

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y  
DE EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

ESTUDIO DE LOS SULFUROS DE LOS META-  
LES DE TRANSICION COMO CATALIZADORES  
EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACION

T E S I S  
DOCTOR EN CIENCIAS

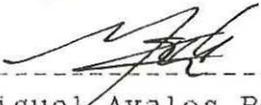
*Juan Cruz Reyes*

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, NOVIEMBRE DE 1990.

RESUMEN de la tesis de JUAN CRUZ REYES presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en FISICA APLICADA con opción en FISICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México. Noviembre de 1990.

"ESTUDIO DE LOS SULFUROS DE LOS METALES DE TRANSICION COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACION"

Resumen aprobado : -----

  
Dr. Miguel Avalos Borja.  
Director de la tesis

En este trabajo se realiza un estudio detallado de carácter fisicoquímico de los sulfuros de los metales de transición como catalizadores en reacciones de hidrodésulfuración. En este caso particular se prepararon dos series de catalizadores sin soporte con diferentes relaciones atómicas, denotadas por  $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ . Por lo que cuando  $r$  asume el valor de 0.5, equivale a la relación de un átomo de molibdeno por otro átomo de cobalto. Los valores de  $r$  estudiados son 0.0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 y 1.0. Las muestras fueron sintetizadas usando los siguientes métodos de preparación: Precipitación Homogénea de Sulfuros (PHS) y un método reciente denominado Descomposición de una Tiosal Impregnada (DTI).

El estudio de la microestructura de estas muestras se realizó mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión (difracción de electrones e imágenes).

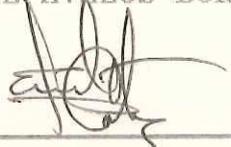
Estas técnicas nos permitieron: a) identificar las fases formadas, b) estudiar el estado de segregación de las fases, y c) conocer la morfología de ellas.

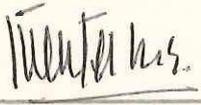
También se presentan en este estudio los resultados de los diversos parámetros que determinan la actividad catalítica de estas muestras (energía de activación, velocidad específica etc.).

En esta tesis se encuentra que la máxima actividad catalítica se encuentra cuando  $r = 0.5$ , siendo esto por el método (PHS).

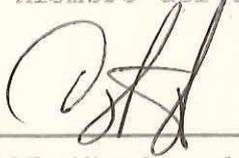
TESIS DEFENDIDA POR: M.C. JUAN CRUZ REYES  
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE:

  
\_\_\_\_\_  
DR. MIGUEL AVALOS BORJA.- Director del Comité

  
\_\_\_\_\_  
DR. LEONEL COTA ARAIZA.- Miembro del Comité

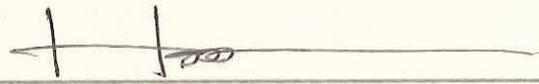
  
\_\_\_\_\_  
DR. SERGIO FUENTES .- Miembro del Comité

  
\_\_\_\_\_  
DR. MARIO FARIAS.- Miembro del Comité

  
\_\_\_\_\_  
DR. CECILIO REBOLLAR.-Miembro del Comité

  
\_\_\_\_\_  
M.C. MOISES CASTRO DELGADO., Director de la Div. de Física Aplicada.

  
\_\_\_\_\_  
M.C. JOSUE ALVAREZ TORREGGO., Jefe del Depto. Optica., Fisica de Materiales

  
\_\_\_\_\_  
DR. HECTOR ECHAVARRIA HERAS.- Director Académico

noviembre 6, 1990

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y  
DE EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

DIVISION DE FISICA APLICADA

ESTUDIO DE LOS SULFUROS DE LOS METALES DE TRANSICION COMO  
CATALIZADORES EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACION

TESIS

Que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para  
obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS presenta

JUAN CRUZ REYES

Ensenada, B. Cfa., Noviembre de 1990

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Miguel Avalos Borja por la dirección de esta tesis, por sus valiosas explicaciones, comentarios y ayuda recibida; especialmente en la sección de microestructura.

Al Dr. Sergio Fuentes por su valiosa asesoría y orientación en esta tesis, de manera especial en la sección de catálisis.

Al Dr. Mario H. Farias por su apoyo y ayuda brindada en la realización de este trabajo.

Expreso también mi agradecimiento a los Drs. Leonel S. Cota, y Cecilio Rebollar su participación como miembros del Comité de tesis.

Deseo expresar mi reconocimiento al Sr. Francisco Ruíz por su valiosa ayuda y disposición a colaborar en este trabajo.

Al Sr. Gumesindo Vilchis por su generosa ayuda y colaboración desinteresada en el desarrollo de esta tesis.

De manera especial deseo expresar mi agradecimiento al Instituto de Física de la UNAM (Ensenada) por haberme permitido usar sus instalaciones en el desarrollo de esta tesis. A sus directivos especialmente a los Drs. Miguel José Yacamán y Leonel S. Cota, así como al personal académico y administrativo del Laboratorio

de Ensenada por toda la ayuda otorgada y amabilidad de su trato.

Mi agradecimiento al CICESE por la ayuda brindada y por permitirme alcanzar esta etapa.

Al CONACYT por su valiosa ayuda económica.

A la Universidad Autónoma de Baja California, particularmente al Departamento de Asuntos Académicos, por el apoyo brindado en este proyecto.

## CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCION	1
II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	9
II. 1 Síntesis de los catalizadores.	9
II. 2 Preparación de los precursores por (PHS).	9
II. 2a Precursor del sulfuro de cobalto.	12
II. 2.b Precursor del sulfuro de molibdeno.	12
II. 2.c Precursores mixtos (PHS).	12
II. 3 Preparación de los precursores usados en el método (DTI).	13
II. 3.a Precursor del sulfuro de molibdeno (DTI)	13
II. 3.b Precursores mixtos (DTI).	15
II. 4 Descomposición de los precursores.	17
II. 5 Caracterización de la estructura.	19
II. 5.a Difracción de rayos X.	19
II. 5.b Difracción de electrones.	20
II. 6 Evaluación química.	21
III. RESULTADOS	25
III. 1 Difracción de rayos X	25
III. 2 Difracción de electrones	31
III. 3 Actividad catalítica	52
IV. DISCUSION	59
IV. 1 Difracción de rayos X	59
IV. 2 Difracción de electrones	63
IV. 3 Actividad catalítica	72

CONTENIDO (Continuación)

V. CONCLUSIONES	76
LITERATURA CITADA	79
APENDICE	85

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Equipo empleado en la elaboración de los precursores usando el método (PHS).	11
2.	Equipo empleado en la elaboración del precursor de molibdeno usando el método (DTI).	14
3.	Equipo usado en la elaboración de los precursores preparados por el método (DTI).	16
4.	Equipo usado en la sulfidación de los precursores preparados por los métodos (PHS) y (DTI).	18
5.	Diagrama esquemático del equipo usado en las mediciones de la actividad catalítica.	22
6.	Difractogramas de rayos X de catalizadores CoMo preparados por (PHS) para valores de $r =$ (a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.5, (e) 0.7, y (f) 1.0	26
7.	Difractogramas de rayos X de catalizadores CoMo preparados por (DTI) para valores de $r =$ (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 y del precursor (e).	29
8.	Patrones de difracción de electrones, usando área selecta, de las muestras preparadas por (PHS) para valores de $r =$ (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7, y (e) 1.0.	32
9.	Patrones de difracción de electrones de área selecta, de las muestras preparadas por (DTI) para valores de $r =$ (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5 y (d) 0.7	35
10.	Patrones globales de difracción de electrones en catalizadores preparados por (PHS) para valores de $r =$ (a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.5, (e) 0.7, (f) 0.9, y (g) 1.0	38
11.	Patrones globales de difracción de electrones en catalizadores preparados por (DTI) para los siguientes valores de $r$ : (a) 0.0, (b) 0.3, (c)	40

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

	0.5, (d) 0.7 y (e) 0.7	
Figura		
12.	Imágenes de alta resolución de catalizadores preparados por (PHS) para los siguientes valores de $r$ : (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7, (e) 0.9 y (f) 1.0	42
13.	Variación del número de capas en catalizadores preparados por (PHS) para los siguientes valores de $r$ : (b) 0.3, (c) 0.5 (d) 0.7 y (e) 0.9.	44
14.	Longitud de las capas en función de la composición en catalizadores preparados por (PHS).	45
15.	Imágenes de alta resolución de catalizadores preparados por (DTI) para los siguientes valores de $r$ : (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5 y (d) 0.7.	47
16.	Variación del número de capas en función de la composición en catalizadores preparados por (DTI).	48
17.	Longitud de las capas en función de la composición en catalizadores preparados por (DTI).	49
18.	Número de capas en catalizadores preparados por (PHS) y (DTI) para $r = 0.5$	50
19.	Longitud de las capas de los catalizadores preparados por (PHS) y (DTI) para $r = 0.5$	51
20.	Actividad catalítica para diversos valores de $r$ en muestras preparadas por (PHS) y (DTI) a la temperatura de 573 K	54
21.	Curvas de Arrhenius en catalizadores preparados por (PHS) y (DTI).	58
22.	Tubo productor de rayos X.	85
23.	Representación del efecto productor del espectro continuo.	87
24.	Niveles de energía para la emisión de rayos X (esquema).	89
25.	Derivación de la ley de Bragg.	90

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		
26.	Ilustración de la técnica de campo claro.	94
27.	Ilustración de la técnica de campo oscuro.	95
28.	Indices de planos y direcciones en la estructura hexagonal.	98
29.	Estructura del sulfuro de molibdeno	99
30.	Difractograma de rayos X (teórico) del sulfuro de molibdeno $\text{MoS}_2$ .	100
31.	Difractograma de rayos X (teórico) del sulfuro de cobalto $\text{Co}_9\text{S}_8$ .	101
32.	Difractograma de rayos X (teórico) del sulfuro de cobalto $\text{CoS}_{1.035}$ .	102
33.	Difractograma de rayos X (teórico) del sulfuro de cobalto $\text{CoS}_{1.09}$ .	103

## LISTA DE TABLAS.

Tabla		Página
I.	Reflexiones de rayos X con sus fases correspondientes de muestras preparadas por (PHS).	27
II.	Reflexiones de rayos X con sus fases correspondientes de muestras preparadas por (DTI).	30
III.	Reflexiones de electrones y sus fases correspondientes para muestras preparadas por (PHS).	33
IV.	Reflexiones de electrones y sus fases correspondientes para las muestras preparadas por (DTI).	36
V.	Velocidad específica y energía de activación de la hidrodeshidrosulfuración del tiofeno en catalizadores preparados por (PHS) y (DTI).	53
VI.	Superficie del catalizador y velocidad intrínseca en la hidrodeshidrosulfuración del tiofeno en catalizadores preparados por (PHS) y (DTI).	56

# ESTUDIO DE LOS SULFUROS DE LOS METALES DE TRANSICION EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACION.

## I. INTRODUCCION

Los sulfuros de los metales de transición (SMT) han sido usados como catalizadores durante 60 años en la industria petroquímica en procesos denominados "Hidrotratamientos".

Estos procesos tienen como finalidad la eliminación de azufre (hidrodesulfuración, HDS), nitrógeno (hidrodenitrogenación) [Grange (1980)] y otras impurezas, como son, el oxígeno, níquel y vanadio que acompañan a las moléculas de hidrocarburos que componen el petróleo [Chianelli et al. 1984].

Por lo general, el petróleo tal y como se extrae de los pozos no es útil como energético ya que requiere de altas temperaturas para arder, pues el crudo en sí, está compuesto de hidrocarburos de más de cinco átomos, es decir, hidrocarburos líquidos. Por lo tanto para poder aprovecharlo como energético es necesario separarlo en diferentes fracciones que constituyen los diferentes combustibles como el gasavión, gasolina, turbosina, diesel, gasóleo ligero y gasóleo pesado. En las refinerías, estas separaciones se efectúan en las torres de fraccionamiento o de destilación primaria.

El azufre es un producto que se encuentra en abundancia en el petróleo crudo y en el gas natural, bajo la forma de sus principales derivados, como son el ácido sulfídrico y los mercaptanos (hidrocarburos que contienen azufre en su estructura molecular). Estos derivados del azufre se encuentran presentes en

todas las fracciones de la destilación del crudo. Esto hace que sea necesario someter todas las fracciones, sobre todo las de destilación primaria, a los procesos llamados de desulfuración.

Algunas técnicas efectúan la desulfuración de las fracciones en presencia de hidrógeno, y otras no, pero todas hacen uso de catalizadores para efectuar esta transformación. Es de suma importancia la eliminación de los derivados del azufre de las fracciones que van desde el gas hasta los gasóleos pesados. Esto se debe no sólo al hecho de que el azufre envenena los catalizadores y disminuye la calidad de las gasolinas y otros combustibles, sino sobre todo porque estos productos cuando se quemán ocasionan problemas ecológicos muy graves debido a la emisión de óxidos de azufre ( $\text{SO}_2$ ). Estos, al ponerse en contacto con el vapor de agua contribuyen a la formación de la lluvia ácida ( $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). En este sentido las reacciones de HDS son sumamente importantes.

Las reacciones de HDS utilizan catalizadores sólidos, los cuales están constituidos por una fase activa (responsable de la actividad catalítica) y de un soporte en donde la fase activa adquiere buenas propiedades mecánicas, es dispersada y estabilizada. Los sulfuros de molibdeno, cobalto, tungsteno o níquel soportados sobre alúmina son un ejemplo de ello y son comúnmente usados en las refinerías del mundo.

G. C. A Schuit et al. (1973) han señalado que la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) no contribuye a incrementar las propiedades catalíticas del sistema, por lo que éstas pueden ser estudiadas en sistemas

sin soporte.

Es bien conocido el hecho, y de gran importancia industrial, que adicionar un segundo metal de transición, tal como el Co o el Ni, a un sulfuro binario, como el  $\text{MoS}_2$  o  $\text{WS}_2$ , aumenta la actividad catalítica; por lo que se han elaborado diversas teorías a fin de entender este efecto llamado aumento sinérgico [Grange et al. (1980)].

Voorhoeve et al. (1971) y Farragher et al. (1973) investigaron el efecto en los sistemas  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ , respectivamente. En estos trabajos se manifiesta la importancia de las caras del cristal en el efecto sinérgico con Co y Ni; ambos grupos atribuyen la promoción a una "pseudo-intercalación" de Co y Ni en los bordes de estos compuestos formados por capas. En el modelo de "pseudo-intercalación", cuando la temperatura es elevada, el  $\text{MoS}_2$  intercala completamente al Co, formándose la fase inactiva  $\text{Co}_{1/2}\text{MoS}_2$ ; sin embargo, a temperaturas moderadas, el cobalto se localiza cerca del borde del  $\text{MoS}_2$  y la promoción ocurre vía transferencia de carga del Co al Mo.

Otra de las teorías más difundidas para explicar este aumento en la actividad catalítica es la del "contacto sinérgico". Sus autores, Delmon et al. (1979), manifiestan que el metal promotor se separa formando una segunda fase cuando se encuentra en concentraciones considerables. En el caso del Co y Ni, las fases  $\text{Co}_9\text{S}_8$  y  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  se separan del  $\text{MoS}_2$  respectivamente; las fases separadas,  $\text{MoS}_2$  y  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , pueden combinarse y la mezcla resultante presenta el efecto sinérgico. Este efecto también se presenta

en los pares Ni/Mo, Co/Mo, Co/W y Ni/W. Pirotte et al. (1979) mencionan que en el caso del Co/Mo se considera que al entrar en contacto el  $\text{Co}_9\text{S}_8$  y el  $\text{MoS}_2$ , el  $\text{Co}_9\text{S}_8$  activa al  $\text{H}_2$  y el  $\text{MoS}_2$  produce los sitios vacíos de azufre, útiles para amarrar a las moléculas portadoras de azufre. Esta idea, aunque no describe el origen microscópico de la promoción, nos permite pensar en una colaboración de ambos compuestos a fin de tener un efecto de promoción.

Topsoe et al. (1981), usando espectroscopía Mössbauer de Emisión, han contribuido al entendimiento de la naturaleza de las fases presentes en catalizadores Co-Mo. La contribución más relevante señala que el cobalto puede encontrarse formando diversas fases, como la  $\text{Co}_9\text{S}_8$  y en una estructura denominada "CoMoS"; supuestamente constituida por cobalto atómicamente disperso decorando el borde de los cristales del sulfuro de molibdeno, la cual es potencialmente responsable de la actividad catalítica. Candia et al. (1982), estudiaron la reacción de HDS del tiofeno en catalizadores Co-Mo sin soporte, encontrando la máxima actividad catalítica en muestras con un mayor porcentaje de fase CoMoS; también observaron que la máxima actividad catalítica se tiene en muestras con una relación atómica  $r = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$  entre 0.3 y 0.5. Bachelier et al. (1984) encontraron una estructura equivalente en catalizadores de  $\text{MoS}_2$  y de  $\text{WS}_2$  promovidos por níquel.

La posición del cobalto en la estructura del  $\text{MoS}_2$  también ha sido estudiada por espectroscopía de electrones Auger. Sorensen

et al. (1985), señalan que el Co se encuentra en los bordes del MoS<sub>2</sub>; este resultado fue ratificado por Chianelli et al. (1985); quienes estudiaron cristales de MoS<sub>2</sub> envenenados con Co. Los anteriores trabajos nos permiten pensar en la importancia del borde del MoS<sub>2</sub> en la formación de los sitios activos, cruciales en la actividad catalítica. Kasztelan et al. (1984), sugirieron un modelo de carácter geométrico, en donde se considera la influencia de la forma de los cristales de MoS<sub>2</sub>. Esta investigación establece una relación entre la actividad catalítica y la quimisorción.

Estudios efectuados por Chianelli et al. (1981), muestran la relación de la actividad catalítica con respecto a la posición periódica del sulfuro del metal de transición en la hidrodesulfuración del benzotiofeno. En esta investigación se encontró que los metales más activos corresponden al grupo VIII (Ru, Rh, Os, Ir); también, este estudio reveló la importancia de los electrones 3d y 4d, ya que se mostró una relación entre los cálculos de la estructura electrónica y la actividad catalítica.

No obstante la existencia de diversos modelos basados en distintos parámetros (geometría del cristal, carácter electrónico etc.) con el objetivo de explicar el efecto sinérgico, es interesante señalar que todavía a la fecha el método de preparación de estos catalizadores juega un papel importante en lograr determinadas características como son: tamaño del cristal, formación de una fase determinada y la cristalinidad.

Existe una variedad de métodos asociados con la síntesis de

catalizadores usados en las reacciones de HDS, a continuación se comentan algunos de ellos:

Hagenbach et al. (1971), sintetizaron estos sulfuros mediante la coprecipitación de los óxidos de los metales correspondientes ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{MoO}_3$ ). La reacción se lleva a cabo en presencia de una solución acuosa de sulfuro de amonio.

La síntesis de estos catalizadores puede también realizarse usando un método cerámico. Hilli et al. (1972) presentan un extenso trabajo de estos procedimientos, en el cual se describen algunas técnicas de crecimiento de estos cristales.

Chianelli et al. (1978) prepararon sulfuro de molibdeno amorfo usando el método denominado "precipitación de sulfuros amorfos a bajas temperaturas". La característica principal del método es conducir a la formación de un sulfuro de molibdeno amorfo cuya estructura se denominó "rag". Esta estructura consiste de capas de S-Mo-S, las cuales se encuentran apiladas y desdobladas.

