



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

CATALIZADORES CoMo SOPORTADOS, PREPARADOS CON
Y SIN AGENTE QUELANTE. ESTUDIO FTIR IN-SITU DE LA
FASE ACTIVA.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A :
LIBERTAD IBÉRICA SÁENZ MÉNDEZ



MEXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Jurado Asignado:

Presidente	Rafael Herrera Nájera
Vocal	Rogelio Cuevas García
Secretario	Aída Gutiérrez Alejandre
1er. Suplente	Rodolfo Ruiz Trejo
2do. Suplente	Juvenal Flores de la Rosa

Sitio en donde se desarrollo el tema:

UNICAT, Facultad de Química, UNAM.

Asesor

Firma

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

Sustentante

Firma

Libertad Ibérica Sáenz Méndez

- ☞ Un muy especial agradecimiento a mi asesora de tesis, Dr. Aída Gutiérrez Alejandro por sus sugerencias, confianza y paciencia. Este trabajo no se hubiera podido lograr sin su apoyo.

 - ☞ Al Ing. Iván Puente Lee por la pruebas realizadas de HREM.

 - ☞ Al Dr. Mohan Rana del Instituto Mexicano del Petróleo por las muestras de los catalizadores proporcionadas.

 - ☞ A la Ing. Perla Y. Castillo Villalón por sus sugerencias en la implementación de la técnica de adsorción de CO.

 - ☞ A los integrantes de la UNICAT, trabajadores y tesisistas, por haberme permitido formar parte de este gran grupo de trabajo.

 - ☞ A la Facultad de Química, por darme las herramientas para enfrentarme a la vida laboral.

 - ☞ A mis maestros de toda la carrera por todas las enseñanzas que sin ellos no hubiera terminado esta etapa de mi vida. gracias

 - ☞ A todas las personas que de alguna manera formaron parte de este trabajo, de verdad muchas GRACIAS.
-

Dedicatorias

- œ A los amigos de toda la vida, Joel y Yumiko, gracias por estar conmigo en todo momento.

 - œ A los amigos de la prepa, Nydia, Itzel, Félix y Zaira, por todos los momentos inolvidables.

 - œ A los amigos de la universidad, Luis, Manuel C., Poncho, Tere, Edgar, Roger, Nancy, Rosger, Said, Manuel B, Adrian, Victor, Paguas, Silvia, Alejandro, Lorenzo, por su apoyo y por los buenos momentos que vivimos juntos, gracias ustedes terminar esto fue mucho mas fácil
 - œ Brenda F., por tantas y tantas carcajadas, contigo de verdad fue mucho mas divertido, gracias por ser mi amiga desde el principio.

 - œ A Lucy, Adriana, Paco y Héctor por la diversión dentro y fuera de clases, por las desveladas, por todos los proyectos, y tantas materias que pasamos juntos.

 - œ A Juan Pablo, por todo el apoyo y la ayuda para terminar este proyecto. Gracias por siempre estar ahí, por el cariño, por aguantarme en los momentos de presion y por todos los momentos felices, te amo.

 - œ A mi familia, porque siempre han estado, están y estaran ahí cuando los necesite, a todos los quiero mucho.

 - œ A mi hermano, por siempre estar ahí, para sacarme de quicio, o para ponerme de buenas.

 - œ A mi mamá por tu cariño, comprensión y sobre todo tu gran amor, por todos los sacrificios hechos, simplemente sin ti esto no hubiera sido posible. GRACIAS.
-

Índice

Pág.

