. Bajo esas condiciones el metal está menos ligado al azufre, cuya adsorción sería reversible en condiciones menos severas.

#### 5.5 INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL METAL EN LA

### TOXICIDAD DE UN VENENO

Como la adsorción y la desorción de un veneno están regulados por las energías de ligadura metal-veneno es obvio que la naturaleza del metal definirá su sensibilidad a un veneno dado. De esta manera Simpson (1975 ) en un estudio del envenenamiento por azufre de catalizadores de post-combustión, calculó las temperaturas de desulfuración de varios metales en la presencia de 20 ppm de  $H_2S$ . La tabla (V) agrupa los resultados y muestra la ventaja de los metales nobles.

metal	Temperatura de desulfurización ( <sup>°</sup> C)
Co	427
Cu	649
Fe	649
Ir	371
Mo	538
Ni	371
Pb	482
Pd	371
Pt	371
Ru	482

Tabla VI. Influencia de la naturaleza del metal en la temperatura de desulfuración

Frecuentemente pequeñas cantidades de aditivos pueden modificar grandemente la resistencia a envenenamiento de un catalizador metálico. Como ejemplo, debemos comparar la sensibilidad al envenenamiento por azufre de los catalizadores  $Pt/Al_{29}^{0}$  y  $Pt-Ir/Al_{29}^{0}$  al 0.6 % en metal y 0.06 % en iridio en el caso del catalizador bimetálico. La adición de una pequeña cantidad de iridio al platino incrementa su resistencia al envenenamiento, particularmente para reacciones que ocurren a altas temperaturas tal como reacciones de hidrogenólisis. Inversamente la adición de renio a platino incrementa la toxicidad del azufre.

#### 5.6 MODIFICACION DE LAS PROPIEDADES ELECTRONICAS

DE UN METAL POR LA ADSORCION DE UN VENENO

Durante la quimisorción se crea una ligadura entre el adsorbato y el átomo metálico el cual debe modificar sus propiedades, particularmente sus ligaduras con átomos vecinos. El efecto electrónico provocado por la quimisorción puede ser transmitido a través del metal y modificar los sitios adyacentes al centro de adsorción.

De acuerdo a Blyholder y Allen (1969) cuando pasamos de vanadio a níquel, la energía de los orbitales d decrece y su habilidad para propagar un exceso de carga se incrementa. Consecuentemente, si la adsorción de un veneno provoca una perturbación electrónica, estará limitada, en los metales cerca del vanadio en la tabla periódica, a la superficie ocupada por el veneno, y para los metales del grupo VIII, las propiedades electrónicas de los sitios vecinos al centro de adsorción deben de ser modificadas.

El monóxido de carbono CO se usa frecuentemente como una

molécula prueba en el estudio de superficies. La adsorción de esta molécula sobre un metal está acompañada por la creación de una coordinación de ligadura la cual representa una transferencia de electrones del ligando del metal. El sistema estabiliza por una retrodonación de los electrones se metálicos al ligando, el cual al estabilizar la ligadura metal-carbón, causa un decremento en la ligadura carbón oxígeno, el cual muestra entonces una frecuencia más débil de vibraciones infrarrojas. Mientras un metal actúe máscomo donador de electrones, más débil será la frecuencia de vibración del CO adsorbido.

La banda del CO adsorbido se desplaza hacia frecuencias más altas sobre catalizadores cubiertos parcialmente con oxígeno ( Blyhoder y Allen, 1969 ). Este compuesto tendría un carácter aceptor lo cual haría la superficie metálica más pobre en electrones.

Inversamente, el hidrógeno actuará como un donador de electrones ( Eischens. R.P., 1958). Compuestos nitrogenados tal como la piridina y la trimethilamina, actúan, como sus propiedades básicas sugerirían, en la misma dirección.

Los resultados obtenidos en el caso de compuestos sulfurados demuestran que el disulfuro de carbono actúa como un donador electrónico, mientras que el ácido sulfhídrico tiene un efecto inverso, actuando como aceptor de electrones.

Las modificaciones electrónicas inducidas por la adsorción de un veneno, aún si, ellas son pequeñas, como parece ser el caso del azufre, se usan frecuentemente para explicar los cambios en actividad o en la selectividad de catalizadores metálicos.