El método denominado "precipitación homogénea de sulfuros" (PHS) fue propuesto por Candia et al. (1981), y es usado con frecuencia en la preparación de catalizadores sin soporte. Este método es usado en la síntesis de sulfuros puros y mixtos. El método consiste básicamente en añadir sulfuro de amonio a una solución acuosa del metal, o de los metales en el caso de mixtos. La solución es agitada durante 36 hrs a la temperatura de 70 C, y posteriormente es filtrada y sometida a un proceso de sulfidación durante 4 hrs a 400 C.

Pecoraro et al. (1981) prepararon una serie de sulfuros de metales de transición. Esta técnica involucra la precipitación de una solución no acuosa de un sulfuro de transición amorfo, en donde el haluro del metal de transición y un sulfuro como agente precipitante ( $\text{LiS}_2$ ) son usados como reactivos.

Fuentes et al. (1988), sintetizaron sulfuros puros y mixtos mediante un método denominado "descomposición de una tiosal impregnada" (DTI). En el caso del sulfuro de molibdeno sin mezclar fue descompuesta una tiosal, y en el caso de los catalizadores mixtos esta es impregnada con una sal catiónica. Estos precursores son posteriormente sulfidrados durante 4 hrs a 400 C.

En esta tesis se realizó la síntesis y una detallada caracterización fisicoquímica de dos conjuntos de catalizadores CoMoS con diversas relaciones atómicas  $r = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$  preparados por los métodos (PHS) y (DTI). Por lo que se podrá comparar los catalizadores sintetizados recientemente por (DTI) con aquellos preparados por (HSP). Este estudio se realiza en catalizadores sin soporte, denominados máxicos.

Los métodos (PHS) y (DTI) fueron escogidos debido a que el primero de estos presenta buenas características como catalizador (actividad catalítica), por lo que puede ser usado como referencia para probar los catalizadores preparados por (DTI).

Este primer capítulo se presenta principalmente una revisión bibliográfica de los estudios que se han desarrollado en estos

catalizadores.

En el segundo capítulo de este trabajo se presenta la parte experimental. Esta comprende la síntesis de las muestras ya descritas, así como su caracterización física y química.

La caracterización física se llevó a cabo mediante difracción de rayos X y de electrones. En la caracterización química se usó como modelo de reacción la hidrodeshidrosulfuración del tiofeno.

En el tercer capítulo se presentan los resultados correspondientes a la caracterización fisicoquímica.

El cuarto capítulo se dedica a la discusión de estos resultados.

Finalmente en el quinto capítulo se presentan las conclusiones de este trabajo.

## II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de este trabajo se divide en tres secciones: a) Síntesis de los catalizadores, b) caracterización de su estructura mediante difracción de rayos X y de electrones, y c) mediciones de actividad catalítica.

### II. 1. Síntesis de los catalizadores.

Se prepararon dos series de muestras, en las cuales se varió el cociente atómico entre el Co y el Mo en todo el intervalo posible de concentraciones, definido por medio de la relación atómica  $r = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$ , para valores de r: 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, y 1.0. La síntesis se llevo a cabo usando dos métodos de preparación, uno denominado "precipitación homogénea de sulfuros" (PHS), y otro, conocido como "descomposición de una tiosal impregnada" (DTI). A su vez, la síntesis puede ser dividida en dos etapas: a) preparación de los precursores y b) descomposición de los mismos.

### II. 2. Preparación de los precursores por (PHS).

Los precursores de los catalizadores son propiamente intermediarios, los cuales al ser sulfidrados generan los catalizadores.

a) El equipo empleado en la elaboración de los precursores se muestra en la Fig. 1, y consiste de:

1. Matraz de bola.
2. Embudo de separación.
3. Agitador magnético.
4. Barra de agitación.

5. Canastilla de calentamiento.
6. Regulador de temperatura.
7. Regulador de voltaje.
8. Refrigerante.

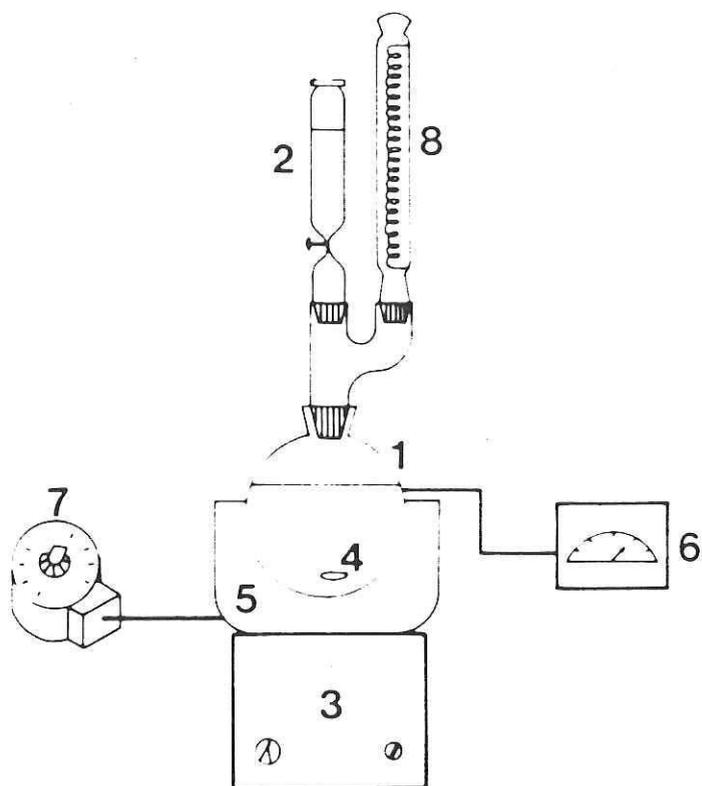


Fig. 1 Equipo empleado en la elaboración de los  
precursores usando el método (PHS).

## II. 2. a Precursor del sulfuro de cobalto.

A una solución diluida ( $7 \times 10^{-2}$  M) de sulfuro de cobalto hexahidratado,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , se le agrega, gota a gota, una solución de sulfuro de amonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , al 2.5 %. A fin de tener la seguridad de que la reacción se lleva a cabo completamente, se agrega un exceso del 30 % al volumen calculado de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Esta solución se torna de un color negro al entrar en contacto ambos constituyentes. Acto seguido, se somete a una vigorosa agitación, durante 36 hrs, a la temperatura de 70-75°C. Dichas condiciones de operación son mantenidas para los demás precursores preparados por este método. Finalmente, la solución es filtrada al vacío y el precipitado es secado.

## II. 2. b Precursor del sulfuro de molibdeno (PHS).

En la preparación de este precursor se usa una solución diluida ( $10^{-2}$ M) de heptamolibdato de amonio,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , la cual, al entrar en contacto con una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , adquiere un color negro. Posteriormente, a medida de que avanza la reacción, el color de la solución tiende a ser rojizo. La solución es finalmente filtrada, y el precipitado, secado.

## II. 2. c Precursores mixtos (PHS).

En la preparación de estos precursores mixtos de cobalto-molibdeno, se mezclan soluciones acuosas de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  y de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  en cantidades adecuadas a fin de obtener la relación atómica correspondiente, que esta definida por  $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ .

La solución formada adquiere también un color negro al agregarle la solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Enseguida es agitada durante 36

hrs a la temperatura de 70-75°C. Estas condiciones de operación son mantenidas para los demás precursores preparados por este método. Finalmente las soluciones son filtradas al vacío, y los precipitados, secados.

## II. 3. Preparación de los precursores usados en el método (DTI).

a) El equipo empleado en la elaboración del precursor del sulfuro de molibdeno (DTI) se muestra en la Fig. 2 y se describe a continuación.

1. Matraz de bola con entrada para gases.
2. Soporte.
3. Tanque de ácido sulfídrico  $H_2S$ .
4. Medidor de flujo.
5. Trampas para gases.

### II. 3. a Precursor del sulfuro de molibdeno (DTI).

La síntesis del tetratiomolibdato de amonio  $(NH_4)_2MoS_4$  se lleva a cabo como sigue: A una solución acuosa de heptamolibdato de amonio,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ , e hidróxido de amonio,  $NH_4OH$ , se le burbujea gradualmente una corriente gaseosa de ácido sulfídrico,  $H_2S$ , durante 30 min. Se observa la presencia de cristales bien formados de  $(NH_4)_2MoS_4$ . Finalmente la solución es filtrada y los cristales son secados. A fin de evitar su oxidación, estos cristales se guardan en recipientes sellados en una atmósfera de nitrógeno.

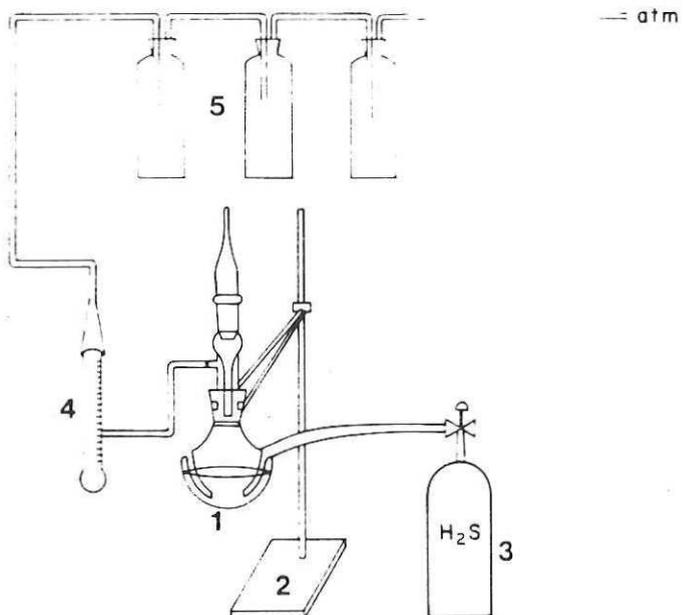


Fig. 2 Equipo empleado en la elaboración del precursor sulfuro de molibdeno usando el método (DTI).

## II. 3. b Precursores Mixtos (DTI).

En este método se hace uso del concepto de impregnación, el cual se practica habitualmente en la preparación de catalizadores soportados. El "soporte" es una tiosal y el agente impregnante es la sal catiónica  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . En este caso, se usa la tiosal previamente sintetizada  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ .

El "soporte" es soluble en agua, pero ligeramente soluble en acetona. Este hecho constituye una ventaja cuando se deposita el promotor, ya que éste sí es soluble en acetona. En la preparación de un precursor mixto, una solución de acetona, conteniendo Co o Ni como precursores, es agregada gota a gota a los cristales de la tiosal  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ , la cual está suspendida en el solvente. Esta solución es agitada a la temperatura de 313·K durante 5 hrs, agregando disolvente hasta completar el proceso de impregnación. De esta manera, se tiene un precursor mixto, en el cual el promotor tiende a depositarse sobre la superficie de la tiosal. En la Fig. 3 se muestra el equipo usado en la elaboración de estos precursores. Los constituyentes del mismo son:

1. Agitador magnético.
2. Barra de agitación.
3. Embudo de separación.
4. Soporte.
5. Matraz de bola.

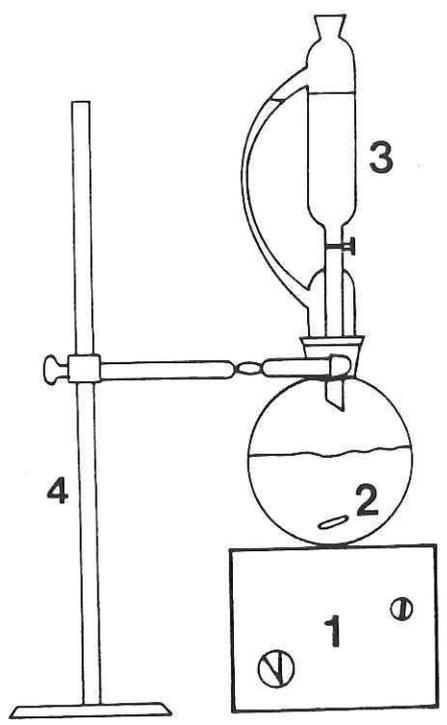


Fig. 3 Equipo empleado en la elaboración de los precursores preparados por el método (DTI).

#### II. 4. Descomposición de los precursores.

La sulfidación se lleva a cabo poniendo la muestra en una corriente gaseosa de  $H_2S/H_2$  al 20 % en volumen a  $400\cdot C$  durante 4 hrs. En la Fig. 4 se muestra un esquema del equipo involucrado en esta etapa, el cual está compuesto por:

1. Horno de calentamiento tubular.
2. Tubo de calentamiento.
3. Portamuestras.
4. Burbujómetro.
5. Tanque de ácido sulfídrico,  $H_2S$ .
6. Tanque de hidrógeno,  $H_2$ .
7. Trampas de sosa,  $NaOH$ .

Para evitar contacto con el oxígeno y la humedad del aire, las muestras se guardan en frascos sellados bajo una atmósfera de nitrógeno.

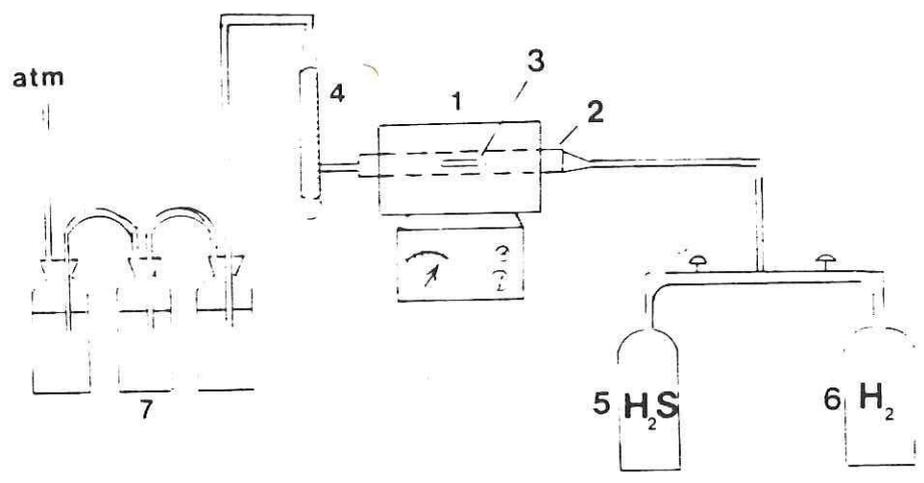


Fig. 4 Equipo usado en la sulfidación de los precursores preparados por los métodos (PHS) y (DTI).

## II. 5. Caracterización de la estructura.

Es conocido el hecho de que las propiedades de los materiales dependen de su estructura, así como de su composición química. A fin de entender la naturaleza y el comportamiento de estos materiales es necesario determinar la microestructura al nivel más alto de resolución.

Las técnicas de difracción de rayos X y de electrones nos permiten obtener información detallada al nivel más alto de resolución de estos aspectos; así, por ejemplo, con la técnica de difracción de rayos X es posible conocer el tamaño del cristal, identificar las fases cristalográficas presentes, etc.

En el apéndice 1 se presentan aspectos fundamentales de esta técnica.

La microscopía electrónica de transmisión es otra de las técnicas que han cobrado auge en la caracterización de muestras a escala atómica. La obtención de patrones de difracción, e imágenes de campo claro y oscuro, muestran la versatilidad de esta técnica.

En el apéndice 2 se resumen los aspectos relevantes de esta técnica.

### II. 5. a Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X se realizó con el método de "difracción de polvos". Se muele la muestra, se coloca en un portaobjetos, y se le hace incidir un haz monocromático de rayos X. La difracción de polvos nos permite tener en la muestra una colección de cristales con una amplia gama de orientaciones.

Las mediciones de rayos X se hicieron con un difractómetro Phillips equipado con un ánodo de molibdeno, con la excepción de la tiosal y del sulfuro de molibdeno preparado por (DTI), en donde fue usado un equipo Siemens con un ánodo de cobre.

## II. 5b Difracción de electrones.

Para las mediciones de difracción de electrones se usó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2000 EX. Se obtuvieron patrones de difracción de electrones, tanto de área selecta, como globales; así como también imágenes. Para tal efecto, la muestra es sometida a una preparación especial, y posteriormente es depositada sobre rejillas de cobre como se describe a continuación.

### a) Tratamiento de la rejilla.

Se usaron rejillas de cobre con un diámetro de 3 mm. En una campana de evaporación se evapora grafito, el cual cubre con una película delgada a las rejillas de cobre. Estas películas funcionan como soporte de la muestra.

### b) Tratamiento de la muestra.

Con el objeto de que el haz de electrones pueda atravesar adecuadamente la muestra es necesario que se encuentre finamente dividida y homogenizada, para lo cual se muele previamente en un mortero. Posteriormente, se coloca una pequeña cantidad de la muestra en un tubo de ensaye que contiene heptano. La solución obtenida se dispersa utilizando un vibrador de ultrasonido. Finalmente, usando un tubo capilar, se deposita una gota de esta solución sobre la rejilla tratada, y una vez que el solvente se

ha evaporado, la rejilla se introduce para su observación en el microscopio electrónico.

Todos los catalizadores utilizados en este trabajo son sin soporte.

## II. 6. Evaluación Química.

La caracterización química constituye una sección muy importante en el estudio de los catalizadores. Se determinan parámetros tales como velocidad de reacción y energías de activación. La variación de la velocidad de la reacción puede ser expresada en términos de la velocidad específica (moles  $s^{-1}g^{-1}$ ) y de la intrínseca (moles  $s^{-1}m^2$ ); esto es, considerando la área superficial del catalizador. En este caso particular se miden las velocidades específicas de la reacción de hidrosulfuración del tiofeno como función de la temperatura en el intervalo de 533·K a 593·K en etapas de 20·K. También se cuantifica el efecto del promotor para diversos valores de r.

La Fig. 5 muestra un esquema del sistema catalítico usado en la determinación de estas actividades, el cual está constituido por:

1. Tanque de hidrógeno.
2. Saturador de vidrio.
3. Reactor de lecho fijo.
4. Controlador de voltaje.
5. Lector de temperatura.
6. Rotámetro.
7. Válvula de paso (hidrógeno al sistema).

8. Válvula de paso (hidrógeno al saturador).
9. Válvula de paso (hidrógeno al reactor).
10. Horno.
11. Cromatógrafo de gases.
12. Graficador.

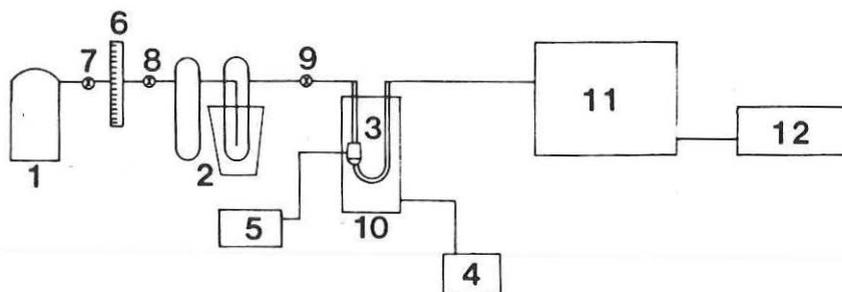


Fig. 5 Diagrama esquemático del equipo usado en las mediciones de la actividad catalítica.

A su vez, el cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-RIA) consta de los siguientes aditamentos:

1. Detector de ionización de flama.
2. Trampas purificadoras de gases.
3. Columna de acero inoxidable con una longitud de 3 m y diámetro de 3 mm. En esta columna se usa como fase sólida Chromosorb W, y como líquida, Carbowax 20 (polietilenglicol).