Introducción

☞ El problema.	1
☞ La solución.	1
☞ Hidrotratamiento (HDT).	2
☞ Hidrodesulfuración (HDS).	4
☞ Objetivo General	8
☞ Objetivo Particular	8

Antecedentes

☞ Combustibles.	9
☞ Funcionamiento del EDTA.	11
☞ CoMo-Agente Qulante.	12
☞ Caracterización.	16

Desarrollo Experimental

☞ Preparación de Catalizadores.	18
☞ Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier	19
-Fundamento.	19
-Características del equipo utilizado y condiciones de trabajo.	22
☞ Selección de la molécula sonda.	22
☞ Técnica de adsorción de CO.	24
-Preparación y montaje de la pastilla de catalizador.	25
-Sulfuración del catalizador.	26
-Sistema de vacío.	27
-Pre-tratamiento.	28
-Adsorción de la molécula sonda CO.	28
☞ HREM (Microscopia electrónica de alta resolución)	29
-Fundamento	29
- Características del equipo utilizado y condiciones de trabajo.	30

Resultados y Discusión

☞ Caracterización por FTIR. Adsorción de CO.	32
- Catalizador CoMo/SiO ₂ .	33
- Catalizador CoMoE/SiO ₂ , calcinado.	36
- Catalizador CoMoE/SiO ₂ .	38
☞ Resultados de estudios FTIR.	41
☞ Resultados de estudios en HREM.	47

Conclusiones	50
---------------------	----

Referencias Bibliográficas	52
-----------------------------------	----

Anexo	55
--------------	----

Introducción

Introducción

El problema

La calidad del aire está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Los estándares sobre calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas permitidas de dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), material particulado, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O_3).

En cualquier proceso de combustión donde el combustible utilizado contiene azufre; este se transforma casi totalmente en óxidos de azufre SO_2 y SO_3 , con el primero de ellos representando entre el 95%-98% del total. Estos óxidos además de ser contaminantes para el medio ambiente y producir la lluvia ácida, son los principales envenenadores de los convertidores catalíticos en los automóviles y esto produce un gran aumento en las emisiones de contaminantes como NO_x , CO y SO_x ; por lo tanto podemos decir que los óxidos de azufre son de los contaminantes más peligrosos que se producen en la combustión.

La solución

Ante la existencia y gravedad del problema de la presencia de contaminantes en los combustibles han sido creadas y modificadas algunas legislaciones que establecen los límites máximos de agentes tóxicos permitidos en los combustibles, como punto de apoyo para la solución del problema.

La justificación a la existencia de las especificaciones de calidad mínima para los combustibles es en principio controlar a los productores, ya que es más fácil atacar el problema de la presencia de contaminantes en la atmósfera por su propio origen.

Existen distintos métodos para la eliminación de impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel o vanadio que acompañan a las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo uno de estos es el hidrotratamiento.

Hidrotratamiento (HDT)

La tecnología de hidro-procesamiento fue desarrollada en los años veinte en Alemania para hidrogenación de gas y sus derivados. Y en este momento ha llegado a ser uno de los más importantes procesos catalíticos en la industria del petróleo en términos de consumo de catalizadores.

Este tratamiento permite eliminar problemas de "envenenamiento del catalizador" en procesos posteriores a la refinación, por ejemplo en el uso del convertidor catalítico, que es un sistema que trata los gases contaminantes de escape del motor de un automóvil antes de dejarlos libres en la atmósfera, de esta manera se aumenta la calidad de los productos y se evita la contaminación atmosférica.

El hidro-procesamiento ha venido aplicándose cada vez con más frecuencia ya que el uso de petróleo pesado que contiene muchas impurezas se ha incrementado. Los catalizadores utilizados son

sulfuros de molibdeno (tungsteno) y cobalto (níquel), los cuales se soportan en alúmina.

En el hidro-procesamiento se llevan a cabo reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-(azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno).

Los procesos donde se llevan a cabo estas reacciones se denominan: hidrodesulfurización (HDS), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), hidrogenación de compuestos olefínicos (HID) y reacciones de ruptura catalítica o hidrocrqueo (HCK).

Los tipos de compuestos organosulfurados presentes en el petróleo son los mercaptanos (RSH), sulfuros (RSR), disulfuros (RSSR), varios tiofenos y derivados de tiofenos predominantes en las fracciones pesadas.