La influencia de las propiedades electrónicas de 105 metales sobre sus propiedades catalíticas ha sido ampliamente demostrado y ha incluso conducido a algunos autores establecer correlaciones entre el carácter d de la ligadura metálica y las actividades catalíticas. Como por ejemplo la modificación de las ligaduras metal-reactivo, provocadas por la adsorción de un veneno, en este caso la evolución de la frecuencia de vibración del CO adsorbido es un prueba directa. De está manera los donadores electrónicos tales como los compuestos nitrogenados aumentan la fuerza de la ligadura oxígeno-metal, mientras que los aceptores electrónicos C tales como el oxígeno y el azufre la hacen más débil ).

Sin embargo una explicación del cambio en selectividad de un catalizador metálico por envenenamiento basada sobre una modificación de las propiedades electrónicas de la superficie es insuficiente para explicar todos los resultados.

Es verdaderamente difícil de concebir que dos venenos, uno aceptor y el otro donador, tal como los compuestos sulfurados aminas las puedan actuar la misma dirección. en 0 hidrogenación particularmente cuando se comparan la de diolefinas con las monoolefinas ( Ger. Patent, 1959 ). De la misma manera el azufre y el plomo tienen efectos de selección que van en la misma dirección para las reacciones paralelas

de intercambio e hidrogenación de benzeno. Estas deben de tener un efecto electrónico comparable y todavía actúan de manera diferente hacia la reacción de hidrogenólisis del ciclopentano.

En conclusión la adsorción de impurezas sobre una superficie metálica puede causar un cambio en las propiedades electrónicas de la superficie metálica adyacente al centro de adsorción. Este cambio se distribuirá de acuerdo a la metal y podrá modificar las propiedades naturaleza del intrínsecas de actividad y de afinidad hacia los reactivos de la superficie metálica no-envenenada. Por lo tanto parece que variaciones en esas propiedades no son un argumento lo bastante fuerte como para explicar todos los resultados adquiridos en las modificaciones de selectividad inducida por la adsorción de venenos.

# 5.7 INFLUENCIA DE LA SULFHIDRACION EN Pd, Rh y Ru Preparacion de muestras

Se estudió un modelo de partículas de Pd crecidas en sílice amorfa y catalizadores reales de Pd soportados también en sílice.

En el modelo de Pd/SiO las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico secuencial en una atmósfera de  $H_2/H_2S$ (20%) buscando la misma área para una mejor comparación. Se obtuvieron las partículas metálicas de 960 Å en diámetro promedio al depositar películas de metal sobre sílice plana y

calentar ésta película en una atmósfera de H<sub>a</sub> a 400 $^{\circ}$ C.

La SiO<sub>2</sub> fué preparada al oxidar en aire películas de silicio montadas sobre rejillas de oro, las muestras se calentaron por una hora a presión atmosférica, en aire y a una temperatura de  $600^{\circ}$ C.

Reiteramos que la misma muestra fué examinada secuencialmente siguiendo los tratamiento térmicos y de gas a las temperaturas de 250, 350, y 450<sup>°</sup>C. Algunas pruebas fueron repetidas sobre algunas muestras para encontrar consistencia en los resultados.

Para las observaciones por microscopía electrónica se utilizó un microscopio JEOL/JEMCX con una resolución de 3.5 Å. Para medir la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno se utilizó un microrreactor de flujo contínuo acoplado con un cromatógrafo Shimadzu GC-R1A.

Los catalizadores de Pd, Rh y Ru se prepararon por el método de impregnación. Se utilizaron los cloruros de los metales nobles PdCl<sub>2</sub>, RhCl<sub>3</sub>3H<sub>2</sub>O, RuCl<sub>3</sub>3H<sub>2</sub>O, para hacer la impregnación de la sílice amorfa ( $F_1$ Ketjen) para obtener un 4% en peso de metal.Para obtener las partículas metálicas sobre la sílice los catalizadores fueron reducidos en H<sub>2</sub> a 400<sup>O</sup>C a presión atmosférica.