Los parámetros de operación en el cromatógrafo de gases son los siguientes:

1. Temperatura de la columna ..... 130°C
2. Temperatura de inyección a la columna ..... 150°C
3. Gasto volumétrico de gas transportador  $N_2$  ..... 60 ml/min.
4. Presión del nitrógeno ..... 6 Kg/cm<sup>2</sup>.
5. Presión del hidrógeno ..... 0.6 Kg/cm<sup>2</sup>.
6. Flujo del hidrógeno ..... 50 ml/min.
7. Flujo del aire ..... 500 ml/min.
8. Presión del aire ..... 0.2 Kg/cm<sup>2</sup>.

La hidrodeshidrosulfuración del tiofeno se usa como reacción modelo y se representa como sigue:



Esta reacción se llevó a cabo en un sistema convencional de flujo. En este sistema la presión del hidrógeno es de  $1.013 \times 10^5$  Pa (1 atm), y en el caso del tiofeno, de  $2.6 \times 10^3$  Pa.

Una vez que se tiene el cromatógrafo de gases con las

condiciones de operación adecuadas, se procede como sigue: Se agrega una determinada masa (150 mg de catalizador) al reactor. Posteriormente, se establece flujo continuo, que implica pasar una corriente de hidrógeno en el saturador (en donde se encuentra el tiofeno), la mezcla de estos constituyentes pasa a través del lecho catalítico del reactor en donde se efectúa el proceso de catálisis. Este fenómeno es estudiado cada 20·K en el intervalo de 533·K a 593·K.

Los productos de reacción se determinan en condiciones pseudo estacionarias, los cuales son monitoreados en forma secuencial hasta que no se encuentran diferencias apreciables en la composición (esta es obtenida como porcentaje de conversión % C).

### III. RESULTADOS

#### III. 1 Difracción de Rayos X.

En la Fig. 6 se presentan los patrones de difracción de rayos X para las muestras preparadas por (PHS) con los siguientes valores de  $r$  a) 0.0, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.5, e) 0.7 y f) 1.0. La curva (a) de la Fig. 6 muestra un difractograma de rayos X formado por bandas anchas. En éste, se pueden identificar las reflexiones (002), (101), (103) y (110) del sulfuro de molibdeno, que se asocian a la fase  $\text{MoS}_2\text{-2H}$  (Tarjeta 6-0097 en el catálogo de difracción de polvos). La muestra puede considerarse de baja cristalinidad o de estar constituida por cristales muy pequeños, debido a que los picos del difractograma son anchos.

Las curvas b) y c) muestran las mismas reflexiones, aunque de manera más atenuada, hasta en mezclas con un valor de  $r$  de 0.3, indicando la presencia de esta fase. Las curvas c), e) y f) corresponden a los valores de  $r$  de 0.3, 0.7 y 1.0, respectivamente, en las que se observa claramente la presencia de las reflexiones (440), (311), (333) y (844), que son características de la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (Tarjeta 19-364). Otras reflexiones de menor intensidad también pueden asociarse a esta fase.

Las reflexiones (102), (110), (101), (100) y (212) corresponden a la fase  $\text{CoS}_{1.035}$  (tarjeta de difracción 19-365). Estas se observan en las curvas b), c), d), y e), para valores de  $r$  de 0.2, 0.3, 0.5 y 0.7, respectivamente.

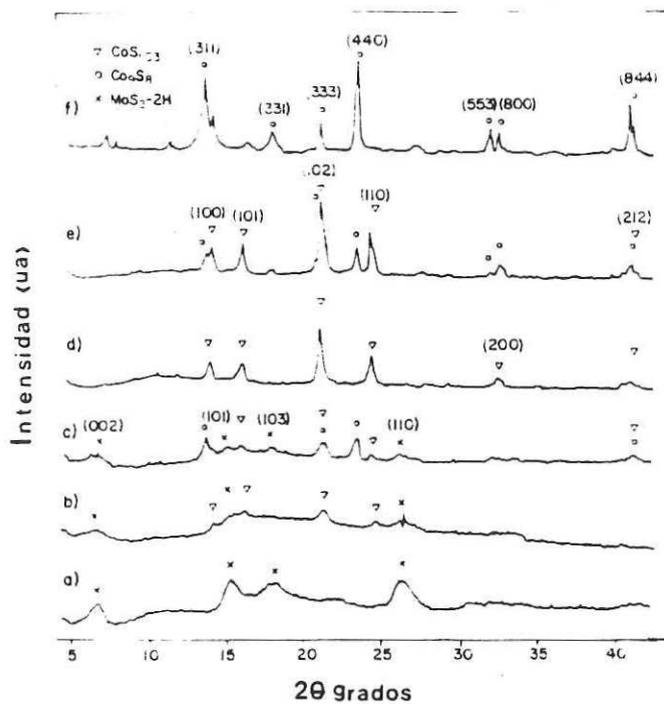


Fig. 6 Difractogramas de rayos X de catalizadores CoMo preparados por (PHS) para valores de  $r =$  (a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.5, (e) 0.7, y (f) 1.0

La Tabla I contiene un resumen de las reflexiones con sus fases correspondientes para los diversos catalizadores preparados por (PHS).

TABLA I. Reflexiones de rayos X con sus fases correspondientes de muestras preparadas por (PHS).

Curva	Co		Fase	Principales reflexiones observadas.
	r =	Co - Mo		
a	0		MoS <sub>2</sub> -2H	(002), (101), (103), (110)
b	0.2		MoS <sub>2</sub> -2H	(002), (101), (103), (110)
c	0.3		CoS <sub>1.035</sub>	(100), (101), (102), (110)
			MoS <sub>2</sub> -2H	(002), (101), (103), (110)
			Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	(311), (333), (440), (844)
d	0.5		CoS <sub>1.035</sub>	(100), (101), (102), (110), (202), (212)
			Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	(311), (333), (440), (553), (800), (844)
			CoS <sub>1.035</sub>	(100), (101), (102), (110), (202), (212)
f	1.0		Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	(311), (333), (440), (844)

En la Fig. 7 se presentan los difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados por el método (DTI). En esta figura se aprecian los difractogramas de muestras preparadas con las siguientes relaciones atómicas: a) 0.0, b) 0.3, c) 0.5, y d) 0.7. En la curva e) se muestra el espectro del precursor (tetratiomolibdato de amonio) en ésta, se observan las reflexiones (111), (200), (020) y la (011); todas ellas se asocian a la fase  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  (Tarjeta 33-68).

El difractograma mostrado en la sección a) presenta picos anchos. La reflexión (002) es notoria y otras como la (101), (103) y (110) son difusas. Las reflexiones anteriores sugieren la presencia de la fase  $\text{MoS}_2$ -2H pobremente cristalina.

Las curvas b), c) y d) presentan estas reflexiones hasta en muestras con un valor de r de 0.7. La intensidad de estas reflexiones disminuye a medida que el valor de r aumenta.

Las reflexiones (440), (311), (333), y (844) se aprecian en las curvas b), c) y d) para valores de r de 0.3, 0.5 y 0.7, respectivamente. Todas las reflexiones pueden ser asociadas a la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

La fase  $\text{CoS}_{1.035}$  es localizada cuando r fluctúa de 0.3 a 0.5. Las curvas b) y c) muestran las reflexiones (102), (110), (101) y la (100) de esta fase.

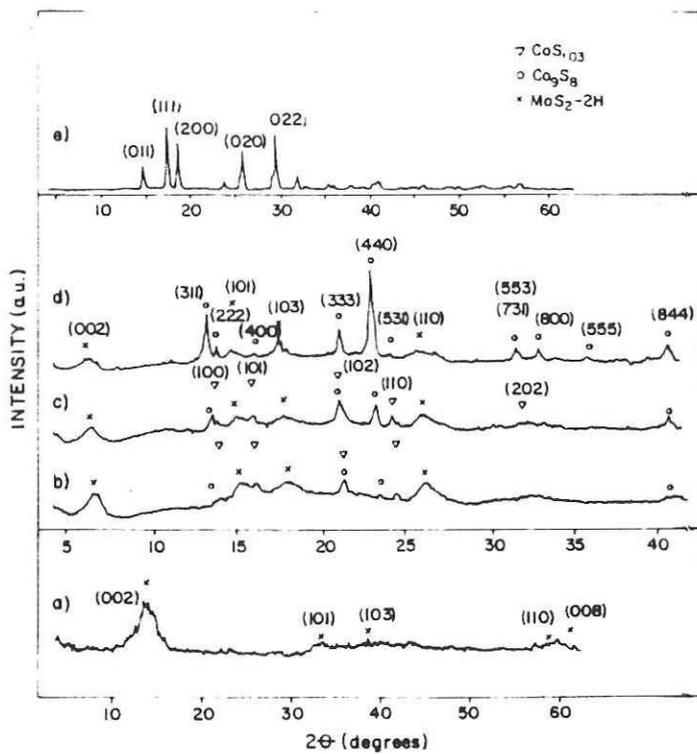


Fig. 7 Difractogramas de rayos X de catalizadores CoMo preparados por (DTI) para valores de  $r$  = (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 y del precursor (e).

En la Tabla II se resumen las reflexiones de rayos X con sus fases correspondientes para los diversos catalizadores preparados por (DTI).

TABLA II. Reflexiones de rayos X con sus fases correspondientes de muestras preparadas por (DTI).

Curva	Co		Fase	Principales reflexiones observadas.
	r =	Co + Mo		
a	0		MoS <sub>2</sub> -2H	(002), (101), (103), (110)
b	0.3		MoS <sub>2</sub> -2H	(002), (101), (103), (110)
			Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	(311), (333), (440), (844)
			CoS <sub>1.035</sub>	(100), (101), (102), (110),
c	0.5		MoS <sub>2</sub> -2H	(002), (101), (103), (110)
			Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	(311), (333), (440), (844)
			CoS <sub>1.035</sub>	(100), (101), (102), (110),
d	0.7		MoS <sub>2</sub> -2H	(002), (101), (103), (110)
			Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	(311), (333), (440), (844)
e			(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>	(011), (111), (200), (020), (022)

### III. 2 Difracción de electrones.

#### Difracción de área selecta.

En la Fig. 8 se muestran patrones de difracción de electrones de área selecta en catalizadores preparados por (FHS) obtenidos para valores de  $r$  de: (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5 (d) 0.7 y (e) 1.0.

La Fig. 8a corresponde al caso del sulfuro de molibdeno puro. Las reflexiones de las familias de planos implican la formación de la fase  $\text{MoS}_2\text{-2H}$  de acuerdo al catálogo de rayos X. Las reflexiones (002), (100), (103), (110) y (105) están bien definidas, y otras como la (200) y (203) se ven difusas. Las reflexiones más intensas del sulfuro de molibdeno se manifiestan claramente en muestras para valores de  $r$  entre 0.0 y 0.5, y tienden a desaparecer a medida que el valor de  $r$  se incrementa.

En las Figs. 8b y 8c aparecen, además de las reflexiones del sulfuro de molibdeno, reflexiones que provienen del sulfuro de cobalto, y que corresponden a la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Los anillos continuos provienen de la fase  $\text{MoS}_2\text{-2H}$ , y los de puntos, a la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Estas reflexiones aparecen más intensas y mejor definidas a medida que  $r$  aumenta, indicando una mayor abundancia de cristales de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  al aumentar  $r$ . Las reflexiones principales de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  que se observan en estas dos muestras son: (311), (400), (333) y (440), las cuales se hacen más definidas para  $r = 0.5$ .

En la Fig. 8d se muestra el patrón de difracción cuando  $r = 0.7$ , las reflexiones observadas corresponden a la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

En la Fig. 8e ( $r = 1.0$ ) las reflexiones del sulfuro de

cobalto se manifiestan a través de anillos formados por una gran colección de puntos, todos ellos pueden ser asociados a la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Las reflexiones más intensas son (220), (311), (420), (333), (440), (600), (442) y la (622).

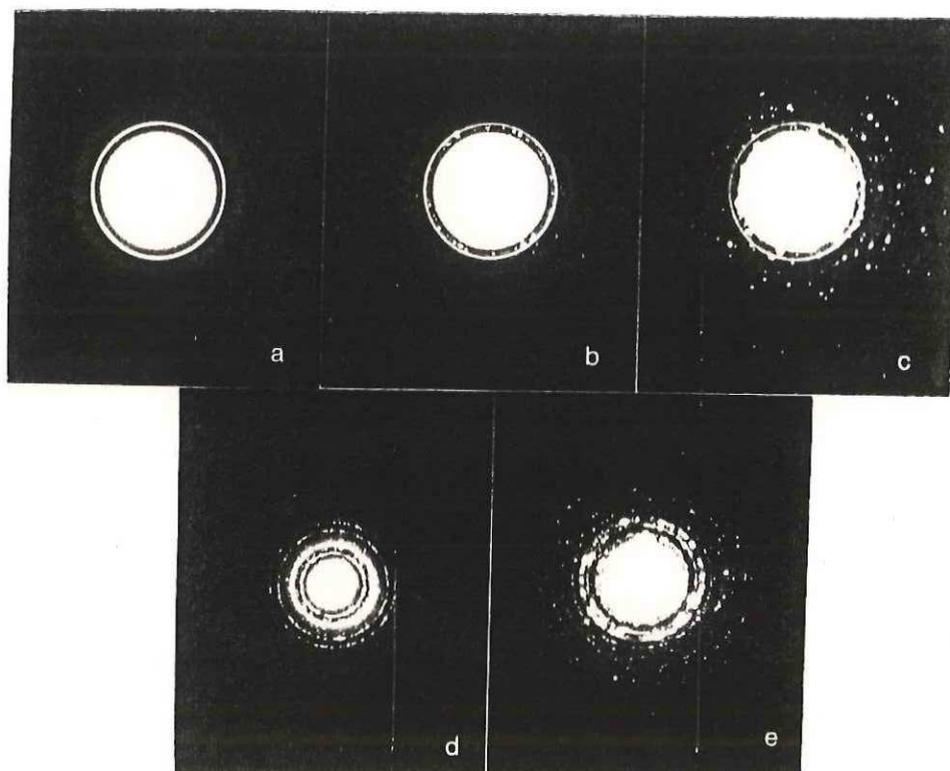


Fig. 8 Patrones de difracción de electrones usando área selecta, de las muestras preparadas por (PHS) para valores de  $r =$  (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 y (e) 1.0

En la Tabla III se resumen las reflexiones de electrones y sus fases correspondientes para todas las muestras preparadas por (PHS), obtenidas mediante área selecta.

TABLA III. - Reflexiones de electrones y sus fases correspondientes para las muestras preparadas por (PHS).

Curva	r =		Fase	Reflexiones principales
	Co	Co + Mo		
a	0		MoS <sub>2</sub> -2H	(002), (100), (103), (105), (110)
b	0.3		MoS <sub>2</sub> -2H Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	(101), (103), (008) (220), (400), (333), (531)
c	0.5		MoS <sub>2</sub> -2H Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	(101), (103), (008) (311), (400), (440), (800)
d	0.7		Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	(220), (400), (333), (600), (442)
e	1.0		Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	(220), (311), (420), (333), (440), (600), (622)

En la Fig. 9 se muestran patrones de difracción de electrones usando área selecta en catalizadores preparados por (DTI) para los siguientes valores de  $r$ : (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5 y (d) 0.7.

La Fig. 9a corresponde al caso del sulfuro de molibdeno puro. Las reflexiones (002), (101), (103) y (008) están definidas claramente, otras reflexiones son difusas.

Las Figs. 9b, 9c y 9d muestran la presencia de estas reflexiones aún en muestras con  $r$  de 0.7.

La fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  es identificada en las diversas muestras; las reflexiones de esta fase se manifiestan a través de puntos, estos tienden a formar anillos que se definen mejor en la medida de que  $r$  aumenta. Se identifican las reflexiones (311), (400), (333) y la (111) de esta fase.

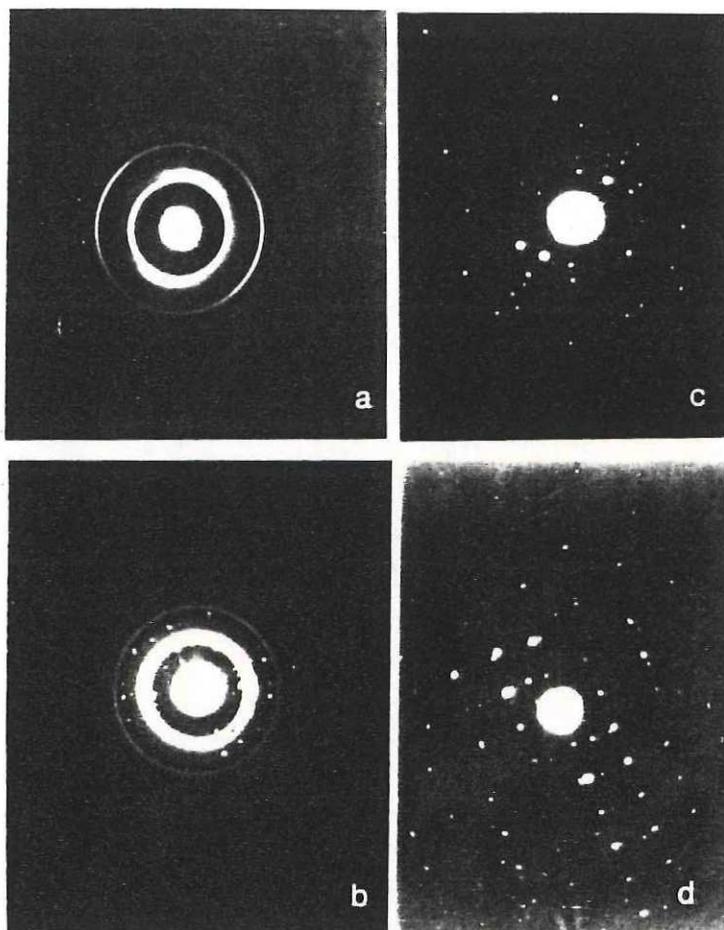


Fig. 9 Patrones de difracción de electrones de área selecta, de las muestras preparadas por (DTI) para valores de  $r =$  (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5 y (d) 0.7

En la Tabla IV se resumen las reflexiones de electrones y sus fases correspondientes para todas las muestras preparadas por (DTI), obtenidas mediante área selecta.

TABLA IV. - Reflexiones de electrones y sus fases correspondientes para las muestras preparadas por (DTI).

Curva	r = $\frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{Mo}}$		Fase	Reflexiones principales
a	0		MoS <sub>2</sub> -2H	(002), (101), (103), (008),
b	0.3		MoS <sub>2</sub> -2H	(101), (103), (008)
			Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	(111), (311), (333), (531), (444)
c	0.5		MoS <sub>2</sub> -2H	(002), (101), (103), (008)
			Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	(220), (311), (440)
d	0.7		MoS <sub>2</sub> -2H	(101), (103), (110)
			Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	(311), (440)
e	1.0		Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	(220), (311), (420), (333), (440), (600), (622)

### Difracción global de electrones.

En la Fig. 10 se muestran patrones de difracción de electrones en catalizadores preparados por (PHS). El diafragma usado permite hacer incidir el haz de electrones sobre una mayor cantidad de material, la área asociada a este difractograma es ( $\approx 2 \times 10^6 \text{ nm}^2$ ). Estos patrones de difracción corresponden a los siguientes valores de  $r$ : (a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.3 (d) 0.5, (e) 0.7, (f) 0.9 y (g) 1.0

La Fig. 10a corresponde al caso del sulfuro de molibdeno puro. Las reflexiones de las familias de planos implican la formación de la fase  $\text{MoS}_2\text{-2H}$ . Las reflexiones más intensas del sulfuro de molibdeno se manifiestan claramente en muestras con valores de  $r$  entre 0.0 y 0.5, y tienden a desaparecer a medida de que el valor de  $r$  se incrementa.