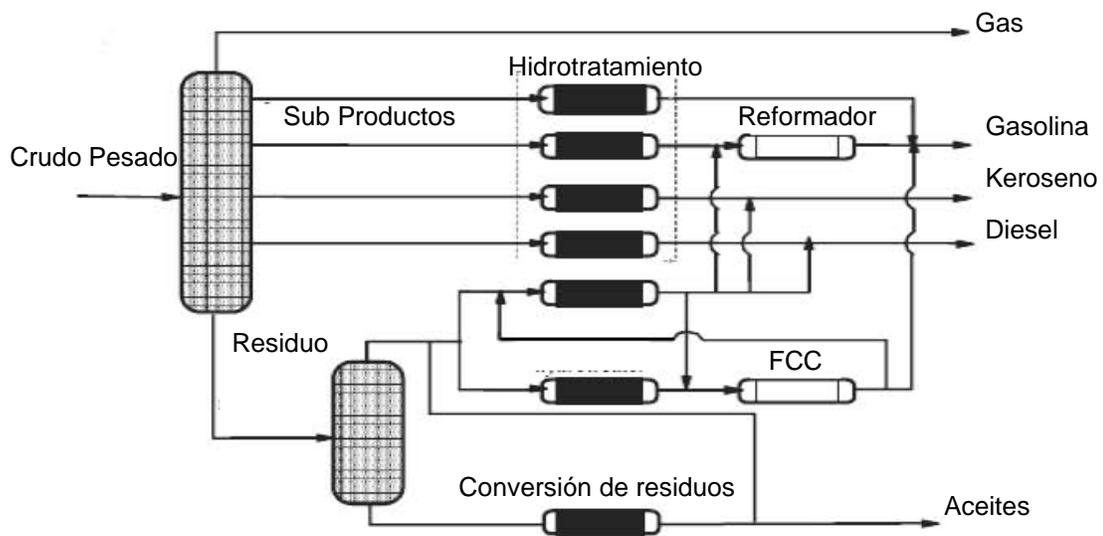


Fig. 1 Representación esquemática de una refinería

Hidrodesulfuración (HDS)

La HDS de fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria del petróleo para producir combustibles limpios.

Para eliminar el azufre, el combustible es sometido al proceso de hidrodesulfuración, en el que es tratado en forma combinada con hidrógeno, alta temperatura y presión en presencia de catalizadores. De esta manera se obtiene un combustible limpio, es decir sin azufre y un gas llamado ácido sulfhídrico (H_2S) que se elimina por separación al vapor, mediante un separador combinado de alta y baja presión o por medio de un lavado con aminas que recupera el ácido sulfhídrico en una corriente altamente concentrada, apta para conversión en azufre elemental que se puede utilizar en otro tipo de procesos evitando así que exista la contaminación.

Los primeros catalizadores empleados para HDS fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno soportado, posteriormente, el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDT, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica dispersos sobre un soporte de alta superficie específica.

Tradicionalmente se han empleado catalizadores convencionales $Co(Ni)-Mo(W)/Al_2O_3$ con el fin de acondicionar alimentaciones ligeras para su empleo como combustibles o para producir intermedios de reacción desprovistos de azufre.

La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas el procedimiento de activación.

De todas las moléculas usadas para el estudio de HDS a nivel laboratorio, el tiofeno es una de las más simples y por esto una de las más usadas para simular el contenido de compuestos de azufre en la hidrodesulfuración del crudo. [1]

A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto a contenido de aromáticos y de azufre se refiere.

Tabla 1 Parámetros permitidos de azufre para los combustibles de transporte en la unión Europea.

Sulfuro (ppm)	2000	2005	2010
Gasolina	150	50	10?
Diesel	350	50	10?

En la medida que las regulaciones legales de protección ambiental sean más estrictas, las exigencias para los catalizadores de hidrotratamiento serán mayores. Esto explica el aumento en las investigaciones sobre los procesos y catalizadores en los últimos años, y la aparición de nuevos catalizadores que ofrecen mejor actividad, selectividad y tolerancia al azufre que los catalizadores convencionales de CoMo/Al₂O₃.