Se iniciaron los experimentos con una cantidad de 500 mg de catalizador, utilizándose 100 mg para cada reacción y el resto fué sometido al tratamiento térmico secuencial a las

temperaturas de 523, 623 y 723°K. Se utilizó una mezcla de alta pureza de ácido sulfhidrico al 20% en hidrógeno para efectuar la sulfuración, el flujo fué de 1ml/seg. Un flujo de hidrógeno se hizo pasar a través de un saturador con tiofeno a una temperatura de 273°K, el flujo fué monitoreado por medio de una pipeta con subdivisiones de 0.1 ml por lo que el flujo fué mantenido a 1 ml/seg. Para hacer las mediciones se utilizó la siguiente técnica que consistió en esperar 15 min para que el sistema alcanzara equilibrio estable y 5 min entre cada punto experimental. Cabe mencionar que en el caso del Rh y del Ru no se hicieron los catalizadores modelo. 5,7.1 RESULTADOS

## MORFOLOGIA DE LAS PARTICULAS MODELO

Las partículas fueron examinadas por microscopía electrónica de transmisión siguiendolas etapas de sulfhidración. Se utilizaron técnicas de campo claro y de difracción de electrones para determinar las morfologías, cantidades relativas y localización de las fases cristalinas.

La Figura (62) muestra la secuencia de sulfhidración para las partículas de Pd. En la Figura (62)a se observa la muestra original después de reducirla en  $H_2$  a 400<sup>°</sup>C. Las Figuras (62)b-d son la secuencia de sulfhidración a 250, 350 y 450<sup>°</sup>C.

A 250<sup>0</sup>C las partículas aparecen con una capa de PdS rodeando la coraza metálica, también se observa un incremento en el tamaño de partícula, el diámetro promedio de partícula en esta muestra fué de 1055Å. Después de calentarlo a 350<sup>0</sup>C se observa fusión de las partículas y por lo tanto un incremento en el tamaño de las mismas que fué de 1076Å de diámetro promedio.

Al calentarlas a 450<sup>°</sup>C observamos un incremento posterior en el tamaño de partículas además de que estas aparecen más redondeadas lo que podría significar una expansión y una sinterización.

5.7.2 MORFOLOGIA DE LAS PARTICULAS DE LOS CATALIZADORES

#### REALES

Cuando el catalizador es reducido en  $H_2$  a 400<sup>°</sup>C las particulas de Pd aparecen sobre los bordes de la sílice como lo muestra la Figura (63)a y parecen no tener un perfil definido. Cuando el catalizador es calentado a 250<sup>°</sup>C en  $H_2/H_2$ S (20%) las partículas aparecen redondeadas y con una pequeña región de contraste diferente que probablemente es PdS, ver Figura (63)b.

Cuando incrementamos la temperatura de tratamiento a  $350^{\circ}$ C observamos un posterior incremento en el tamaño de partícula pero también partículas pequeñas dispersas sobre la  $SiO_2$ , ver Figura (63)c. A  $450^{\circ}$ C el crecimiento de las partículas es evidente, estas presentan un perfíl redondeado y por difracción de electrones se encuentra que la sulfhidración está completa.

Para el catalizador de rodio (Figura 64) el comportamiento fué diferente, no se aprecian cambios notables en tamaño y

morfología de las partículas para cada uno de los tratamientos.

Para rutenio (Figura 65) a diferencia del rodio el cambio en el tamaño y la morfología de las partículas es aún mayor que en Pd. A 723°K se observan grandes estructuras en los bordes de la sílice.

#### 5.7.3 ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES DE Pd, Rh y Ru

En la Tabla VII se comparan los resultados de actividad catalítica en la hidrodesulfuración del tiofeno para los tres metales reducidos en hidrógeno. El catalizador de paladio es más activo con una energía de activación más elevada y también presenta mayor resistencia a la desactivación. La explicación a éste fenómeno sugiere una sulfuración selectiva del metal. En el caso del Rh y Ru una disminución en su actividad sugiere un envenenamiento durante la reacción.

En la Tabla VIII se presentan los resultados de velocidad de reacción en los tres metales sometidos a un tratamiento de sulfuración a 523, 623 y 723°K. En todos los casos el orden de velocidad sigue la misma secuencia observada en los metales Pd > Rh > Ru. Comparando la actividad de las muestras sulfuradas respecto a las muestras reducidas se vé que la velocidad disminuye aproximadamente a la mitad para las primeras. Las energías de activación disminuyen también en el caso de los catalizadores sulfurados.