En las Figs. 10b, 10c, y 10d aparecen, además de las reflexiones del sulfuro de molibdeno, reflexiones que provienen del sulfuro de cobalto, y que corresponden a la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Los anillos continuos provienen de la fase  $\text{MoS}_2\text{-2H}$  y los de puntos, a la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Estas reflexiones aparecen más intensas y mejor definidas a medida de que  $r$  aumenta, indicando abundancia de cristales de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  al aumentar  $r$ . Las reflexiones del  $\text{Co}_9\text{S}_8$  se manifiestan claramente en estas muestras, sin embargo estas reflexiones predominan completamente a partir de muestras con valores de  $r = 0.7$  (Figs. 10e y 10f).

En la Fig. 10g ( $r = 1.0$ ) se presenta el patrón de difracción del sulfuro de cobalto.

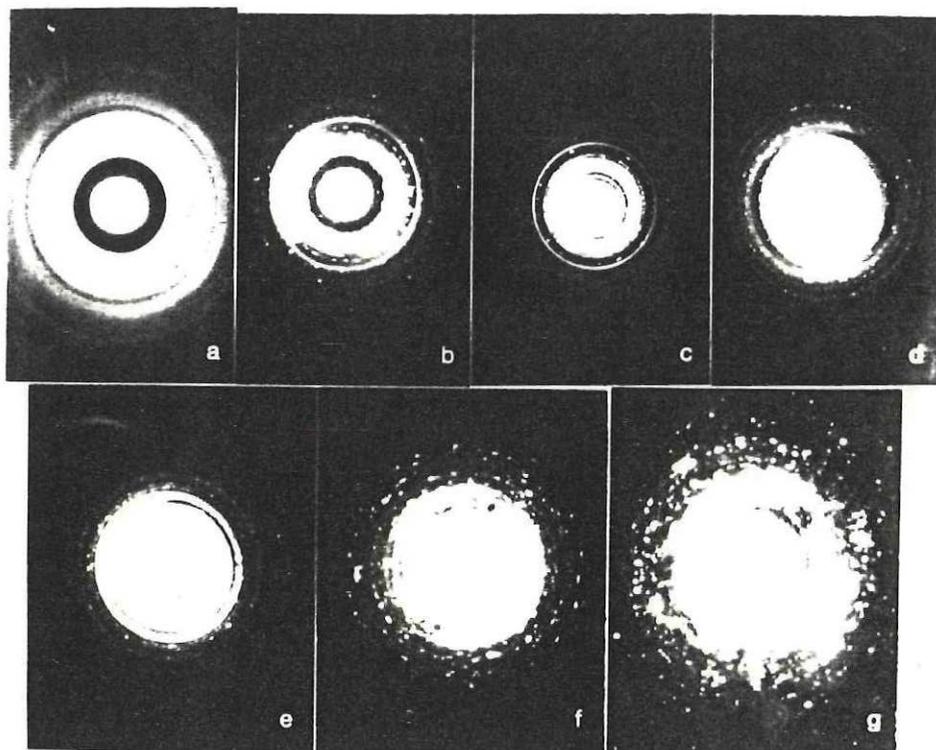


Fig. 10 Patrones globales de difracción de electrones en catalizadores preparados por (PHS) para los siguientes valores de  $r$ : (a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.5, (e) 0.7, (f) 0.9 y (g) 1.0

En la Fig. 11 se muestran patrones globales de difracción de electrones bajo las mismas condiciones descritas anteriormente en catalizadores preparados por (DTI) para los siguientes valores de  $r$ : (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 y (e) 0.7.

La Fig. 11a corresponde al caso del sulfuro de molibdeno puro ( $\text{MoS}_2\text{-2H}$ ).

Las Figs. 11b, 11c y 11d presentan estas reflexiones aún en muestras con  $r$  de 0.7. La Fig. 11e corresponde a una muestra con  $r = 0.7$ , y se observa únicamente la presencia de las reflexiones del sulfuro de cobalto.

La fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  es identificada en las diversas muestras (Figs. 11b, 11c, 11d y 11e), las reflexiones de esta fase se manifiestan a través de puntos que tienden a formar anillos continuos cada vez más definidos en la medida de que  $r$  aumenta; sin embargo, es interesante notar que estas reflexiones se manifiestan también a través de pocos puntos, que son muy intensos y de tamaño considerable.

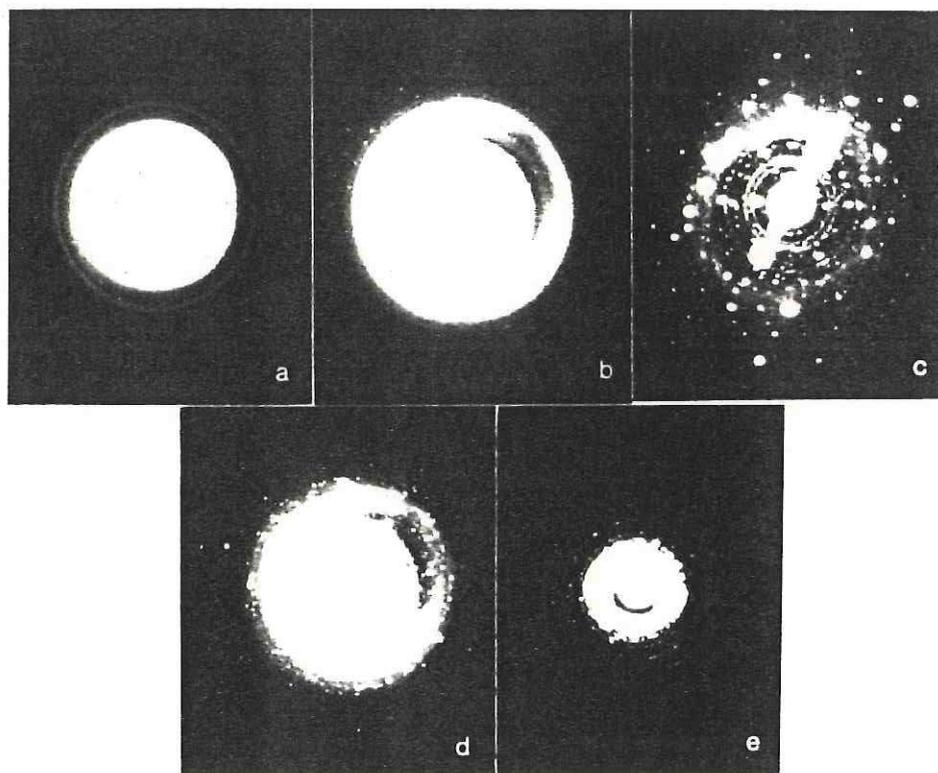


Fig. 11 Patrones globales de difracción de electrones en catalizadores preparados por (DTI) para los siguientes valores de  $r$ : (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 y (e) 0.7

En la Fig. 12 se muestran imágenes de alta resolución de catalizadores preparados por (PHS) para los siguientes valores de  $r$ : (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 y (e) 1.0

La Fig. 12a corresponde al caso del sulfuro de molibdeno puro ( $\text{MoS}_2\text{-2H}$ ). En esta imagen aparecen regiones cristalinas definidas por grupos de líneas paralelas que son generadas por difracciones de las capas atómicas. Se observan cristales formados por 10-25 capas en la dirección  $c$ , con distancia entre capas de aproximadamente 0.65 nm. Este espaciado es asociado a los planos (002); la longitud de las capas es variable y están en el intervalo de 20 a 60 nm. Las Figs. 12b, 12c, y 12d también muestran la presencia de esta fase. En estas imágenes, también se observa zonas amorfas.

La Fig. 12e muestra la imagen del sulfuro de cobalto. La distancia interplanar observada es de aproximadamente 0.56 nm y es asociada a los planos (111). El tamaño de estos cristales varía de 60 a 90 nm. Los planos (111) están formados por capas rectas y bien definidas, a diferencia del sulfuro de molibdeno.

La presencia de esta fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  es notoria en muestras con valores de  $r$  de 0.5 a 1.0

La Fig. 12c y 12d muestran la presencia de cristales de sulfuro de cobalto. Estos cristales, a diferencia de los del sulfuro de molibdeno, generalmente van aumentando de tamaño a medida de que la composición se incrementa. No obstante, en pocas ocasiones es posible observar la presencia de cristales de sulfuro de molibdeno de mayor tamaño que los del sulfuro de

cobalto. En la Fig. 12c se muestra un caso particular de un cristal de sulfuro de molibdeno (letra A), el cual es notoriamente más grande que los de sulfuro de cobalto. Es interesante hacer notar que el número de capas de sulfuro de molibdeno va disminuyendo en función del incremento de cobalto.

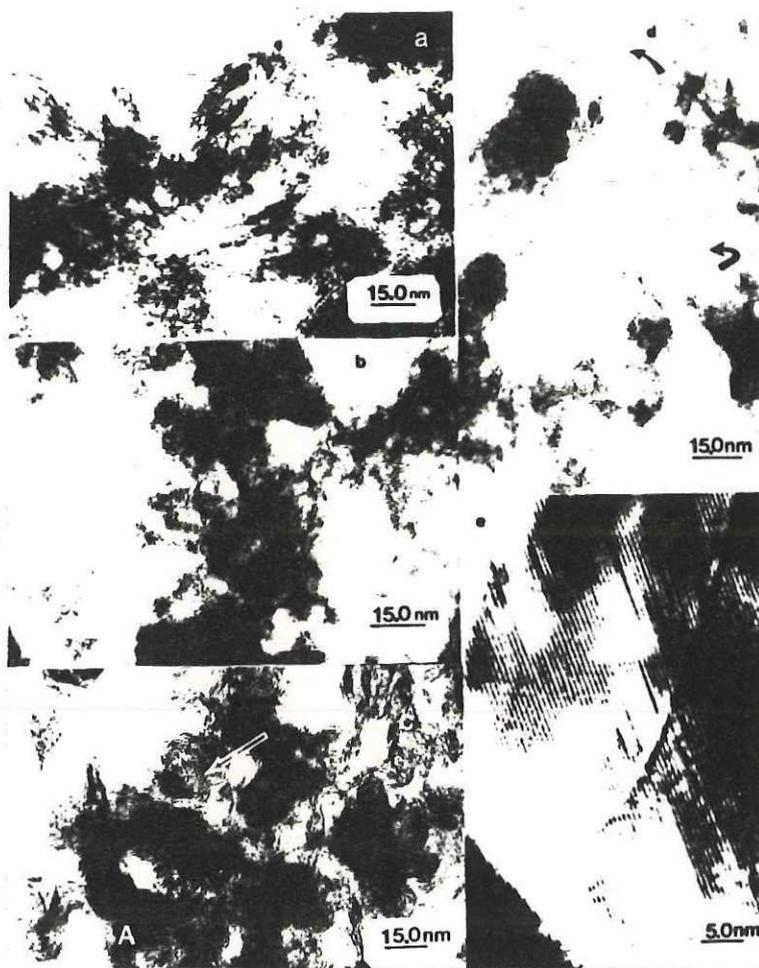


Fig. 12 Imágenes de alta resolución de catalizadores preparados por (PHS) para los siguientes valores de  $r$ : (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 y (e) 1.0

En la Fig. 13 se muestra la variación del número de capas del sulfuro de molibdeno en catalizadores preparados por (PHS) para los siguientes valores de  $r$ : (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 y (e) 0.9. La curva (b) muestra un mayor número de cristales formados por 5 y 6 capas atómicas. La curva (c), con una composición correspondiente al máximo en la actividad catalítica muestra también esta tendencia, existiendo un mayor número de cristales con 4 capas atómicas.

La curva (d) muestra un mayor número de cristales formados por 4 y 5 capas. En la curva (e) se muestra que los escasos cristales de sulfuro de molibdeno, formados están constituidos por aproximadamente 3 capas atómicas.

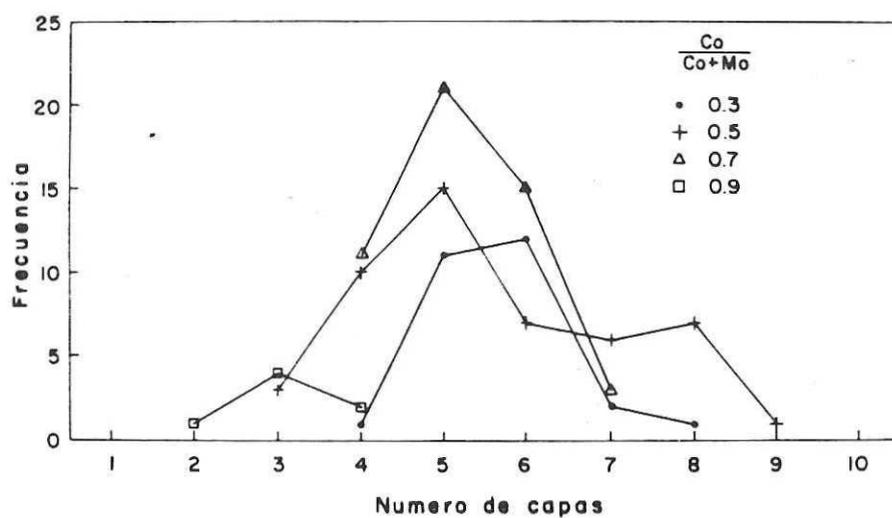


Fig. 13 Variación del número de capas en catalizadores preparados por (PHS) para los siguientes valores de  $r$ : (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 y (e) 0.9.

En la Fig. 14 se muestra la variación de la longitud de los cristales de los catalizadores preparados por (PHS) para los siguientes valores de  $r$ : (b) 0.3, (c) 0.5, y (d) 0.7. La curva (b) muestra un mayor número de cristales en el intervalo de 15.0-20.0 nm. En el punto de máxima actividad catalítica se observa que la mayoría de los cristales caen en el intervalo de 10 a 20 nm (curva (c)) 14c). Este comportamiento se asocia también a la muestra con  $r = 0.7$  (curva (d))

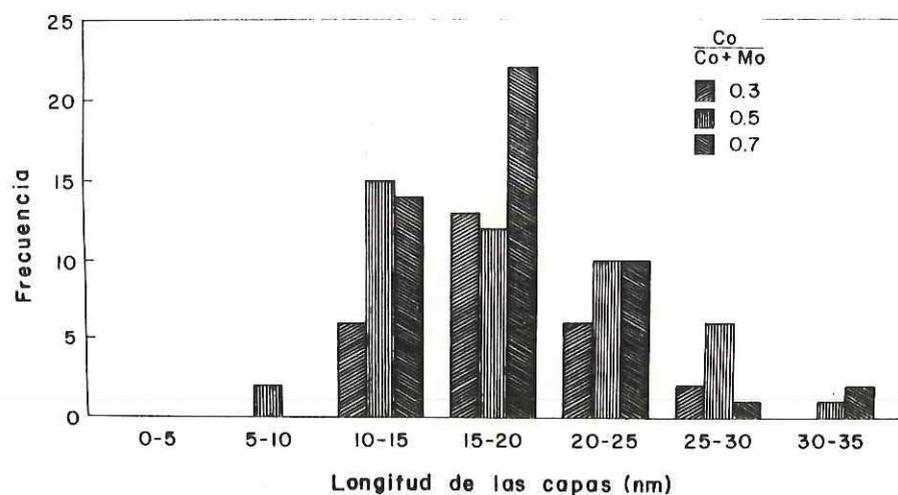


Fig. 14 Longitud de las capas en función de la composición en catalizadores preparados por (PHS).

En la Fig. 15 se muestran imágenes de alta resolución de catalizadores preparados por (DTI) para los siguientes valores de  $r$ : (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5 y (d) 0.7.

La curva (a) corresponde al caso del sulfuro de molibdeno puro ( $\text{MoS}_2\text{-2H}$ ). En esta imagen se observan cristales formados por 4-8 capas en la dirección  $c$ , la distancia entre estas capas es de aproximadamente 0.64 nm, correspondiente a los planos (002); hay variedad en la longitud de las capas de estos cristales encontrándose en la zona de 0-10 nm.

Las curvas (b), (c) y (d) también muestran la presencia de cristales de  $\text{MoS}_2\text{-2H}$  semejantes a los de la curva (a). Estas imágenes presentan al sulfuro de molibdeno formado por una gran colección de cristalitas orientados al azar. En estas imágenes no se observa la presencia de zonas amorfas.

El número de capas de los cristalitas de sulfuro de molibdeno mostrados en las curvas (b), (c) y (d) es variado (3-10 capas), sin embargo es notorio que existe un mayor número de cristales en el intervalo 4-7 capas atómicas.

Las curvas (c) y (d) muestran la presencia del sulfuro de cobalto; este se encuentra esporádicamente formando cristales bien definidos.

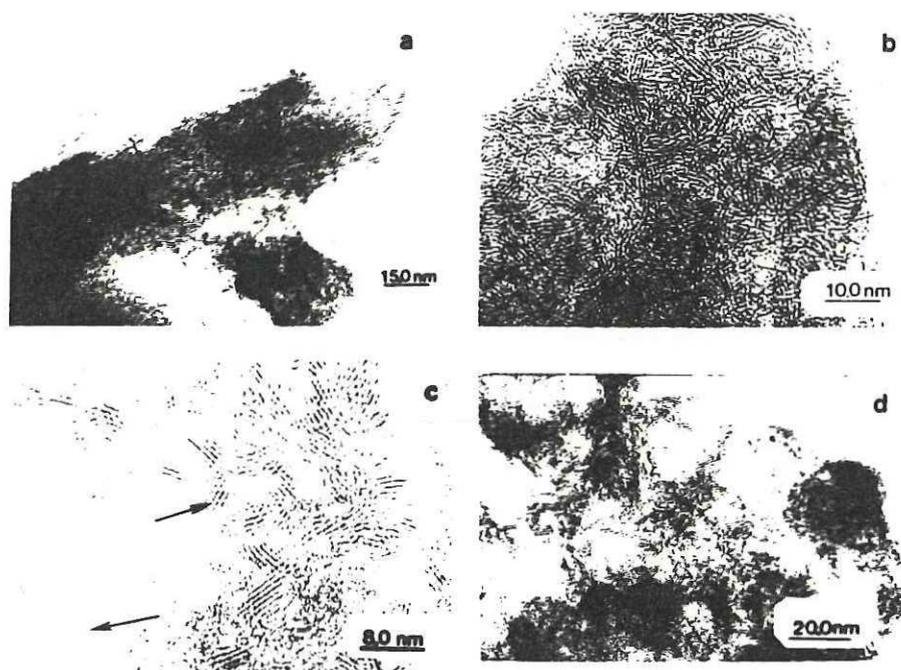


Fig. 15 Imágenes de alta resolución de catalizadores preparados por (DTI) para los siguientes valores de  $r$ : (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5 y (d) 0.7.

En la Fig. 16 se muestra la variación del número de capas en catalizadores preparados por (DTI) para los siguientes valores de  $r$ : (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5 y (d) 0.7. La curva (a) muestra un mayor número de cristales constituidos por 4 y 5 capas. La curva (c), con una composición correspondiente al máximo en la actividad catalítica, muestra también esta tendencia, existiendo un mayor número de cristales formados por 5-6 capas.

Las Fig. 16d muestra un mayor número de cristales formados por 6 capas.