Para cumplir con los requerimientos en el futuro, se necesitará una nueva generación de catalizadores; los cuales deben presentar una mayor actividad, mayor selectividad hacia los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento, esta última debido al deterioro en la calidad de los crudos que alimentan la industria del petróleo.

Los trabajos en hidrotratamiento están orientados, a modificar el soporte utilizado, a cambios por nuevos soportes, a modificaciones en la fase activa, uso de nuevos compuestos. La modificación del soporte se orienta a la obtención de fases más dispersas y mayor reducibilidad de los óxidos precursores causada por cambios en la interacción entre la fase activa (que es la directamente responsable de la actividad catalítica) y el soporte (que es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa).

Como ya se mencionó se busca mejorar los catalizadores para poder cumplir con las restricciones ambientales sin llegar a cambiar las principales propiedades de los combustibles.

Una forma de mejorar estos catalizadores es mediante la modificación del método de preparación. Un ejemplo de esto es la adición de agentes quelantes durante la preparación del catalizador.

La quelatación es la habilidad de un compuesto químico para formar una estructura en anillo con un ion metálico resultando en un compuesto con propiedades químicas diferentes a las del metal original. El quelante impide que el metal siga sus reacciones químicas normales.

Ejemplos de agentes quelantes son: ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido láctico, ácido acético, ácido nitrilo-tri-acético (NTA), ácido etilen-diamino- tetra-acético (EDTA) y ácido tri-poli-fosfórico (TPPA) entre otros.

Existen estudios [6-8-11] en la literatura donde se reporta que debido a que la temperatura de formación del sulfuro de cobalto (Co_9S_8) es menor a la del sulfuro de molibdeno (MoS_2), la incorporación de un agente quelante (EDTA) durante la preparación y su complejación con Co, evita la sulfuración del molibdeno a bajas temperaturas. Así cuando ya formamos el sulfuro de molibdeno, el sulfuro de cobalto se empieza a formar decorando de este modo los bordes de los cristalitas de MoS_2 y por consiguiente formando la fase activa CoMoS .

A diferencia de cuando formamos el sulfuro de cobalto primero, la reacción entre los dos sulfuros es más complicada y por lo tanto no creamos suficiente fase activa.

Lo que buscamos en el agente quelante, en este caso el EDTA, es que sea capaz de formar un complejo estable con el Co, para poder formar el MoS_2 primero y de esta manera se vea favorecida la creación de fase activa CoMoS .

A continuación se muestra la estructura del agente quelante.

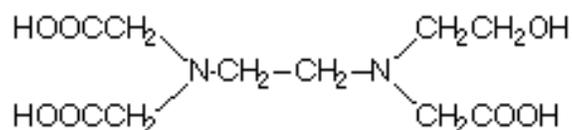


Fig. 2 Estructura de la molécula de EDTA

Objetivo General

Investigar mediante la adsorción de una molécula sonda (CO) y su análisis por FT-IR in-situ el grado de promoción de los cristalitas de MoS₂ por Co (decoración de MoS₂ por Co, para formar la fase activa CoMoS) cuando se incorpora en el método de preparación un agente quelante (EDTA).

Objetivos Particulares

Desarrollar un sistema experimental confiable y de fácil acceso para la identificación de la fase mixta CoMoS (fase activa).

Adsorción de CO en catalizadores sulfurados CoMo soportados en sílice con y sin agente quelante.

Antecedentes

Antecedentes

Combustibles

La gasolina refinada se obtiene mediante un proceso conocido como hidrodesulfuración catalítica, en el que la carga se desairea, se mezcla con hidrógeno, se precalienta y se hace pasar a alta presión por un reactor catalítico de lecho fijo. El hidrógeno se separa y recicla y el producto se estabiliza en una columna de destilación primaria donde se eliminan los residuos ligeros.