DI SCUSI ON

5.7.4

Los tratamientos de reducción y sulfhidración en metales nobles para la hidrodesulfuración del tiofeno muestran lo siguiente:

Las particulas metálicas son más activas que las todos los metales estudiados. partículas sulfuradas en Inesperadamente la fase metálica es muy activa. Pd es el catalizador más activo, el más resistente a la desactivación y presenta la energía de activación más elevada. Rodio y rutenio son menos activos y se desactivan räpidamente al inicio de la reacción y presentan energías de activación menores que el paladio. El tamaño de partícula de los tres metales es similar después de la reducción, sin embargo a la misma temperatura las actividades por mol de metal tiene el siguiente orden Pd = 3 Rh = 6.4 Ru. Esta relación no puede ser explicada en base a las actividades de hidrogenólisis o hidrogenación propias de cada metal, yá que el rodio y el rutenio son más activos que el paladio.

Después de los tratamientos de sulfuración las actividades de los metales disminuyen pero se mantiene el mismo orden Pd > Rh > Ru. Asumiendo que después de estos tratamientos la fase activa en la superficie es el sulfuro del metal, se concluye que los sulfuros son menos activos que las fases metálicas, pero no se desactivan durante la reacción, asimismo las energías de activación disminuyen respecto al metal.

Las imágenes de campo claro de los catalizadores muestran

un aumento de tamaño de partícula y cambios en morfología para el paladio y el rutenio, mientras que para el rodio no hay cambio apreciable.

Los cambios en el tamaño de partícula no se correlacionan directamente con los cambios en actividad catalítica. El mayor cambio de actividad se presenta entre el metal y la sulfuración a 523°K, cuando los tamaños de partícula no se han modificado notablemente. Cuando se aumenta la temperatura de 523 a 723° la actividad y la energía de activación yá no suf5ren cambio.

5.7.5 CONCLUSION

En conclusión, los metales nobles Pd, Rh y Ru soportados en SiO<sub>2</sub> son activos en la hidrodesulfuración del tiofeno. Los catalizadores reducidos en hidrógeno son más activos que los sulfurados en  $H_2/H_SC20$ %). Las energías de activación y la estabilidad de los catalizadores en la reacción son también diferentes entre las dos fases reducida y sulfurada.

MUESTRA	TEMPERATURA DE TRATAMI ENTO	% DE CONVERS A 573 K	VELOCIDAD DE REACCION mol. s <sup>-1</sup> gr	E Ea kcal/mol
Pd∕Si Oz	Reducida en H <sub>2</sub> a 673 K	13.42	$7.2217 \times 10^{-7}$	23.10
Rh∕Si Oz	Reducida en H_a 673 K 2	4.5	2.4267 x $10^{-7}$	17.32
Ru/Si O2	Reducida en H_a 673 K 2	2.09	$1.1246 \times 10^{-7}$	14.25

MUESTRA	TEMPERATURA DE TRATAMI ENTO	% DE CONVERS A 573 K	. VELOCIDAD DE REACCION mol. s <sup>-1</sup> gr <sup>-1</sup>	Ea kcal/mol
Pd.∕Si Oz	H /H S 2 2 2 523 K	6.97	$3.75 \times 10^{-7}$	18.5
Rh/Si Oz	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S a 523 K	3.46	$1.86 \times 10^{-7}$	9.9
Ru∕Si Oz	H₂∕H₂S a 523 K	1.18	6.34 × 10 <sup>8</sup>	11.0
Pd∕Si Oz	H <sub>2</sub> ∕H <sub>2</sub> S a 623 K	5.27	2.83 × $10^{-7}$	14.85
Rh/Si Oz	H /H S 2 2 2 623 K	3.72	$2.0 \times 10^{-7}$	12.6
Ru⁄Si Oz	H <sub>2</sub> ∕H <sub>2</sub> S a 623 K	. 77	$4.14 \times 10^{-7}$	10.08
Pd∕SiO2	H₂∕H₂S a 723 K	5.54	2.98 × 10 <sup>7</sup>	14.85
Rh∕Si Oz	H₂∕H₂S a 723 K	2.63	$1.41 \times 10^{-7}$	13.7
Ru∕Si Oz	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S a 723 K	. 94	$5.05 \times 10^{-7}$	9.9