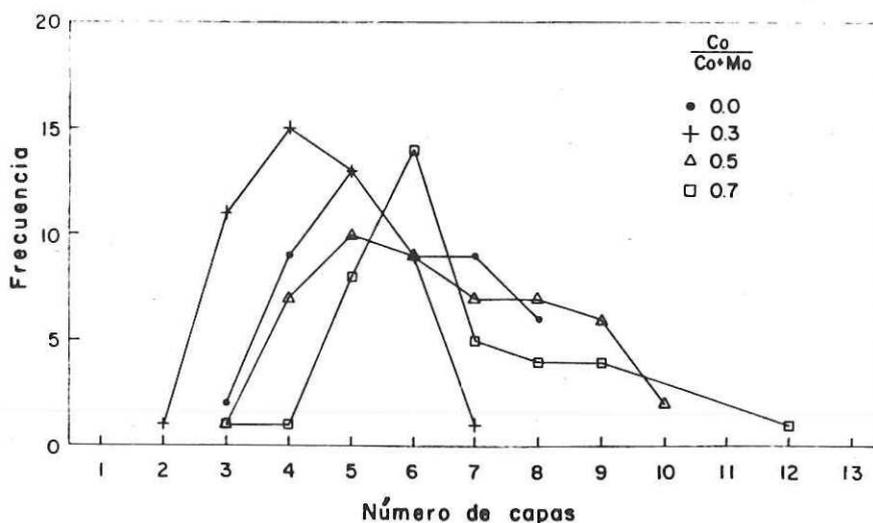


Fig. 16 Variación del número de capas en función de la composición en catalizadores preparados por (DTI)

En la Fig. 17 se muestra la variación de la longitud de los cristales correspondientes a los catalizadores preparados por (DTI) para los siguientes valores de  $r$ : (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.5 y (d) 0.7. La curva (a) muestra un mayor número de cristales en la región de 0 a 10 nm. La curva (b) también sigue este comportamiento.

La curva (c) correspondiente a la muestra de máxima actividad catalítica muestra que la longitud de sus capas varía en el intervalo de 5 a 15 nm, teniéndose en la región de 5 a 10 nm, la mayor cantidad de ellos. La muestra con una composición de 0.7 mostró que la mayoría de los cristales tienen longitudes en el intervalo de 5 a 15 nm (curva (d)).

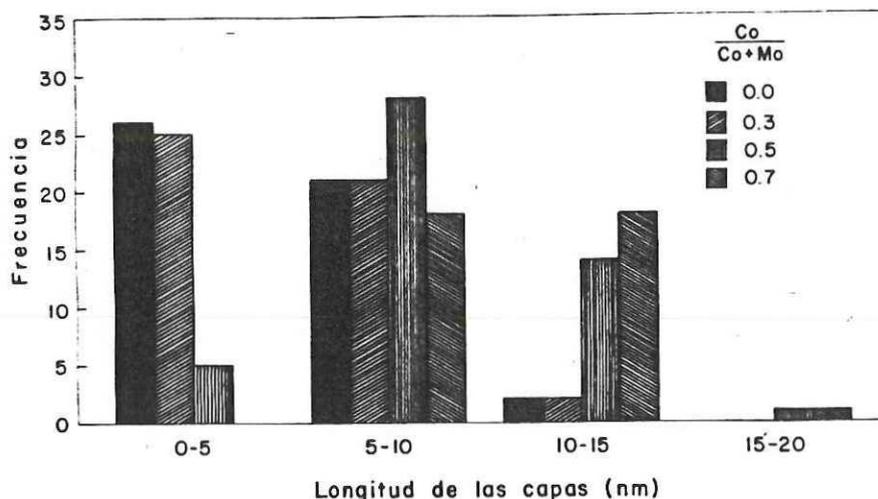


Fig. 17 Longitud de las capas en función de la composición en catalizadores preparados por (DTI).

En la Fig. 18 se compara en el punto de máxima actividad catalítica ( $r=0.5$ ), el número de cristales como función del número de capas en catalizadores preparados por (PHS) y (DTI). Se observa que en esta composición ambos métodos conducen a la formación de cristales con un número de capas semejante, aproximadamente 5 capas atómicas.

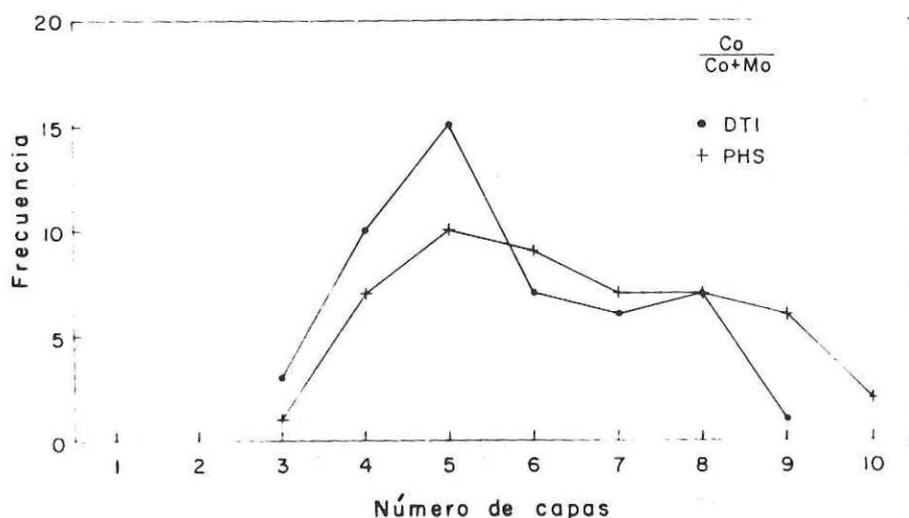


Fig. 18 Número de capas atómicas catalizadores preparados por (PHS) y (DTI) para  $r = 0.5$

La Fig. 19 presenta una comparación de la longitud de los cristales preparados por ambos métodos, en el punto de máxima actividad catalítica. En esta figura se observa que el método (PHS) conduce a formar cristales de mayor longitud que los preparados por (DTI).

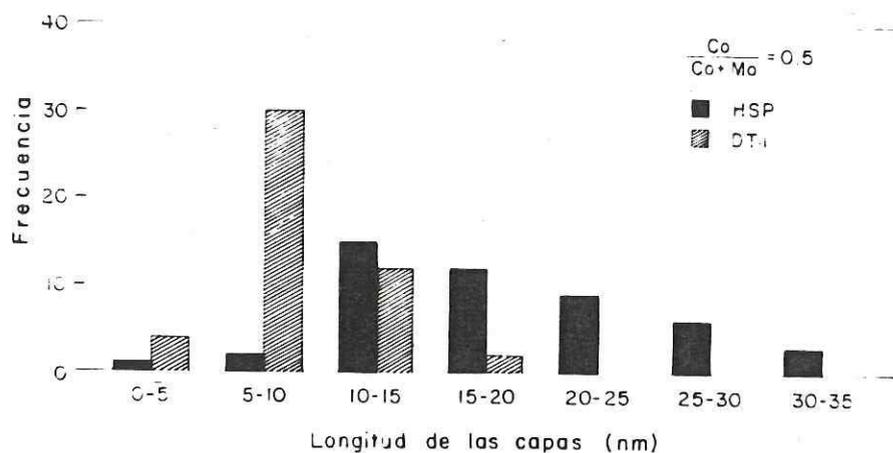


Fig. 19 Longitud de las capas de los catalizadores preparados por (PHS) y (DTI) para  $r = 0,5$

### III. 3 Actividad catalítica.

Los resultados de la caracterización química de estos catalizadores se llevó a cabo en términos de la velocidad específica, de la velocidad intrínseca y de la energía de activación.

La velocidad específica se calcula usando la siguiente ecuación:

$$A_S = Q \frac{T}{m} \quad (\text{mol/g seg})$$

Esta ecuación es válida para un microreactor que trabaja en forma diferencial (% de conversión < 10%). En ésta, los parámetros Q, T y m, representan el gasto molar (mol/sec), la conversión total (%) y la masa del catalizador (g) respectivamente.

Estas velocidades específicas se determinaron en el intervalo de temperaturas de 533·K a 593·K, en etapas de 20 ·K.

Una vez obtenidas estas velocidades, se procedió a la evaluación de la energía de activación, la cual se obtiene de la ecuación de Arrhenius.

$$\ln k_S = \frac{- E}{RT^2} + \ln A.$$

En donde E,  $k_S$ , A, R y T representan la energía de activación, la constante de velocidad específica, el factor de frecuencia, la constante de los gases y la temperatura K, respectivamente.

En la Tabla V se muestran los valores de la velocidad específica y de la energía de activación de las diversas muestras preparadas por (PHS) y (DTI). Estos valores fueron usados en la Fig. 20a, en donde se presentan las velocidades específicas de estos catalizadores a la temperatura de 573·K.

Tabla V. - Velocidad específica y energía de activación aparente de la hidrodesulfuración del tiofeno en catalizadores preparados por (PHS) y (DTI).

Método	Co		$A_s \times 10^7$ mol/g sec	$E_a$ Kcal/mol
	r =	Co + Mo		
PHS		0.0	3.4	18.0
		0.1	5.0	20.5
		0.2	5.7	19.0
		0.25	7.4	20.5
		0.3	10.6	23.0
		0.5	12.0	23.0
		0.7	8.3	20.0
		0.9	4.7	19.2
		1.0	0.8	13.0
DTI		0.0	2.6	11.0
		0.3	2.9	12.0
		0.5	5.5	12.6
		0.7	3.9	12.0

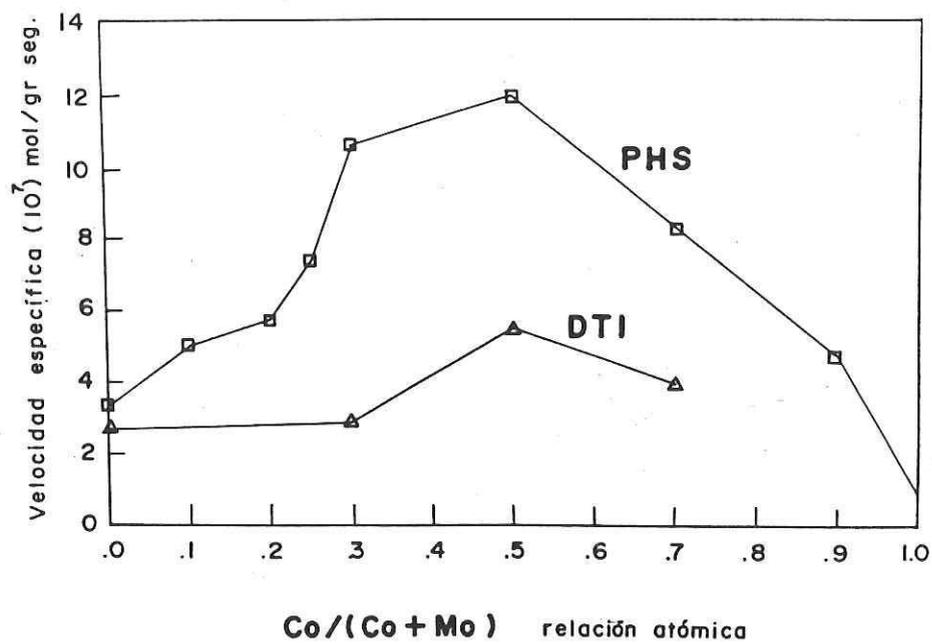


Fig. 20 Actividad catalítica para diversos valores de  $r$  en muestras preparadas por (PHS) y (DTI) a la temperatura de 573 K.

En la Fig. 20a se puede observar que el máximo en la velocidad específica corresponde a catalizadores con una composición de  $r$  de 0.3 a 0.5. En el caso de los preparados por (DTI), este máximo se encuentra alrededor de 0.5.

La Tabla V también muestra que las energías de activación son mayores en el caso de los catalizadores promovidos.

En la Tabla VI se muestran valores correspondientes al área de estos catalizadores, así como sus respectivas velocidades intrínsecas.

Tabla VI. - Superficie del catalizador y velocidad intrínseca en la hidrodeshulfuración del tiofeno en catalizadores preparados por (PHS) y (DTI).

Método	Co		S m <sup>2</sup> /g	A <sub>i</sub> X10 <sup>8</sup> mol/m <sup>2</sup> seg
	r =	Co + Mo		
PHS		0.0	----	----
		0.1	24.3	2.0
		0.2	----	----
		0.25	----	----
		0.3	38.5	2.7
		0.5	28.9	4.1
		0.7	34.1	2.4
		0.9	33.8	1.4
		1.0	----	13.0
DTI		0.0	8.9	3.0
		0.3	11.2	2.5
		0.5	9.5	5.8
		0.7	23.8	1.6

La Fig. 21 muestra la dependencia de la energía de activación aparente en función de la temperatura para ambos métodos. Las curvas (a) y (b) corresponden a los catalizadores preparados por (PHS) y (DTI), respectivamente. Las figuras anteriores nos permiten señalar que las energías de activación de los catalizadores preparados por (PHS) son mayores en relación a los sintetizados por (DTI). En el punto de máxima actividad catalítica ( $r = 0.5$ ), los métodos (PHS) y (DTI) tienen energías de activación de 23 y de 12.6 Kcal/mol, respectivamente. Las energías encontradas nos permiten reportar una desviación estándar de 3 y 0.7 Kcal/mol para las muestras preparadas por (PHS) y (DTI), respectivamente.

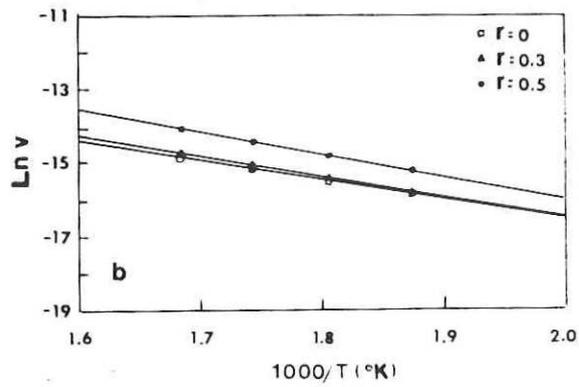
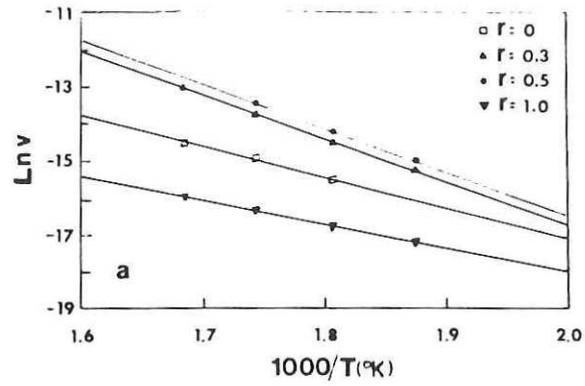


Fig. 21 Curvas de Arrhenius en catalizadores preparados por (a) (PHS) y (b) (DTI).

#### IV. DISCUSION

##### Difracción de Rayos X (PHS)

En la Fig. 6 se observa la presencia de las reflexiones de la fase  $\text{MoS}_2\text{-2H}$  en muestras hasta con un valor de  $r = 0.3$ ; estas reflexiones desaparecen para valores mayores de  $r$ . Las reflexiones de estos planos forman un difractograma constituido por bandas anchas. Esta situación sugiere la presencia de una fase formada por cristales pequeños, o también por zonas amorfas, esta situación podrá ser escudriñada mediante las imágenes de difracción de electrones. No obstante los resultados tienen la misma tendencia que los encontrados por Candia et al. (1981) en muestras similares.

Los difractogramas de rayos X también presentan las reflexiones de los planos de la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  en las muestras con distintos valores de  $r$  (0.3, 0.7 y 1.0) con la excepción de  $r = 0.5$ . Esta evidencia experimental indica la presencia de la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  para muestras con un alto contenido de Co ( $r > 0.3$ ); la cual se encuentra segregada del  $\text{MoS}_2\text{-2H}$ . Este aspecto concuerda con los estudios de Phillips y Fote (1976) quienes mencionaron la segregación del Co en catalizadores de  $\text{CoMoS}$ .

El Co segregado puede ser encontrado no solamente como fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ; así, por ejemplo, W. Eltzner et al. (1986) encontraron que en el método (PHS) el hecho de cambiar el pH de la solución conduce a la formación de diferentes especies, entre las cuales se tienen: heteropolianiones, tioaniones y agregados metálicos de azufre, independientemente de las fases estables que son los

sulfuros de Co y Mo.

Los difractogramas también presentan las reflexiones de la fase  $\text{CoS}_{1.035}$  para valores intermedios de  $r$ . Estos picos son muy intensos y se observan en la región de  $r$  de 0.2 a 0.7. Debido a que la fase  $\text{CoS}_{1.097}$  tiene reflexiones muy cercanas a la fase  $\text{CoS}_{1.035}$ , no fue posible discernirlas y no se descarta la contribución de ambas, sin embargo las intensidades relativas tienden a favorecer a la fase  $\text{CoS}_{1.035}$ . Esta fase ha sido detectada por otros grupos de investigación. El grupo de Hagenbach et al. (1971) detectaron esta fase en muestras cristalizadas con una composición de  $r > 0.2$  preparadas por el método de comaceración, el cual consiste en la codigestión de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en presencia de una solución de sulfuro de amonio; posteriormente la muestra es sulfidrada en una corriente de  $\text{H}_2\text{S}$  y Ar y finalmente se calienta a  $1000^\circ\text{C}$  durante 4 hrs en una atmósfera de Ar. También Topsøe et al. (1981) identificaron la presencia de la fase  $\text{CoS}_{1.035}$ , así como de otras fases. Este estudio se llevó a cabo en catalizadores con y sin soporte preparados por (PHS) usando la espectroscopía Mössbauer. Otro estudio en donde se muestra la presencia de diversas fases del sulfuro de cobalto es dado por Göbölös et al. (1986), quienes encontraron, por espectroscopía Mössbauer las siguientes fases:  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{CoS}_{1+x}$ , Co-Mo-S, y dos sin identificar. Estos estudios sugieren que la concentración relativa de estas fases depende del método usado en la preparación de estas muestras.

En esta tesis se observa que las distintas fases del sulfuro

de cobalto, no sólo pueden ser identificadas por la espectroscopía Mossbauer, sino que también es posible por difracción de rayos X, de tal forma que algunos parámetros de la reacción como son: el tiempo de reacción y el pH pueden ser motivo de un estudio más exhaustivo.

A diferencia del sulfuro de cobalto; el sulfuro de molibdeno conduce a la identificación de una fase,  $\text{MoS}_2\text{-2H}$ . En esta fase, la reflexión (002) es notable cuando  $r = 0$ . Chianelli et al. (1982) presentan un estudio cristalográfico del sulfuro de molibdeno en muestras obtenidas por la descomposición de una tiosal.

En la Tabla I (pag 27) se presenta un resumen de las reflexiones de rayos X de estos catalizadores preparados por (PHS).

#### Difracción de Rayos X (DTI)

En la Fig. 7 se observa la presencia de las reflexiones de la fase  $\text{MoS}_2\text{-2H}$  en muestras hasta con un valor de  $r = 0.7$ . A diferencia del método (PHS), éstas no desaparecen para valores mayores de  $r$ . Las reflexiones de estos planos conducen a un difractograma constituido por bandas anchas. Esta situación sugiere al igual que en el método (PHS) la presencia de una fase formada por cristales pequeños, en donde el número de planos que poseerá el cristalito es demasiado pequeño como para que produzcan máximos de difracción agudos y bien definidos. La posible presencia de zonas amorfas no es detectada mediante esta

técnica.

Los difractogramas de rayos X también presentan las reflexiones de los planos de la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  en las muestras con valores de  $r$  (0.3, 0.5 y 0.7). Esta evidencia experimental indica la presencia de la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  para muestras con un alto contenido de Co ( $r > 0.3$ ); la cual se encuentra segregada del  $\text{MoS}_2\text{-2H}$ . Este aspecto concuerda con los estudios realizados por otros autores en sistemas semejantes, como es el caso ya mencionado de Phillips y Fote (1976), quienes estudiaron la segregación del Co en catalizadores de  $\text{CoMoS}$ . Sin embargo la segregación del Co como fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  sugiere una dependencia con la concentración.