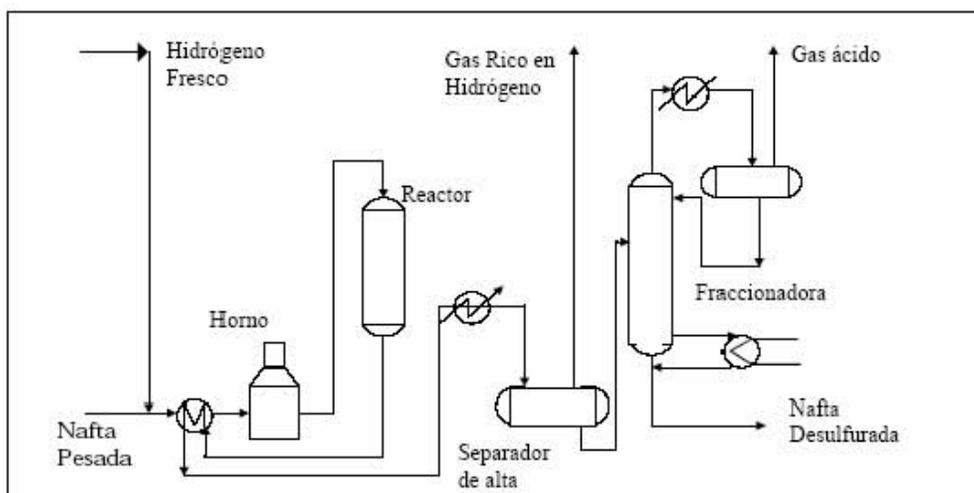


Fig. 3 Esquema básico de Hidrodesulfuración.

Durante este proceso, los compuestos de azufre y nitrógeno que hay en la carga se convierten en ácido sulfhídrico (H_2S) y amoníaco (NH_3). El ácido sulfhídrico y el amoníaco residuales se eliminan por separación al vapor, mediante un separador combinado de alta y baja presión o por medio de un lavado con aminas que recupera el ácido sulfhídrico en una corriente altamente concentrada, apta para conversión en azufre elemental

El hidrotreatmento purifica químicamente el producto eliminando elementos no deseados, como el azufre. El gasóleo, el carbón y el alquitrán de hulla pueden también hidrogenarse para producir gasolina.

La gasolina sin plomo aparece a principios de la década de 1970 como resultado del aumento de la conciencia pública acerca de la contaminación atmosférica. Desde 1975 todos los automóviles nuevos fabricados en Estados Unidos cuentan con catalizadores que reducen las emisiones contaminantes. Dado que el plomo estropea el catalizador, se empezó a producir gasolina sin plomo. [2]

Nos podemos dar cuenta de que la obtención de gasolina sin plomo proviene de la preocupación por el medio ambiente. Debido a que la contaminación ambiental es un problema más grave día con día, las especificaciones para la producción de gasolinas son cada vez más exigentes y se requiere que la cantidad de azufre que esta contenga sea mínima, como se muestra a continuación. [3]

Tabla 1 Parámetros permitidos de azufre para los combustibles de transporte en la Unión Europea.

Sulfuro (ppm)	2000	2005	2010
Gasolina	150	50	10?
Diesel	350	50	10?

Si a esto se agrega que el petróleo del cual se obtienen las gasolinas actualmente tiene un mayor porcentaje de contaminantes incluyendo azufre, [4] se debe esperar que los procesos de refinamiento sufran cambios que los vuelvan mucho mas eficientes. Uno de estos es la modificación del catalizador para HDS.

Este es el complejo que se formará cuando se incorpore EDTA en la solución de Co. Al ser una agente quelante polidentado, el complejo que se forma es muy estable. [5]

Se puede ver por medio de las constantes de formación para EDTA, que se tiene una constante muy alta con el Co (16.31) lo cual nos asegura que este complejo se formará y será bastante estable.

Con las constantes de formación podemos darnos cuenta de que el complejo que se forma con Co es mucho mas estable que el que se forma con Mo (no se encontró esta constante registrada en la literatura por lo tanto es muy pequeña o no se forma el complejo con Mo) y como el agente quelante prefiere formar los complejos mas estables entonces sabemos que el Co será el complejo que se formará, pero no debemos poner exceso de EDTA ya que éste empezaría a complejar al siguiente metal, en este caso el Mo y eso seria contraproducente. [6]

Ya que sabemos como actúa el agente quelante veremos cómo afecta la formación de este complejo la actividad del catalizador.