## Tabla VIII ACTIVIDAD PARA HDS DE CATALIZADORES TRATADOS EN Hz/HzS



b) Sulfhidrada a 523<sup>°</sup>K d) Sulfhidrada a 723<sup>°</sup>K Fig 62 Secuencia de sulfhidracion de las partículas modelo





a) Reducido en H<sub>2</sub> a  $673^{\circ}$ K c) Sulfhidrado a  $623^{\circ}$ K



b) Sulfhidrado a  $523^{\circ}K$ d) Sulfhidrado a 723<sup>0</sup>K Fig. 63 Secuencia de sulfhidración de los catalizadores reales



b)Sulfhidrado a 523°K

d) Sulfhidrado a  $723^{\circ}$ K

Fig. 64 Catalizadores de Rh sujetos a sulfhidración



- a) Reducido en H<sub>2</sub> a 673°K
- c) Sulfhidrado a 623°K



Fig.65 Catalizadores de Ru sujetos a sulfhidración

b) Sulfhidrado a 523°K

# d) Sulfhidrado a $723^{\circ}K$

#### VI. - CONCLUSIONES GENERALES

Debido a la importancia actual y al futuro de los sulfuros de los metales de transición se ha puesto mucho empeño en tratar de entender las bases fundamentales para su actividad y selectividad. Se ha hecho un considerable progreso en los últimos diez años pero muchas preguntas quedan sin contestación.

Podemos mencionar que la actividad de los sulfuros de los metales de transición se puede explicar utilizando los sulfuros másicos yá que no hay una propiedad catalítica fundamental que la alúmina (que es el soporte utilizado para los sulfuros) añada al sistema como fué creído en un principio.

En este trabajo se estudió primeramente el trióxido de molibdeno que es el precursor industrial del sulfuro de molibdeno. En esta parte del trabajo se correlacionaron los cambios de fase de los óxidos de molibdeno inducidos por reducción en hidrógeno con la actividad y selectividad en la oxidación del metanol. Lo que se encontró por medio de  $\mu\mu$ -difracción de electrones y técnicas de campo claro de microscopía electrónica fueron cambios en la morfología y estructura cristalina del MoO<sub>g</sub> entre estos cambios de fase se encontraron las siguientes Mo<sub>O<sub>2</sub></sub>, Mo<sub>O<sub>2</sub></sub>, Mo<sub>O<sub>2</sub></sub>, Mo<sub>O<sub>1</sub></sub>.

En cada tratamiento térmico dado al catalizador se le midió

su actividad catalítica en la oxidación de metanol a ácido fórmico y a dimetil-eter; encontramos que debido a estos tratamientos térmicos hay cambios en la selectividad y en la actividad catalítica.

la primera parte del Capítulo hizo En III se la caracterización del MoS<sub>2</sub> crecido con diferentes precursores y utilizando I, como agente de transporte, en otro crecimiento de cristales se utilizaron I, y Co. De nuestras observaciones por microscopía electrónica de transmisión podemos decir que la morfología de los cristales de MoS, depende del tipo de precursores y de los materiales utilizados como agentes de transporte así como de la temperatura. En el caso de MoS crecido con I, y Co observamos un crecimiento laminar del MoS, pero un análisis hecho por difracción de rayos-X muestra que no se forma ningún compuesto entre el MoS, y el Co, lo que nos induce a concluir que el Co queda intercalado entre capas del MoS, lo que daría origen a la creación de nuevos sitios que podrían ser utilizados para alguna reacción de hidrotratamiento. Cabe mencionar en esta parte que no se hizo ningún experimento de evaluación catalítica en este material.

En la segunda parte del Capítulo III se caracterizó y se compararon cristales de NiS crecidos utilizando dos métodos, el primero, el método químico, llamado HSP (homogeneous sulfide precipitation) y el segundo que fué el de transporte en la fase de vapor (TFV). Los cristales crecidos por estos métodos presentan diferentes morfologías, en el método de TFV los cristales de NiS se muestran altamente cristalinos y en algunas de las muestras pudimos observar monocristales de sulfuro de níquel con patrones característicos de simetría pudieron observar algunos defectos hexagonal, se como contornos de doblado y fisuras que corren a todo lo largo del cristal, por otra parte los cristales crecidos por HSP se mostraron parcialmente cristalinos con patrones de difracción de anillos lo que indicó que la muestra es policristalina y los anillos se presentaron gruesos lo que indica probablemente la presencia de más de una fase presente. Después de un tratamiento de sulfhidración el sólido se mostró cristalino y con patrones de difracción de puntos lo que indica que los cristales empezaron a crecer con orientaciones preferenciales.