En esta tesis se encontró que el método (DTI) conduce a la segregación del cobalto. También se observa que el Co segregado puede ser encontrado no solamente como fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , sino también como fase  $\text{CoS}_{1.035}$ , y probablemente como fase  $\text{CoS}_{1.097}$ . Este tópico concuerda con los resultados encontrados en las muestras preparadas por (PHS).

El difractograma de la tiosal  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ , se presenta en la figura 7 (e); como puede observarse, las reflexiones muestran picos agudos, lo cual es característico de muestras con un tamaño de grano considerable.

Es interesante recalcar que sobre los cristales de la tiosal se deposita en la primera etapa de preparación el cobalto y posteriormente es sometida al proceso de sulfidación. El hecho de tener las reflexiones del  $\text{MoS}_2\text{-2H}$  presentes, independientemente de la composición, sugiere que sobre la

superficie de la tiosal se deposita sólo una fracción determinada de cobalto. En este contexto, el cobalto que no se deposita es segregado dando lugar a diferentes fases del mismo. Esta situación sugiere una forma diferente de contacto de los constituyentes por ambos métodos.

En la tabla II se presenta un resumen de las reflexiones de rayos X de estos catalizadores preparados por (DTI).

#### Difracción de Electrones (PHS).

En el patrón de difracción de electrones del sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2\text{-2H}$ ) que se muestra en la Fig. 8a, se observa que los anillos continuos que forman las reflexiones (002), (100), (103), (110) y (105) están bien definidos, mientras que otras como la (200) y (203), se ven difusas. Esta situación sugiere la presencia de una fase pobremente cristalina como ha sido mencionado anteriormente por Candia et al. (1981). Dichas reflexiones aparecen hasta relaciones atómicas de 0.5, y el hecho de que sean anillos continuos es propio de materiales con un tamaño de grano fino, esto es, de aproximadamente 5-10 nm [Azaroff y Berger (1959)]. Por otra parte, la ausencia de las reflexiones de los planos del  $\text{MoS}_2\text{-2H}$  para las muestras con  $r > 0.5$  puede deberse a una disminución en el tamaño de los cristales del sulfuro de molibdeno para valores de  $r$  grandes, o a la disminución de su número debido a su baja concentración.

Las reflexiones del sulfuro de cobalto empiezan a ser notorias a partir de la relación atómica  $r=0.3$ , y se manifiestan

mediante anillos formados por una gran colección de puntos, a diferencia de los anillos de las reflexiones de sulfuro de molibdeno, que son continuos. Esto sugiere un mayor tamaño de los cristales del sulfuro de cobalto en relación a los del sulfuro de molibdeno.

Las Figs. 8b, 8c y 8d ilustran claramente la segregación paulatina del cobalto como fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , ya que los anillos de esta fase están mejor definidos al aumentar la relación atómica  $r$ . Dicha fase es predominante cuando  $r$  es igual a 0.7, dado que al alcanzar dicha relación atómica, las únicas reflexiones que se observan corresponden a la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Este resultado concuerda con el trabajo realizado por Phillips y Fote (1976), quienes observaron, mediante rayos X, la segregación del  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . No obstante, otras fases como la  $\text{CoS}_{1.035}$  han sido detectadas por espectroscopía Mössbauer, aunque en un porcentaje minoritario en relación a la fase estable  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

En la tabla III se resumen las reflexiones de electrones encontradas por el método (PHS) con sus composiciones correspondientes.

#### Difracción de Electrones (DTI)

En el patrón de difracción de electrones del sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ -2H) que se muestra en la Fig. 9a, se observa que los anillos continuos que forman las reflexiones (002), (101), (103), y (008) están bien definidos, y otros se ven difusos. Esta situación como se mencionó anteriormente sugiere la presencia de

una fase pobremente cristalina cuyos cristales son muy pequeños. Es interesante notar que la evidencia experimental (pobremente cristalina) concuerda adecuadamente con el trabajo realizado por Chianelli et al. (1982). Las reflexiones del sulfuro de molibdeno están presentes hasta en muestras con relaciones atómicas de 0.7, y el hecho de que sean anillos continuos sugiere un tamaño de grano fino del sulfuro de molibdeno en estas muestras (5-10 nm)

Es interesante hacer notar que en este método de preparación, las reflexiones del sulfuro de molibdeno están presentes en todo el intervalo de composiciones, como puede observarse de las Figs. 9b, 9c y 9d. Este hecho muestra la influencia del método de preparación en la síntesis de las muestras, ya que este tópico sugiere que el sulfuro de molibdeno obtenido de la sulfidación de la tiosal conserva sus características, independientemente de la concentración.

Las reflexiones del sulfuro de cobalto empiezan a ser notorias a partir de la relación atómica de 0.3, y se manifiestan mediante escasos puntos, a diferencia de los anillos de las reflexiones de sulfuro de molibdeno, que son continuos. Esto sugiere un mayor tamaño de los cristales del sulfuro de cobalto en relación a los del sulfuro de molibdeno y un menor número de orientaciones en estos cristales de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

Los patrones de difracción mostrados en las Figs. 8 y 9 corresponden a tomas de área selecta. Estos patrones muestran que la tendencia es formar un menor número de cristales de mayor tamaño por el método (DTI).

En la tabla IV se resumen las reflexiones de electrones encontradas por el método (DTI) con sus respectivas composiciones.

Los patrones globales de difracción de electrones (PGDE) de las muestras preparadas por (PHS) corroboran la información obtenida de los patrones de difracción de área selecta (PDAS) en cuanto a las fases identificadas. Estos patrones de difracción presentan un mayor número de reflexiones en relación a los de área selecta. Esto es debido a que al existir una mayor área de estudio, el número de cristales con las más variadas orientaciones se incrementa con la consecuente aparición de más reflexiones.

La Fig. 10 muestra las reflexiones del sulfuro de molibdeno, formadas por anillos continuos, lo cual ratifica la presencia del sulfuro de molibdeno pobremente cristalino. En estos patrones de difracción se observa que las reflexiones de sulfuro de molibdeno tienden a desaparecer a medida de que  $r$  aumenta; por otra parte las reflexiones del sulfuro de cobalto aparecen progresivamente, de tal forma que son las predominantes a partir de muestras con  $r = 0.7$  (Figs. 10e y 10f). Las reflexiones de la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  conducen a anillos formados por una gran colección de puntos; esta característica es propia de una muestra policristalina (Fig. 10g).

Los (PGDE) de las muestras preparadas por (DTI) corroboran la información obtenida de (PDAS) en cuanto a las fases identificadas. Estos difractogramas presentan un mayor número de

reflexiones en relación a los de área selecta.

Las Figs. 11a, 11b, 11c, 11d y 11e muestran que las reflexiones del sulfuro de molibdeno están formadas por anillos continuos, lo cual ratifica las características del sulfuro de molibdeno. En estos patrones de difracción se observa que las reflexiones de sulfuro de molibdeno parecen no depender de la relación atómica  $r$ . No obstante la Fig. 11e, correspondiente a  $r = 0.7$ , no presenta estas reflexiones; este resultado sugiere que el método (DTI) genera regiones con diferente composición y cristalinidad.

Las reflexiones correspondientes al sulfuro de cobalto están presentes, lo que sugiere que la segregación de esta fase en estos catalizadores preparados por (DTI) parece conducir a la formación de cristales de mayor tamaño en comparación a los obtenidos por (PHS). Esto trae, en consecuencia, un menor número de orientaciones debido al menor número de ellos. Este hecho es potencialmente importante desde el punto de vista de la actividad catalítica, ya que esta evidencia experimental sugiere la necesidad de una mejor distribución de los cristallitos del sulfuro de cobalto, así como la existencia de un tamaño óptimo para una eficiente actividad catalítica.

#### Imágenes de alta resolución (PHS)

La Fig. 12 corresponde a los catalizadores preparados por (PHS). La Fig. 12a ( $r = 0,0$ ) muestra al sulfuro de molibdeno constituido por cristales con 10-25 capas atómicas. Candia et al. (1981) mostraron la presencia de cristales con un tamaño entre

2.1-3.6 nm en la dirección  $c$  (los cuales corresponden a 4-6 capas) en muestras semejantes. En estas imágenes se observa al sulfuro de molibdeno formando apilamientos de capas, las que se encuentran desdobladas. Esta estructura es semejante a la denominada "rag", del sulfuro de molibdeno pobremente cristalino [Chianelli et. al (1979)]. Este hecho no es sorprendente ya que el sulfuro de molibdeno tiene un sistema hexagonal, en donde forma una estructura trigonal prismática. Seis átomos de azufre (tres en la parte superior y los restantes en la inferior) están ligados a cada átomo de molibdeno. Cada cristal está ligado a otro por fuerzas débiles tipo Van Der Waals, formando uniones frágiles y permitiendo que las capas del sulfuro de molibdeno se desplacen. Esto genera defectos cristalinos y tamaños de cristales pequeños.

La distancia interplanar (002) de las capas del sulfuro de molibdeno es de aproximadamente 0.63 nm. Las Figs. 12b, 12c y 12d muestran también la presencia de cristales de sulfuro de molibdeno con este espaciado y se observa que las capas están notoriamente desordenadas. El número de capas de estos cristales decrece a medida de que el valor de  $r$  aumenta, lo cual es notable a partir de  $r = 0.9$ . Este aspecto sugiere que en este intervalo de concentraciones los cristales de sulfuro de molibdeno son escasos y de pocas capas atómicas debido a su baja concentración (ver Fig. 13).

La Fig. 12e presenta una imagen del sulfuro de cobalto. Esta muestra presenta distancias interplanares de aproximadamente 0.57

nm, las que se asocian a los planos (111) de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Estos planos están bien definidos, a diferencia de los (002) del sulfuro de molibdeno, lo que constituye una característica del sulfuro de cobalto. Los cristales son de mayor tamaño en relación a los del sulfuro de molibdeno. Estos cristales corresponden a la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

La Fig. 12c y 12d muestran claramente la presencia de cristales de ambos constituyentes ( $\text{MoS}_2$  y  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ). Este hecho pone de manifiesto la segregación del sulfuro de cobalto como fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , la cual es evidente a partir de la composición  $r = 0.5$ . Esta situación no fue detectada anteriormente (Delannay 1985). La segregación del Co conduce a la formación de cristales con diversas orientaciones. La presencia de esta fase segregada se manifiesta también en la muestra con  $r = 0.7$ , formando cristales de mayor tamaño.

Las imágenes 12a, 12b y 12c muestran que un aumento en la cantidad de cobalto en las muestras ( $r = 0.0$  a  $0.5$ ) conduce a un notorio aumento en el desorden de las capas del sulfuro de molibdeno. Este hecho concuerda con lo reportado en el trabajo de Sørensen et al. (1985).

Las imágenes de alta resolución muestran la existencia de zonas amorfas, además de los cristales de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

La Fig. 14 muestra la variación de la longitud de las capas como función de la composición para los catalizadores preparados por (PHS) para los valores de  $r =$  (b)  $0.3$ , (c)  $0.5$  y (d)  $0.7$ . Se observa que existe un mayor número de cristales en el intervalo

de 10 a 20 nm.

### Imágenes de alta resolución (DTI)

La Fig. 15 corresponde a los catalizadores preparados por (DTI).

La Fig. 15a muestra al sulfuro de molibdeno, el cual está constituido por cristales de aproximadamente 4-8 capas. La familia de planos (002) con un espaciado de 0.64 nm es detectada, y con una longitud que alcanza hasta 10 nm.

Las Figs. 15b, 15c y 15d, correspondientes a mezclas, muestran un sulfuro de molibdeno muy parecido al de composición  $r = 0.0$ . Esta situación implica una diferencia considerable en relación al método (PHS) y sugiere que el tipo de contacto de los constituyentes influye en la morfología de la muestra. En este caso, la estructura del sulfuro de molibdeno no se ve afectada por la composición y el número de capas de estos cristales no sufre cambios importantes (Fig. 16).

El sulfuro de cobalto segregado en estas muestras conduce a la formación de pocos cristales, en la mayoría de los casos, de mayor tamaño a los obtenidos por (PHS). (ver flechas en las Figs. 15c y 15d). La zona denotada por A corresponde a un cristal de sulfuro de molibdeno, el cual es notoriamente mayor que algunos cristales del sulfuro de cobalto; sin embargo, la estadística señala que este es un caso esporádico y que la tendencia es encontrar cristales bien definidos de sulfuro de cobalto a medida de que su concentración se incrementa.

La Fig. 17 muestra la variación de la longitud de los

cristales correspondientes a los catalizadores preparados por (DTI). De esta figura se observa que la mayoría de los cristales tienen longitud en el intervalo de 5 a 15 nm, teniéndose en la región de 5 a 10 nm, un mayor porcentaje de éstos. Por otro lado el método (PHS) muestra un mayor número de cristales en el intervalo de 15 a 20 nm (Fig. 14). Este hecho muestra que la síntesis de estos catalizadores es influida por el método de preparación.

En la Fig. 18 se compara el número de capas de las muestras con la máxima actividad catalítica de ambas series ( $r = 0.5$ ). Esta figura muestra que ambos métodos conducen a la formación de cristales, en los cuales el número de capas atómicas es semejante; por lo que este factor no parece ser el que determine la actividad catalítica.

La Fig. 19 permite apreciar la variación de la longitud de los cristales con relación al método de preparación, en el punto de máxima actividad catalítica, lo cual sugiere la posible importancia de la longitud de estos cristales en la actividad catalítica.

La influencia del método de preparación de los catalizadores en características tales como el número de capas atómicas y la longitud de los cristales ha sido sugerido anteriormente [Chianelli et al. (1982)], y corroborado por nuestras mediciones.

Las figuras de alta resolución de los métodos (PHS) y (DTI) nos permiten también observar características morfológicas de las muestras, así por ejemplo, en el método (PHS) se tienen zonas

amorfas, a diferencia del método (DTI), en donde la mezcla está constituida por un continuo de cristales.

Los resultados de carácter estructural encontrados en esta tesis nos permiten sugerir que los métodos (PHS) y (DTI), conducen a resultados diferentes en cuanto a la morfología. El aspecto más evidente de este hecho es la forma en que el cobalto se encuentra segregado, así como el tamaño de sus cristales. Los resultados experimentales de esta sección son potencialmente importantes en la simulación de modelos teóricos. En estos es importante establecer, una relación de el número y longitud de las capas del sulfuro de molibdeno con respecto a la intensidad de la difracción.

#### Actividad catalítica.

Diversos grupos de investigación han observado que el efecto sinérgico en la reacción de hidrosulfuración del sulfuro de molibdeno promovido por cobalto o níquel es independiente de la presencia del soporte [Grange (1980)]. Se ha encontrado que el máximo en la actividad catalítica está asociado a valores de  $r$  entre 0.3 y 0.5; independientemente de estar con o sin soporte [Topsøe et al. (1981)].

Por otra parte es común encontrar que el efecto sinérgico se manifiesta haciendo que la actividad específica de los catalizadores promovidos sea del orden de diez veces mayor en relación a los no promovidos [Chianelli (1988)]. No obstante no existe un consenso en relación a un valor absoluto, ya que es común encontrar los más variados aumentos sinérgicos; estos

fluctúan de 2 a 20 veces con relación a los no promovidos [Delmon et al. (1979), Candia et al. (1981), Candia et al. (1982) y Topsøe et al. (1984)]. Estas diferencias se deben básicamente a dos factores: a) en la caracterización química de este tipo de catalizadores con frecuencia se usan diferentes sustancias; tal es el caso del tiofeno y del benzotiofeno, usados en distintos laboratorios. Un segundo factor es: b) la preparación de los catalizadores es sensible a cambios en parámetros tales como la temperatura, composición, tiempo de reacción, etc. Estos parámetros posiblemente son diferentes en cada laboratorio.

En esta tesis se encontró que los catalizadores preparados por (PHS) presentan velocidades específicas mayores en relación a los preparados por (DTI). Las mediciones reflejan que el efecto sinérgico conduce a tener, en el punto de actividad máxima, un aumento de 4 y 2 veces con respecto al sulfuro de molibdeno en las muestras preparadas por (PHS) y (DTI), respectivamente (Fig. 16a). Esta situación corresponde a la región de baja actividad catalítica, la cual probablemente se deba al hecho de tener en el volumen del catalizador una pequeña fracción de la fase Co-Mo-S, la que es considerada como la fase responsable del incremento catalítico de estos catalizadores (Candia et al. 1982).

La Fig. 20a muestra las actividades específicas de estas muestras, se observa la curva típica denominada "volcán". Las muestras preparadas por (PHS) presentan valores de velocidad específica mayores en relación a las muestras preparadas por (DTI). Sin embargo, las áreas superficiales de las muestras

preparadas por (PHS) son mayores que las preparadas por (DTI) [Fuentes et al. (1988)]. Esta diferencia produce velocidades intrínsecas semejantes en ambos métodos (Tabla VI), teniendo el método (DTI) una ligera ventaja en el punto de máxima actividad catalítica.

Las velocidades intrínsecas obtenidas por Fuentes et al. (1988) son de 3 a 6 veces mayores con respecto a los preparados por (PHS). Una posible explicación a esta discrepancia es la siguiente: en esta tesis, la razón de actividades específicas (DTI)/(HSP) es de 0.45, a diferencia del valor de 0.74 reportado por Fuentes et al. (1988) en el punto de máxima actividad catalítica. Este aspecto contribuye a disminuir la velocidad intrínseca de un factor de 3-5 a otro de alrededor de 1.4.

La Tabla V y la Fig. 21, presentan las energías de activación de estas muestras para los dos métodos de preparación. Se observa que los catalizadores promovidos tienen energías de activación mayores independientemente del método de preparación. Las energías de activación y las velocidades específicas son mayores en los catalizadores preparados por (PHS). Sin embargo, debido a que los catalizadores preparados por (DTI) presentan áreas superficiales menores, la velocidad intrínseca es equiparable en ambos métodos.

Las energías de activación obtenidas por diversos grupos están dentro de una amplia banda de valores, de 4 a 26 Kcal/mol [Desikan et al. (1963), Pratt et al. (1980) and Gellman (1987)]. Estos valores concuerdan con los nuestros, ya que estos presentan

valores promedio de 20 y 12 Kcal/mol para las muestras preparadas por (PHS) y (DTI), respectivamente (Figs. 21a y 21b).

Los resultados de actividad catalítica (velocidad específica) muestran que el número de capas parece no ser determinante, no obstante los preparados por (PHS) presentan cristalitas con longitudes mayores que los preparados por (DTI). También es interesante mencionar que el método (PHS) conduce a una mejor distribución de cobalto como fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , este hecho conduce a un mayor contacto de dicha fase con la del sulfuro de molibdeno. Este aspecto sugiere una mejor distribución de la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  en todo el catalizador, con el posible aumento sinérgico.

## V. CONCLUSIONES

El estudio, realizado por difracción de rayos X y por microscopía electrónica, muestra claramente la influencia del método de preparación en la síntesis de estos catalizadores.

Las muestras preparadas por el método (PHS) señalan la presencia de la fase  $\text{MoS}_2\text{-2H}$  hasta valores de  $r$  de 0.3. Por otro lado, las preparadas por (DTI) muestran la presencia de esta fase independientemente de la relación atómica.

En ambos métodos se observa la segregación del cobalto. Esta segregación conduce a las fases:  $\text{Co}_9\text{S}_8$  y  $\text{CoS}_{1.035}$ . En esta tesis se encontró que es posible detectar a la fase  $\text{CoS}_{1.035}$  mediante difracción de rayos X.

Los patrones de difracción de electrones correspondientes al método (PHS) sugieren la presencia de una fase pobremente cristalina en el caso del sulfuro de molibdeno.