CoMo-Agente Quelante

A continuación se dará una descripción breve de los trabajos reportados en la literatura especializada en donde se han utilizado agentes quelantes durante la etapa de preparación de catalizadores de hidrotratamiento.

Topsoe y col. [7], propusieron un modelo de la fase activa llamado CoMoS, en el cual el Co decora las orillas del molibdeno ya sulfurado (MoS_2), formando así la fase activa.⁷

Por esto es muy importante que el sulfuro de molibdeno se forme antes que el de cobalto.

R van Veen y col [8], encontraron que la adición de un agente quelante, en una solución de impregnación provee de un método para preparar selectivamente la fase CoMoS, excluyendo la formación de la fase sulfurada de Co.

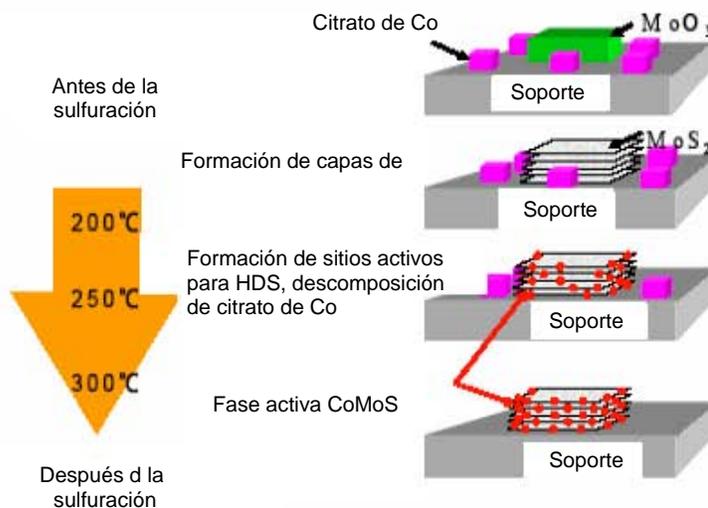


Fig. 6 Pasos para sulfurar el catalizador.

Lo que nos interesa en nuestro catalizador es la formación de la fase activa CoMoS, es decir la sulfuración de Co y Mo. Algunos estudios como el realizado por Medici, L y col [9], han mostrado que la formación de esta fase depende del orden en que el Co y el Mo pasen a su estado sulfurado.

En sistemas de CoMo preparados de manera convencional, la sulfuración de Co ocurre a temperaturas menores que la de Mo. Sin embargo complejando el Co con la ayuda de agentes quelantes, se retarda la sulfuración del Co a temperaturas donde el sulfuro de molibdeno (MoS_2) ya se formó.

Por medio de espectroscopia EXAFS (extended X-Ray absorption fine structures), Medici L. y col [9], observaron que al agregar un agente quelante como ácido nitrilotriacético (NTA) a un catalizador NiMo/ SiO_2 , la temperatura de sulfuración del Ni cambia de 220 a 310 °C, mientras que sin NTA es menor a 220 °C, es decir a temperaturas donde el MoS_2 no se ha formado ya que este se forma a 227 °C aproximadamente. Se ha propuesto que al sulfurar Ni antes de formar el MoS_2 , provoca la creación de sulfuros de Ni muy estables, esto da lugar a la formación de una menor cantidad de fase activa NiMoS. Las pruebas de actividad indican mayor actividad en el catalizador con agente quelante, que en el convencional.

En otro trabajo desarrollado por Coulier L. y col. [10], observaron que para un catalizador NiMo soportado en SiO_2 con diferentes agentes quelantes como EDTA y CyDTA este muestra la mayor actividad de tiofeno en HDS, lo cual nos indica que la completa sulfuración de Mo antes de la sulfuración de Co nos provee las circunstancias ideales para la formación de CoMoS.