El sulfuro de níquel no solo es interesante desde el punto de vista como catalizador para reacciones de hidrotratamiento sino que desde el punto de vista físico tiene mucha relevancia su estudio. El NiS sufre una transición metal a semiconductor cuya teoría es desarrollada en el Capítulo IV. En este capítulo se analizan todas las posibles causas de este fenómeno que ocurre a baja temperatura, a diferencia de los procesos catalíticos que se llevan a temperaturas en el intervalo de 100 a 500°C, de cualquier manera existe una correlación entre el carácter "d" de los catalizadores con el número de electrones "d" calculados por medio de esta teoría. Aquí se calcula la conductividad y la brecha de energía a bajas temperaturas y como resultado tenemos que a temperaturas

de reacciones catalíticas el NiS tiene un comportamiento metálico.

Finalmente en el Capítulo V se estudiaron los sulfuros de los metales Pd, Rh y Ru sometidos a un tratamiento térmico secuencial en una atmósfera de 80% de hidrógeno por 20% de ácido sulfhídrico (H\_/H\_S(20%)), las temperaturas de este tratamiento fueron 250°C, 350°C y 450°C. En uno de nuestros estudios sobre Pd, se hizo un modelo de catalizador, esto es, se modelaron partículas de Pd sobre un soporte de sílice, este modelo fué sujeto a el mismo tratamiento térmico secuencial que los catalizadores reales, el objetivo de este análisis fué el de hacer un estudio comparativo de los cambios morfológicos y de estructura cristalina que pueden sufrir las partículas del catalizador real. Cabe mencionar que no es posible hacer una evaluación catalítica del modelo porque este modelo está sobre una rejilla de oro de 3 mm de diámetro y la cantidad de catalizador utilizada en cada experimento de actividad catalítica fué de 100mg. Los modelos de Pt y Rh yá fueron hechos anteriormente y los resultados son consistentes con los que presentamos aquí, aunque nosotros solamente trabajamos con catalizadores reales en el caso de Rh y Ru. A cada uno de los metales yá mencionados soportados en sílice amorfa se les midió su actividad en la hidrodesulfuración de tiofeno, resultando que la fase metálica es más activa que la fase sulfurada a todas las temperaturas de tratamiento.

Microscopía electrónica mostró los cambios en morfología

que sufren las partículas metálicas de cada uno de los metales notándose reconstrucción superficial para el caso del Pd y del Ru a 450°C en  $H_2$ /H\_S(20%)

#### LI TERATURA CI TADA

Al-Hilli and Evans, L. 1972. The Preparation and Properties of Transition Metal Dichalcogenides Single Crystals. Journal of Crystal Growth 15. 93-101

Besoukhanova, C., Breysse, M., Bennard, J.R., and Bartholomeuf. 1980 "Catalyst Deactivation" B. Delmon and G.F. Froment editores. Elsevier, Amsterdam

Bromley, R.A., Murray, R.B. and Yoffe, A.D. 1972. The Band Structure of Some Transition Metal Dichalcogenides: II, Group IV A Octahedral Coordination. Journal of Physics C: Solid State Physics 5, p.746

Bowden, F.P., Greengood, J.H., and Imani M. 1968. Proceedings of the Royal Society (London) A 304 p.157

Bowden, F.P., Rowe, G.W. 1957. Engineering 204 p.667

Cheng, W.H. Chowdry, U., Ferreti A. 1984 Proceedings of the Second Simposium of the Industry-University Cooperative, Chemistry Program, Texas A and M University.

Delanay, F. 1985 High Resolution Electron Microscopy of Hydrodesulfurization Catalysts. Applied Catalysis. 16:135-152

Delvaux, G., Grange, P., and Delmon B. 1979. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Unsupported Cobalt-Molybdenum Sulfide Catalysts. Journal of Catalysis 56: 99

Fierro, J.L.G., González Tejuca L, López Agudo, A. y Weller S. W. 1984. Studies of Molybdenum Sulfide Catalysts. Journal of Catalysis 63: 515 Gajardo, P., Mathieux, A., Grange, P., Delmon, B. 1982. Structure and Catalytic Activity of Co-Mo/ $\gamma$ -AlzOB and CoMo/SiOz Hydrodesulfurization Catalysts: an XPS and ESR Characterization of Sulfided used Catalysts. Applied Catalysis 3:347

Gallezot, P., Datka, J., Massardier J., Primet, M, and Imelick, B. 1976. Proceedings of the 6th International Congres in Catalysis, London pA 11.

Grange, P. 1980. Catalytic Hydrodesulfurization. Catalysis Review, Science and Engineering 21: 135

Grange, P., Delmon, B. 1977 Bulletin of the Soc. Chim. Belg. 86: 413.