Las reflexiones del sulfuro de molibdeno aparecen en muestras con  $r$  hasta de 0.5. Las reflexiones del sulfuro de cobalto son notorias a partir de la relación atómica  $r = 0.3$ . Se manifiestan por una gran colección de puntos, a diferencia de los anillos de las reflexiones de sulfuro de molibdeno, que son continuos. Este hecho sugiere un mayor tamaño de los cristales del sulfuro de cobalto en relación a los del sulfuro de molibdeno.

Los patrones de difracción de electrones de las muestras preparadas por (DTI) exhiben la presencia de la fase  $\text{MoS}_2\text{-2H}$  independientemente de la relación atómica. La fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  es segregada formando cristales de mayor tamaño en comparación a los

obtenidos por (PHS).

Este hecho corrobora la segregación del cobalto como fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , aunque este estudio revela que el tamaño de los cristales es diferente.

Las imágenes de alta resolución muestran la presencia de los planos (002) correspondientes al sulfuro de molibdeno en ambos métodos.

Las imágenes de alta resolución de las muestras preparadas por el método (PHS) presentan zonas amorfas.

Las imágenes de las muestras preparadas por (DTI) muestran también la presencia de los planos (002) del  $\text{MoS}_2\text{-2H}$ . Sin embargo, estas no presentan zonas amorfas en el sulfuro de molibdeno, formando un continuo de cristales en el sulfuro de molibdeno. Cabe señalar que la microscopía de alta resolución es crucial en este punto, ya que permite determinar el estado de la estructura de sulfuro de molibdeno y del sulfuro de cobalto. Este hecho podrá ser usado en un futuro como punto de comparación con los resultados de un modelo teórico.

Las mediciones de actividad catalítica permitieron determinar la velocidad específica de estas muestras. La curva "volcán" está bien definida en el caso del método (PHS) y en menor grado en el caso del método (DTI). Este hecho sugiere un mejor contacto en el primer método. No obstante, es interesante resaltar que el método (DTI) presenta la oportunidad de dosificar superficialmente la cantidad de cobalto adicionada a la tiosal.

En relación a la energía de activación, esta es mayor en los

catalizadores preparados por (PHS). Este hecho permite suponer una mayor velocidad de reacción en las muestras preparadas por (PHS) cuando se considera la misma composición.

## LITERATURA CITADA

Azaroff, L. y Berger J. 1959. The Powder Method in X-ray Crystallography, Ed. Mc Graw-Hill Book Company.

Bachelier, J., Duchet, J. C., y Cornet, D., 1984. J. Catal. 87:283.

Candia R., B. S. Clausen y H. Topsøe 1981. On the Role of Promoter Atoms in Unsupported Hydrodesulfurization Catalysts: Influence of Preparation Methods, Bull. Soc. Chim. Belg. 90-12:1225-1232.

Candia, R., Clausen, B. S., y H. Topsøe 1982. The Origin of Catalytic Synergy in Unsupported Co-Mo HDS, J. of Catal. 77:564-566.

Chianelli, R., 1979. Molybdenum Disulfide in the poorly Crystalline "Rag" Structure, Science 203:1105-1107

Chianelli, R. R. 1982. Amorphous and Poorly Crystalline Transition Metal Chalcogenides, International Reviews in Physical Chemistry 2:127-165.

Chianelli, R. R., Pecoraro T. A., Halbert T. A., Pan W. H y Stiefel E. I 1984 Transition Metal Sulfide Catalysis: Relation of

the Synergic Systems to the Periodic Trends in Hydrodesulfurization, J. of Catal. 86:226-230

Chianelli, R. R., 1984. Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts, Catal. Rev. Sci. Eng. 26(3&4):3661-3693

Chianelli, R. R., Ruppert, A. F., Behal, S. K., Kear, B. H., y Wold, A. 1985. The Reactivity of MoS<sub>2</sub> Single Crystal Edge Planes, J. of Catal. 92,56-63.

Chianelli, R. R., y Daage M. 1988. Structure/Function Relations in Transition Metal Sulfide Catalysts, Proc. Fall AIChE meeting, Washington, DC.

Delannay, F.. High Resolution Electron Microscopy of Hydrodesulfurization Catalysts: A Review (1985) Appl. Catal. 16:135-152.

Delmon, B.. 1979. Recent Approaches to the Anatomy and Physiology of Cobalt Molybdenum Hydrodesulfurization Catalysts. Proceedings of the Climax Third International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum (H. F. Barry and P. C. H. Mitchell-eds). Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, Michigan, Pages 1-8.

Desikan, P., y Amberg, C. H. 1963. Catalytic Hydrodesulfurization

of Thiophene, Can. J. Chem. 41:1956-1971.

Eltzner, W., Breysse, M., Lacroix, M., y Vrinat, M. 1986.

Inorganic Chemistry Approach to the Preparation of Sulfided "Mixed-Phase" Hydrotreating Catalysts Using Thiometalates as Precursors, Polyhedron Vol. 5, No. 1/2 203-210.

Farragher, A. L., y Cosse, P. en "Proceedings, 5th International Congress on Catalysis", Palm Beach, 1972 (J. W. Hightower, Ed.), p. 1301. North-Holland, Amsterdam, 1973.

Fuentes, S., Diaz, G., Pedroza, F., Rojas, H., y Rosas, N. 1988.  
The Influence of a New Preparation Method on the Catalytic Properties of CoMo and NiMo Sulfides, J. of Catal. 113:535-539.

Grange, P. 1980. Catalytic Hydrodesulfurization, Catal. Rev. Sci. Eng. 21(1), 135-181.

Gellman, A. J., Neiman, D., y Somorjai, G. A. 1987. Catalytic Hydrodesulfurization over the Mo (100) Single Crystal Surface J. of Catal. 107:92-102.

Göbölös, S., Wu, Q., Ladriere, J., Delannay, F., y Delmon B. 1984. Influence of Reduction/Sulfidation Treatments on The Physico-Chemical and Catalytic Properties of Unsupported Cobalt-Molybdenum/Hydrodesulfurization Catalysts Second Workshop

Meeting on Hydrotreating Catalysts, Bull. Soc. Chim. Belg. 93:687-696.

Hagenbach, G., Courty, Ph. y Delmon, B. 1973. Physicochemical Investigations and Catalytic Activity Measurements on Crystallized Molybdenum Sulfide-Cobalt Sulfide Mixed Catalysts J. of Catal. 31:264-273.

Hilli-al, A. A., y Evans, B. L. 1972. The Preparation and Properties of Transition Metal Dichalcogenide Single Crystal, J. of Crystal Growth 15:93-101.

Kasztelan, S., 1984. The Importance of Active Site Structure On The Appearance of Periodic Trends of Catalytic Properties. Catalysis Letters 2:165-172.

Pecoraro, T. A., y Chianelli, R. R. 1981. Hydrodesulfurization Catalysis by Metal Sulfides, J. of Catal. 67:430-445.

Phillips, R. W. y Fote, A. A. 1976. A New Class of Models to Explain the Role of Promoters in Hydrodesulfurization Catalysts, J. of Catal. 41:168-172.

Pirrotte, D., Zabala, J. m., Grange, P., y B. Delmon. 1979. Bull. Soc. Chim. Belg. 90:1239.

Pratt, K. C., Sander, J. V., y Tamp, N. 1980. The Role of Nickel in the Activity of Unsupported Ni-Mo Hydrodesulfurization Catalysts. *J. of Catal.* 66:82-92.

Schuit, G. C. A., y Gates, B. C. *AIChE J.* 19, 417 (1973). Una versión adaptada de este artículo se encuentra en la revista "Chemistry of Catalytic Processes" Chap. 5. McGraw-Hill, New York, 1979.

Sorensen, O., Clausen, B. S., y Tøpsoe, H., 1985. *Appl. Catal.* 13-363.

Tøpsoe, H., Clausen, B. S., Candia, R., Wivel, C., y Morup, S. 1981. In Situ Mössbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: Evidence for Nature of a Co-Mo Phase. *J. of Catal.* 68:433-452.

Tøpsoe, H., Tøpsoe, N-Y., Sorensen, O., Candia, R., Clausen, B. S., Kallesoe, S., Pedersen, E. y Nevald, R. 1984. *Solid State Chemistry In Catalysis.* American Chemical Society Chap. 14:235-246.

Voorhoeve, R. J. H., y Stuiver, J. C. M. 1971. The Mechanism of the Hydrogenation of Cyclohexene and Benzene on Nickel-Tungsten Sulfide Catalysts. *J. of Catal.* 23:243-252.

Wivel, C., Candia, R., Clausen, S., Morup, S., y Tøpsoe, H. 1981.

J. of Catal. 68:453-463.

## Apendice 1.

## DIFRACCION DE RAYOS X

Los rayos X son radiaciones en el espectro electromagnético cuyas longitudes de onda están en el intervalo de 0.05 a .25 nm. Los rayos X se producen en el blanco de un tubo de rayos X (como el mostrado en la Fig. 22), cuando un haz de electrones de alta energía, acelerados mediante una diferencia de potencial de miles de volts, se frenan al chocar con el blanco. Según la física clásica, la desaceleración de los electrones hasta alcanzar el punto de reposo en el material blanco resulta en la emisión de un espectro continuo de radiación electromagnética. Además del espectro continuo de rayos X, también son emitidas líneas de rayos X características del material blanco. La característica más notable de estas curvas es que para una energía determinada del electrón existe una longitud de onda bien definida  $\lambda_{\min}$ .

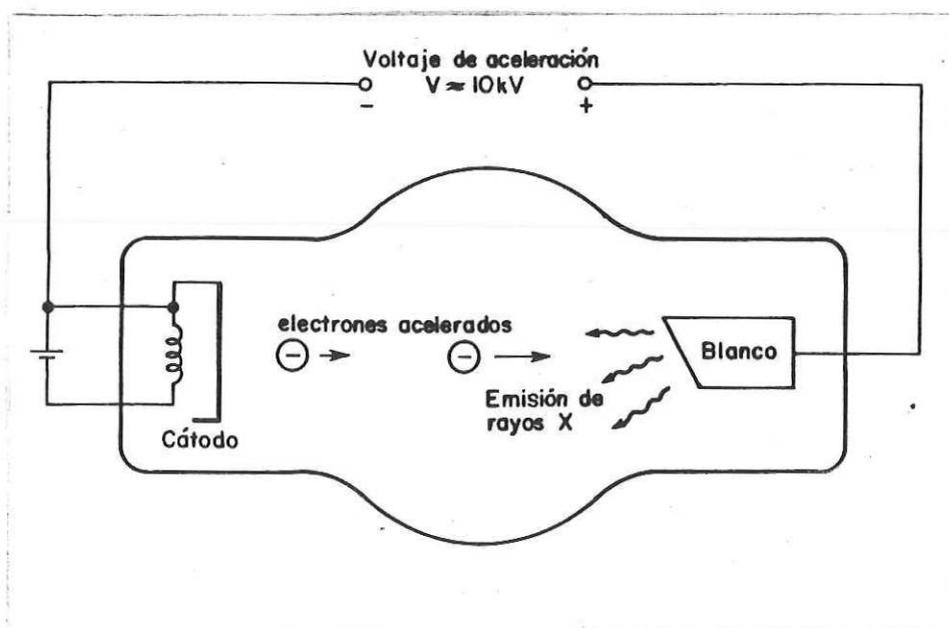


Fig. 22 Tubo productor de rayos X.

La Fig. 23 muestra el proceso elemental responsable del espectro continuo de rayos X. Un electrón de energía cinética inicial  $K$  es desacelerado durante una colisión con un núcleo pesado. La energía que pierde el electrón aparece en forma de radiación como un fotón de rayos X. El electrón interactúa con el núcleo cargado mediante el campo de coulomb y transfiere impulso al núcleo. La desaceleración del electrón produce la emisión del fotón. El núcleo blanco es tan masivo, que la energía cinética que adquiere durante la colisión se puede ignorar sin ningún efecto. Si  $K'$  es la energía cinética del electrón después del choque, la energía del fotón es entonces:

$$h\nu = K - K'$$

y la longitud de onda para el fotón es:

$$hc/\lambda = K - K'$$

Los electrones del haz incidente pueden perder diferentes cantidades de energía en las colisiones, y un determinado electrón podrá alcanzar el punto de reposo solamente después de muchas de ellas. Entonces, los rayos X producidos por muchos electrones son los que constituyen el espectro continuo, siendo muchos los fotones discretos cuyas longitudes de onda varían desde  $\lambda_{\min}$  hasta  $\rightarrow \lambda_{\infty}$ , correspondiendo a las diferentes pérdidas de energía en los choques individuales.

El mínimo de la longitud de onda de corte representa la conversión completa de la energía cinética del electrón en radiación de rayos X.

$$\lambda_{\min} = hc/eV$$

En donde  $eV$  representa la energía adquirida por el electrón al acelerarse mediante la diferencia de potencial  $V$  aplicada al tubo de rayos X.

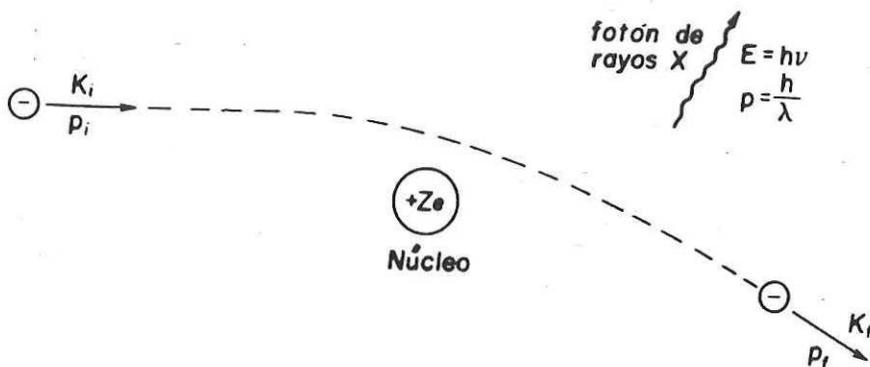


Fig. 23 Representación del efecto productor del espectro continuo.

Al espectro continuo de radiación X se le llama frecuentemente "bremsstrahlung", del alemán brems (igual a frenar, es decir, desacelerar) más strahlung (igual a radiación).

Alternativamente, en el tubo de rayos X, como el mostrado en la Fig. 22, de un cátodo caliente se emiten electrones que son acelerados, formando un haz de energías cinéticas del orden de  $10^4$  eV por medio de un voltaje aplicado entre el cátodo y el ánodo, para después incidir en el ánodo. Al pasar por los átomos del ánodo, un electrón del haz ocasionalmente pasará cerca de un electrón en una subcapa interna. Debido a la interacción de Coulomb entre el electrón energético del haz y el electrón atómico, este último podrá recibir suficiente energía como para salir de su muy negativo nivel de energía y escapar del átomo. Esto deja al átomo en un estado altamente excitado ya que está faltando un electrón que tenía una alta energía negativa. Eventualmente el átomo regresará a su estado base emitiendo un conjunto de fotones de alta frecuencia, que corresponderá a su espectro de líneas de rayos X. El espectro total de radiación de rayos X consiste de un espectro de líneas discretas, superpuesto a un continuo.

El conjunto completo de rayos X emitido por las transiciones constituyen el espectro de líneas de rayos X de un átomo. A medida que los electrones se reacomodan en el átomo, se emiten varias líneas de rayos X.

Supongamos que un electrón de la capa L ( $n = 2$ ) cae en la capa K; la frecuencia emitida se denomina línea  $K_{\alpha}$ . De manera

similar, si un electrón de la capa M ( $n = 3$ ) cae en la capa K, se emite la línea  $K_{\beta}$ . Como hay más de un nivel, tanto en la capa L como en la capa M, habrá más de una línea  $K_{\alpha}$  y más de una línea  $K_{\beta}$ . Las líneas L se originan cuando electrones de las capas M, N, ... caen a la capa L. Las líneas M aparecen cuando caen electrones de los niveles N, O, ... en el nivel M.

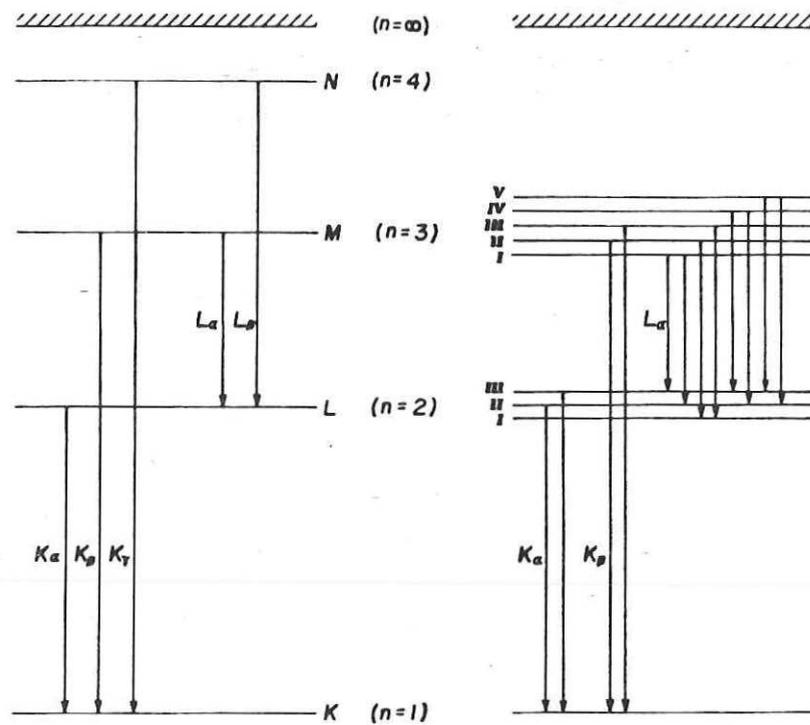


Fig. 24 Esquema de los niveles de energía para la emisión de rayos X.

### Ley de Difracción de Bragg.

Bragg, en 1913, mostró que un plano de átomos en un cristal, denominado plano de Bragg, refleja la radiación en la misma forma como la luz es reflejada por un espejo.

Si se considera la radiación que es reflejada de planos paralelos sucesivos separados por una distancia  $d$ , es posible que los haces reflejados de cada plano interfieran constructivamente, produciendo un aumento global en el haz reflejado. A fin de tener interferencia constructiva es necesario que la diferencia de caminos ópticos entre los dos rayos,  $2d \sin \theta$ , sea igual a un número entero de longitudes de onda (Fig. 25).

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

La ecuación anterior se conoce como Ley de Difracción de Bragg.

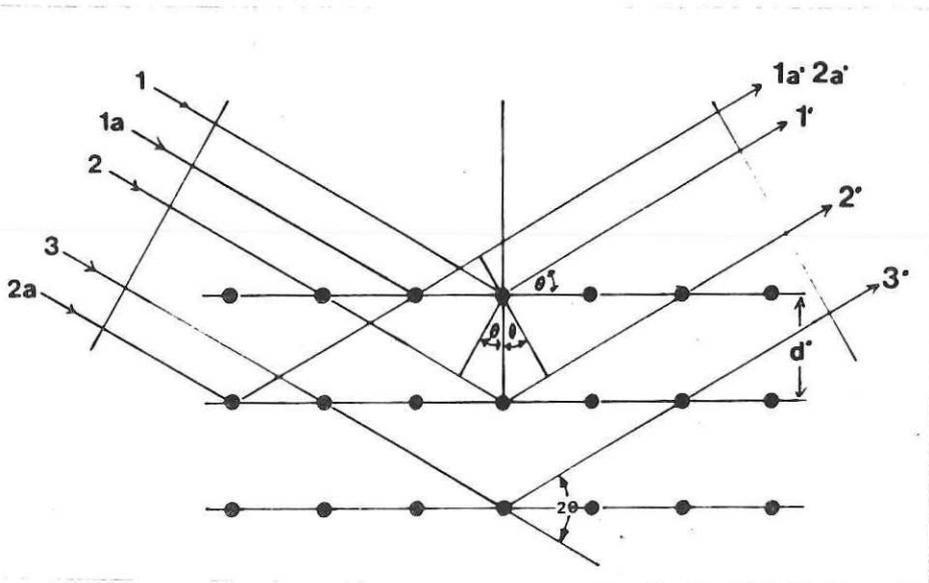


Fig. 25 Derivación de la ley de Bragg.