Por otro lado, Kabe K. y col [11], observaron que el desempeño de los catalizadores de CoMo depende fuertemente de la preparación y de los aditivos. El modo de preparación puede modificar la dispersión y el apilamiento de los cristalitos de MoS_2 y la eficiencia en la transformación de la fase de Co a la fase CoMoS.

En otro trabajo realizado por Cattaneo R y col. [12], para un sistema NiMo/Al₂O₃ y NiMo/SiO₂ observaron que en ausencia de agente quelante el Ni puede tener interacciones con el soporte o con el Mo. Las pruebas de caracterización utilizando EXAFS y UV-Vis permitieron descubrir que en ausencia de agentes quelantes el Ni es sulfurado a menor temperatura sobre SiO₂ que sobre Al₂O₃. Como la única diferencia era el soporte utilizado, estos autores concluyeron que existe una interacción del Ni con el soporte, que altera la relación del Mo y el soporte. En otro trabajo realizado por estos mismos autores [13] ahora utilizando agente quelante NTA y caracterizando el sistema mediante la técnica de QEXAFS se pudo observar que para un catalizador NiMo soportado en SiO₂ el Ni queda totalmente aislado de cualquier interacción con su medio, y la temperatura de sulfuración del Mo se eleva, a comparación de cuando no se utiliza agente quelante.

Bouwens S. y col [14] reportaron que para CoMo soportado en SiO₂ preparado por método convencional, nos proporciona una baja actividad de HDS, esto se atribuye a la baja dispersión de Co y Mo después de la calcinación y consecuentemente a la baja concentración de la fase activa, causada por la baja interacción con el soporte. Pero también encontraron que al añadir el agente quelante NTA y dejar fuera la etapa de calcinación, para así evitar la destrucción del complejo formado con el Co, ya que es muy sensible a los cambios bruscos de temperatura, se obtiene una actividad de HDS mucho mas grande. Resultados similares fueron obtenidos por Coulier L. y col. [16] sobre catalizadores de CoMo soportados sobre SiO₂ con agente quelante NTA.

En otros estudios de Sun M. y col. [15], realizados en catalizadores de CoMo, NiW y NiMo utilizando un soporte de Al_2O_3 y agentes quelantes se observó que éstos reducen la superficie libre de alúmina e interactúan con sitios con los cuales los iones molibdato o tungstato podrían interactuar fuertemente. Como consecuencia. El Mo y el W están predominantemente presentes como polianiones que pueden ser más fácilmente sulfurables que los monoaniones a cristalitas de MoS_2 y WS_2 . Debido a que el agente quelante elimina los sitios superficiales más fuertes de la alúmina, los cationes de Ni^{2+} y Co^{2+} también interactuarán más débilmente con la alúmina. Esto da como resultado una sulfuración más eficiente y la decoración de los bordes de los cristalitas de sulfuro Mo(W) por Ni(Co) formando de este modo los sitios catalíticamente activos NiMoS y CoMoS.

Caracterización de fase activa

En investigaciones anteriores realizadas por Takeiro S. y col [17], se utilizaron distintos agentes quelantes para preparar catalizadores de CoMo soportados en Al_2O_3 . La caracterización se realizó introduciendo pulsos de NO y su análisis por FT-IR. Los resultados mostraron que el catalizador preparado con agente quelante CyDTA formó un mayor número de especies sulfuradas que el preparado con NTA.

La adsorción de la molécula seguido por su análisis en FT-IR sirve para cuantificar las fases activa de MoS_2 y de Co_8S_9 de manera fácil, sólo que en el caso del uso de una molécula sonda como NO, los resultados se podrían ver afectados porque la molécula de NO se oxida fácilmente, o puede oxidar a los sulfuros presentes al ser adsorbido sobre la superficie, es decir no es una molécula sonda

inerte, así que no permite una medición confiable de las fases sulfuradas.

En este trabajo se utilizará la molécula de CO, que es una molécula simple, totalmente inerte, y además muestra un espectro muy limpio en el rango donde se produce la señal del modo de vibración C-O facilitando de esta manera la identificación y cuantificación de los sitios superficiales.