Kennedy, M.J., Bevan, S.C., 1974. A kinetic Study of the Reduction of MoO3 by hydrogen. Journal of The Less Common Metals 36: 23-30

Liang, K.S., Hughes, G.J., and Chianelli, R.R. 1984. UPS Investigation of Poorly Crystallized MoSz. Journal of Vacuum Science and Technology A2, 2.

Marin G.1978 Thesis Ph.D. Institut Francais du Petrole.

Masoth, F.E. 1975. Studies of Molibdena-Alumina Catalysts IV. Rates and Stoichiometry of Sulfidation. Journal of Catalysis 36: 164.

Maurel, R. Barbier, J. 1978. Journal of Chim. Phys. 4: 75.

Mattheis, L.F. 1973. Band Structure of Transition-Metal-Dichalcogenide Layer Compound. Phys. Rev. B. 8,8:3719 Mott, N.F. 1969. Metallic and No-Metallic Behaviour in Compounds of Transition Metals. Phil. Mag. 20.

Ratnasamy, P., Sivasanker, S. 1980. Structural Chemistry of CoMo Alumina Catalysts. Catalysis Review Science and Engineering 22:401

Schuit, G.C.A. and Gates, B.C. 1983. AICHE 19:417

Simpson, H.D., 1975 Adv. Chem. Ser. 143:39

Sparks, J.T., Komoto, T. 1968. Rev. Mod. Phys. 40: 752

Tanaka, K. Okuhara, T. 1982. Molecular Mechanisms of Catalytic Isomerization and hydrogen Exchange of Olefins over the MoSz Single Crystal Catalysts: Regulation of Catalytic Processes by the Conformation of Active Sites. Journal of Catalysis 78:155

Tauster, S.J., Pecoraro, T.A., Chianelli, R.R. 1980. Structure and Properties of Molybdenum Sulfide: Correlation of Oz Chemisorption with Hidrodesulfurization Activity. Journal of Catalysis 63:515

Thakur, D.S., Delmon, B. 1985. The Role of Group VIII Metal Promoter in MoSz and WSz hydrotreating Catalysts I. Journal of Catalysis 91:308-317

Thakur, D.S. Grange, P., Delmon, B. 1985. The Role of Group VIII Metal Promoter In MoSz and WSz hydrotreating Catalysts II. Journal of Catalysis 91:318

Trahan, Goodrich and Watkins. 1970. X-Ray Diffraction Measurements on Metallic and Superconducting Hexagonal NiS. Physical Review B, 2, 8:2859 Tran-Manh-Tri. 1982. Thesis Ph.D. Lyon France

Wilson, J.W. and Yoffe, A.D. 1969. The Transition Metal Dichalcogenides. Discussion and Interpretaction of the Observed Optical, Electrical and Structural Properties. Adv. Phys. 18:193

Williams, R.H. and McEvoy, A.J. 1971. Some Properties of Molybdenite Cleavage Surfaces. Journal of Physics D4:456

Wilson, J.M. 1975. LEED and AES Study of the Interaction of HzS and Mo(100). Surface Science 53:330-340

### APENDI CE

#### SULFUROS BINARIOS ESTABLES

H_S( 400°C) 'a'	H_/15%H_S(400 C	D° HDS reactor	∆H de
2	2 2		formación
			*kcal/mol

Cr_S_		C_S_	c_s_	80 <sup>+</sup> 15
z 9 MoS	* .	zy	MoS	65.8-1
WS2		WS <sub>2</sub>	₩S₂	
MnS		MnS	MnS	51-5
ReS	•	ReS2	ReSz	42.7-3
FeSz		FeS	FeSx	24-1
RuS		RuSz	RuS <sub>z-x</sub>	49.2-5
0sS2			0s + S	35. 3 <sup>+</sup> З
CoS2		Coss	ೲೢಽ	22.6+1
Rh S		Rh <sub>2</sub> S	Rh S	31.4
IrS <sub>9</sub>			Ir°+ S	31
NiS <sub>2</sub>		NIS	Nisz	17.2 <sup>+</sup> 1
PdS		PdS	PdS	16.9-1
PtS		PtS	PtS	19.9-1

 (a) Fase estable predicha por cálculos termodinámicos y confirmada por rayos X.

\* Mills, K.C. "Thermodynamic data for Inorganic Sulfides, Selenides and Tellurides" Butherworths, London, 1974.