## 1.1 Métodos Experimentales de rayos X.

### 1.1a Método de Laue.

En este método, un cristal fijo es bañado por un conjunto de radiaciones que cubren una amplia gama de longitudes de onda. El cristal selecciona y difracta los valores discretos, para los cuales existen planos con la distancia interplanar adecuada y el ángulo de incidencia  $\theta$  satisface la ley de Bragg.

Los rayos X producidos por la fuente fluctúan de 0.02 nm a 0.2 nm.

### 1.1b Método del Cristal Rotatorio.

Este método consiste en colocar un cristal sobre un eje de rotación fijo. El cristal es bañado por un haz monoenergético de rayos X. El cristal al estar girando permite que diversos planos atómicos entren en posición de reflexión. A fin de tener rayos X de una determinada longitud de onda, estos son filtrados en un monocromador. El haz es difractado por aquel plano en donde el valor de  $\theta$  satisfaga la ecuación de Bragg.

### 1.1c Método de Difracción de Polvos.

En este método un haz incidente de radiación monocromática golpea a una muestra, la cual a sido previamente molida. Esto trae consigo que la muestra presente una amplia gama de orientaciones cristalográficas. Los rayos X difractados serán aquellos en los cuales exista un ángulo  $\theta$  con el haz de incidencia satisfaciendo la ley de Bragg.

## Apéndice 2.

## DIFRACCION DE ELECTRONES.

C. Davisson y L. Germer realizaron en 1927 una serie de experimentos con los cuales se verificó la naturaleza ondulatoria de los electrones. En este experimento se hizo incidir un haz de 54 eV sobre un cristal de níquel. La distancia interatómica de .215 nm de este cristal, fue previamente conocida mediante difracción de rayos X. La intensidad de los electrones dispersados fue medida como una función del ángulo de dispersión. En el caso de no existir dispersión se esperaba que la intensidad de los electrones dispersados decreciera monóticamente como función del ángulo de dispersión, sin la presencia de alguna fracción de electrones en algún ángulo. Sin embargo, se registró la presencia de un pico pronunciado en la intensidad de los electrones para un ángulo de dispersión de 50°. Estos valores mostraron la característica ondulatoria de los electrones, tal como lo había manifestado la hipótesis de DeBroglie.

1.2

$$\lambda \text{ (nm)} = \frac{1.226}{[\epsilon \text{ (eV)}]^{1/2}}$$

en donde  $\epsilon = h^2/2m\lambda^2$ , en donde  $m = 0.911 \times 10^{-27}$  g, y  $h = 6.62 \times 10^{-27}$  erg-s =  $6.62 \times 10^{-34}$  J-s, representan la energía del electrón, la masa del electrón, y a la constante de Planck, respectivamente.

## 2.0 Microscopía Electrónica de Transmisión.

El microscopio electrónico de transmisión puede ser operado mediante técnicas diferentes, tales como imágenes y difracción de área selecta.

### 2.1 Imágenes de Campo Claro.

Cuando un haz de electrones es acelerado inicialmente a un potencial determinado y se le hace incidir sobre una muestra, los electrones van a ser dispersados elásticamente por los núcleos y nubes electrónicas de la muestra. En los materiales cristalinos, esta dispersión toma la forma de uno o más haces difractados de Bragg que viajan desviados cierto ángulo con respecto al haz transmitido. Estos haces son localizados en el plano focal del lente objetivo formando el patrón de difracción correspondiente. La imagen de claro se produce cuando uno o varios puntos de este patrón son amplificadas por la lente proyectora e intermedia. La imagen es formada por estos haces, en donde el transmitido se encuentra presente. Esta imagen es comúnmente formada con el haz transmitido, los otros haces difractados son eliminados mediante el uso de un diafragma circular (30-50  $\mu\text{m}$  de diámetro) en el plano focal del lente objetivo. La Fig. 26 ilustra esta técnica.

### 2.2 Imágenes de Campo Oscuro.

Estas imágenes son formadas por un número indeterminado de haces difractados. En esta técnica no toma parte el haz transmitido. Generalmente solo un haz difractado, el cual es seleccionado mediante una apertura circular, forma la imagen. Este proceso es ilustrado en la Fig. 27.

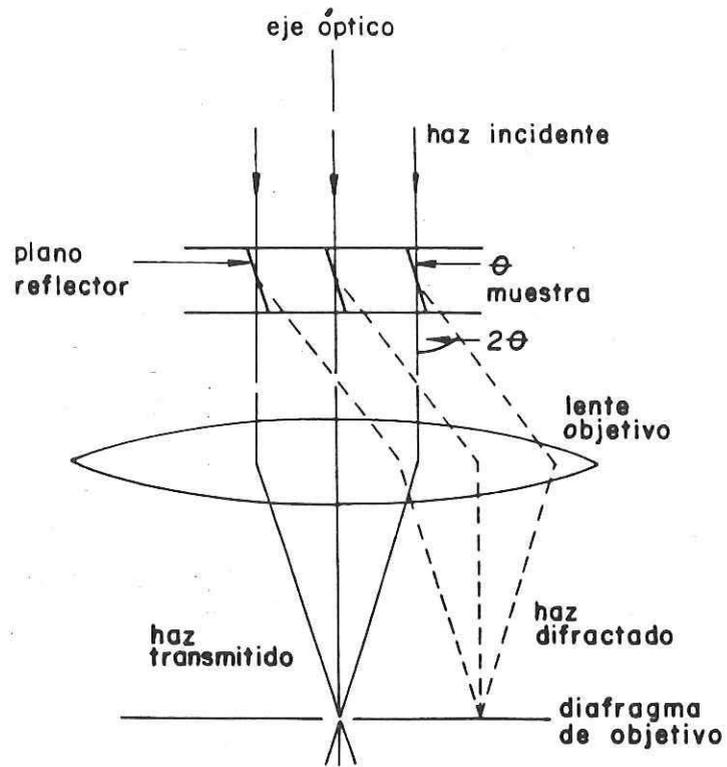


Fig. 26 Técnica de campo claro.

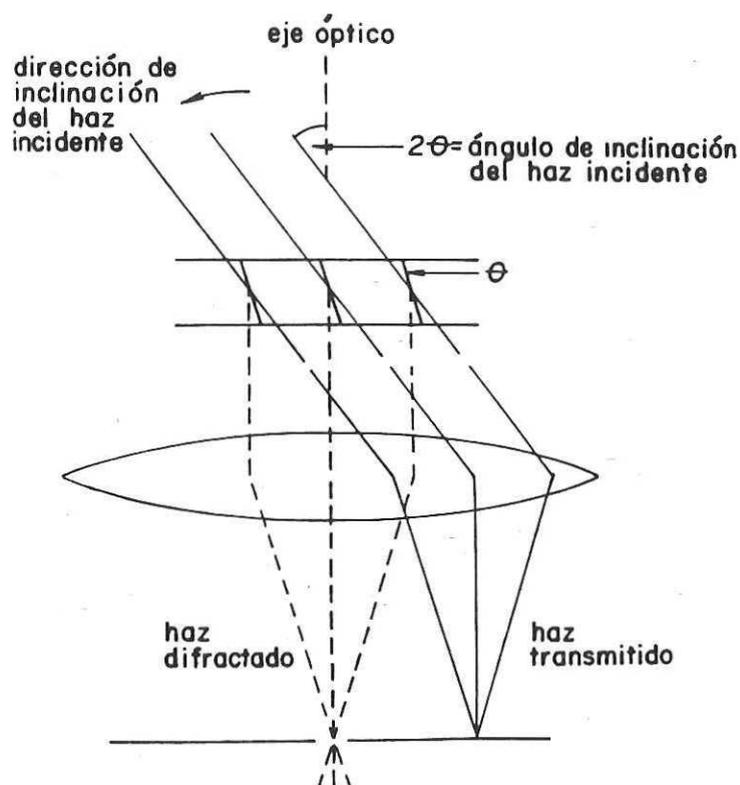


Fig. 27 Técnica de campo oscuro.

### 2.3 Teoría Cinemática de Difracción de Electrones.

Esta teoría considera el hecho que los electrones de alta energía que inciden sobre una capa cristalina delgada son transmitidos y salen en la parte trasera de la superficie con un número de orientaciones discretas centradas alrededor de la dirección del haz incidente.

El número relativo de electrones en cada uno de estos haces difractados puede ser calculado al resolver la ecuación de

Schrödinger para la interacción del haz de electrones con el potencial del cristal considerando la vecindad del camino de los electrones a través del cristal.

La teoría es frecuentemente simplificada considerando que el electrón no puede ser dispersado más de una sola vez, es decir, no existe interacción dinámica entre los haces y que se puede ignorar la disminución en la intensidad del haz incidente a su paso a través del cristal.

Hirsch (1965) desarrolló los cálculos de esta teoría, y la intensidad del haz está dada por:

$$I_g = \left[ \frac{\sin(\pi s z_0)}{s \epsilon_g} \right]^2$$

en donde  $s$  representa la desviación de la condición de Bragg,  $\epsilon_g$  es la distancia de extinción,  $z_0$  es el espesor del cristal e  $I_g$  representa la intensidad del haz difractado por unidad de área y de tiempo. El haz incidente es considerado unitario.

La expresión anterior permite suponer que  $I_g$  es función de las variables  $s$  y  $z_0$ .

La falla más importante de esta teoría, se encuentra cuando se inspecciona la ecuación anterior para  $s = 0$ . En efecto, cuando estamos exactamente en la condición de Bragg, la intensidad del haz difractado resulta:

$$I_g = \left( \frac{\pi z_0^2}{\epsilon_g} \right)$$

lo que nos indica que la intensidad aumenta cuadráticamente con  $z_0$ , pero es evidente que no podemos admitir este resultado cuando  $z_0 > \epsilon_g$ , ya que nos daría una intensidad mayor que la inicial.



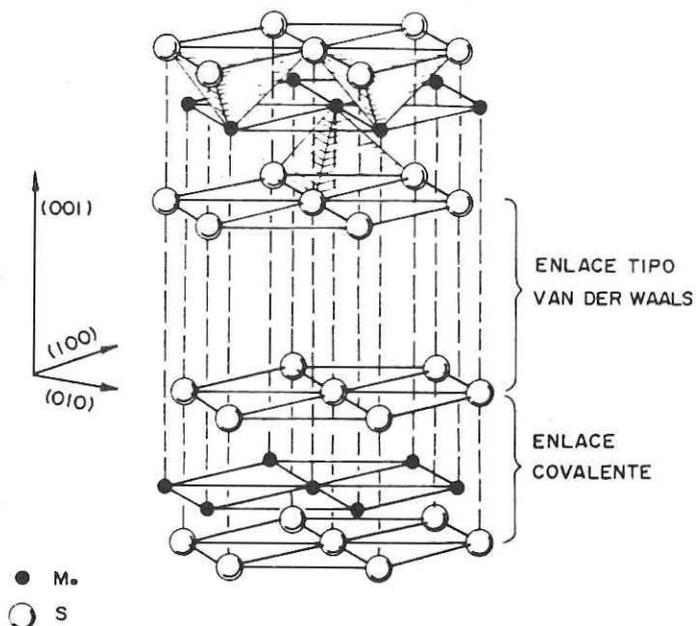


Fig. 29 Estructura del sulfuro de molibdeno.

Las Figs. 30, 31 y 32 muestran difractogramas teóricos de rayos X, tanto del sulfuro de molibdeno, como del sulfuro de cobalto. Estos difractogramas se obtienen usando la información proporcionada por las tarjetas de rayos X. Los parámetros que se consideran son la intensidad de la reflexión como función del ángulo. A continuación se presenta el compuesto, la fase y el número de tarjeta de los compuestos estudiados.

Compuesto	Fase	No de Tarjeta
sulfuro de molibdeno	$\text{MoS}_2\text{-2H}$	6-0097
sulfuro de cobalto	$\text{Co}_9\text{S}_8$	19-364
sulfuro de cobalto	$\text{CoS}_{1.035}$	19-365
sulfuro de cobalto	$\text{CoS}_{1.097}$	19-366

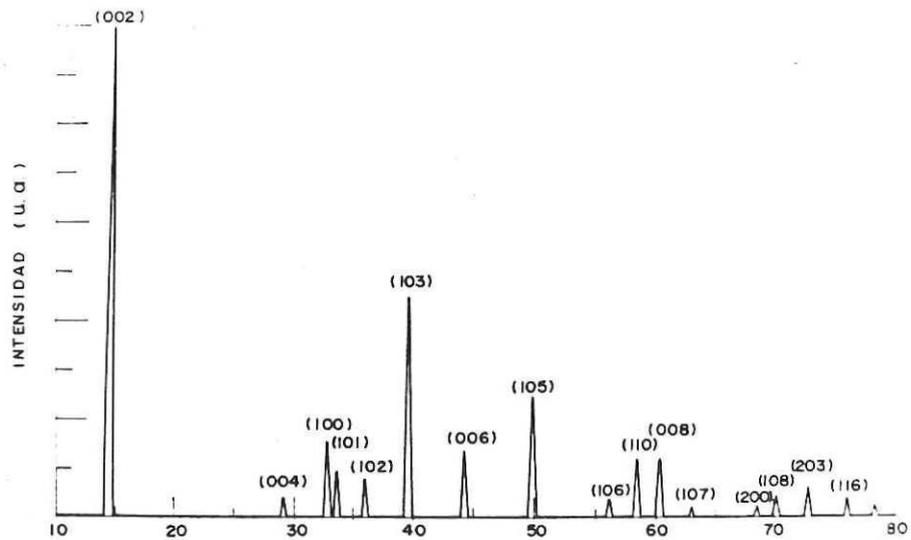


Fig. 30 Difractograma de rayos X (teórico)  
del sulfuro de molibdeno.

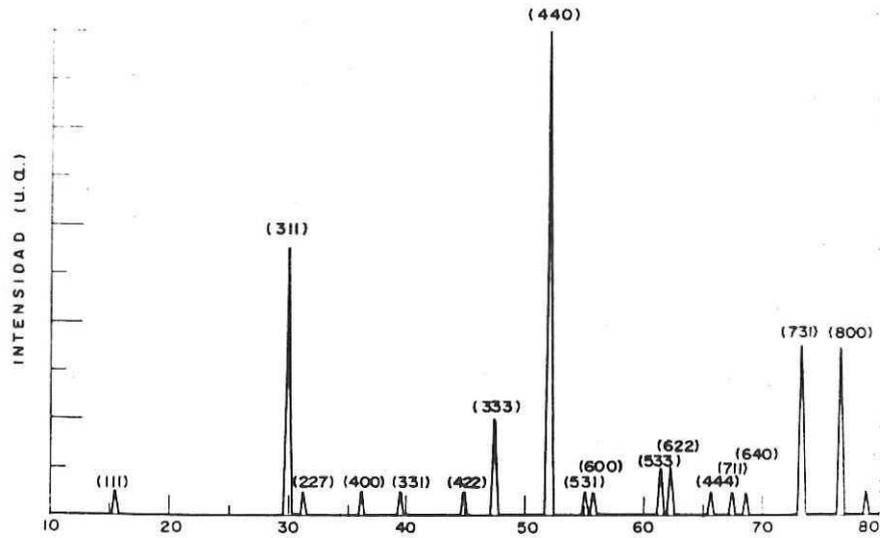


Fig. 31 Difractograma de rayos X (teórico) del sulfuro de cobalto  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

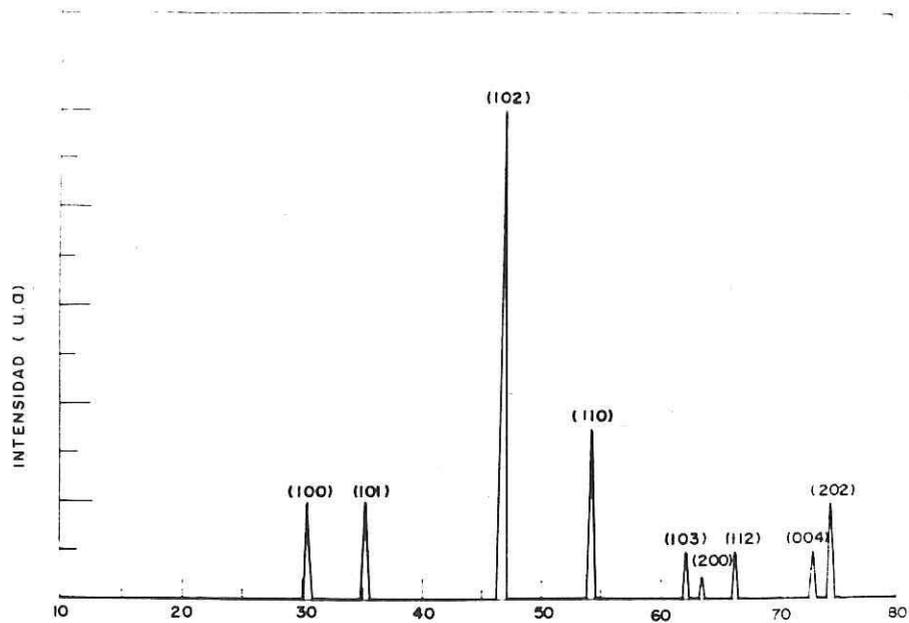


Fig. 32 Difractograma de rayos X (teórico)  
del sulfuro de cobalto  $\text{Co}_{1.035}\text{S}$ .

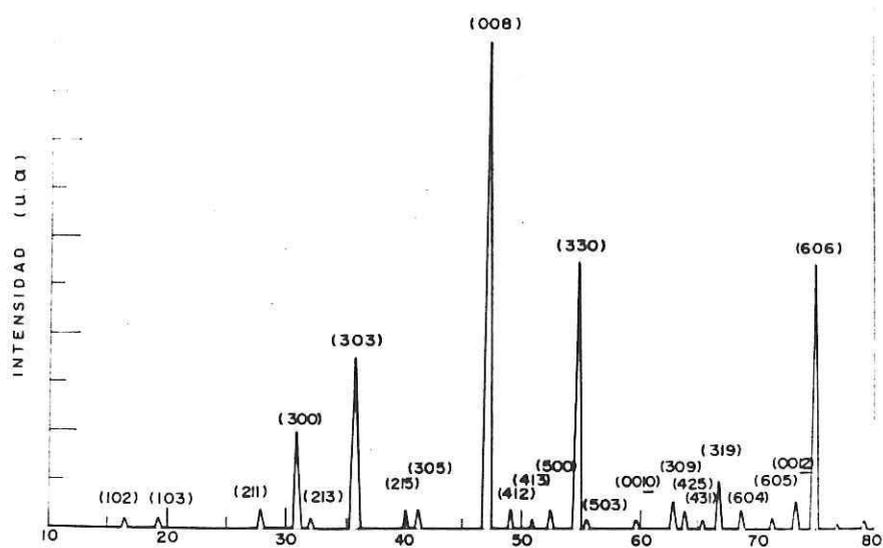


Fig. 33 Difractograma de rayos X (teórico)  
del sulfuro de cobalto  $\text{Co}_{1.097}$ .