Como ya se dijo anteriormente en el presente trabajo, se implementará la técnica de caracterización mediante la adsorción de CO como molécula sonda y su análisis por FTIR in-situ. Este método de análisis será probado en catalizadores CoMo soportados en SiO₂ preparados con y sin agente quelante (EDTA) con el objeto de evaluar el grado de promoción de los cristalitos de MoS₂ por Co.

Desarrollo

Experimental

Desarrollo Experimental

En este capítulo se describe cómo se llevaron a cabo los experimentos y bajo qué condiciones, desde la preparación hasta la caracterización mediante HREM y la adsorción de CO y su análisis por FTIR, realizados sobre catalizadores de CoMo soportados en SiO₂ preparados con y sin agente quelante (EDTA).

Preparación de Catalizadores

Los catalizadores utilizados fueron proporcionados por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), a continuación se da una breve descripción del método de preparación. Los catalizadores fueron preparados por una técnica denominada impregnación simultánea, que consiste en impregnar el soporte (sílice) con una solución que contenga los compuestos de Mo (heptamolibdato de amonio, Co (nitrato de cobalto) y EDTA a pH=9 con una relación EDTA/Co de 1.2. Los materiales así preparados se secaron con aire a 120 °C por un lapso de 12 h. Las muestras estudiadas serán tres y se denominarán:

CoMoE/SiO₂ (CoMoEDTA/SiO₂ sin calcinar)

CoMoE/SiO₂ calcinada (CoMoEDTA/SiO₂ calcinado) y

CoMo/SiO₂ (CoMo/SiO₂ calcinado, preparado por el método convencional).

Estas dos últimas se calcinaron a 550 °C en atmósfera de aire durante 4 horas.

El contenido de Mo en las muestras es de 8% en peso y guarda una relación Co/(Co+Mo) de 0.3. [22]

Debido a que la caracterización de las muestras se llevará a cabo mediante espectroscopia FTIR in-situ a continuación se da una breve descripción del fundamento de la técnica.

Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. La naturaleza de la interacción depende de las propiedades de la sustancia.

La espectroscopia infrarroja tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo, siendo su principal utilización la identificación de compuestos orgánicos

Fundamento

Cuando la radiación pasa a través de una muestra (sólida, líquida o gaseosa), ciertas frecuencias de la radiación son absorbidas por las moléculas de la sustancia cambiando su estado energético y dando lugar a vibraciones moleculares. Estas vibraciones pueden ser de dos tipos:

Estiramiento: la distancia entre dos átomos aumenta o disminuye.

Doblamiento: la posición del átomo cambia en relación con el origen de los ejes.

La radiación infrarroja no es suficientemente energética como para producir las transiciones electrónicas, para que esto ocurra tiene

que suceder que las moléculas se exciten a un nivel energético superior, para lo que la frecuencia debe ser igual a la diferencia entre dos niveles cuánticos diferentes.

Las frecuencias de la radiación absorbida son únicas para cada molécula, es una especie de huella dactilar de las sustancias, de esta manera al analizar el espectro podemos darnos cuenta de qué moléculas son las que tenemos adsorbidas en el catalizador y por la intensidad de la banda de absorción podemos saber en qué cantidad.

El espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) esta conformado por un interferómetro o divisor de haz que está construido de materiales transparentes con índices de refracción tales que aproximadamente el 50 % de la radiación se refleja y el 50 % se transmite. Los dos haces gemelos resultantes se reflejan en espejos, uno de los cuales es fijo y el otro es móvil. A continuación, los haces se vuelven a encontrar en el divisor, con una mitad de cada uno dirigiéndose hacia la muestra y el detector, y las otras dos mitades dirigiéndose hacia la fuente, el haz recombinado produce un patrón de interferencia dependiente de la longitud de onda, es decir, un interferograma. En general, la función del interferómetro es dispersar la radiación provista por el IR en sus diferentes frecuencias.

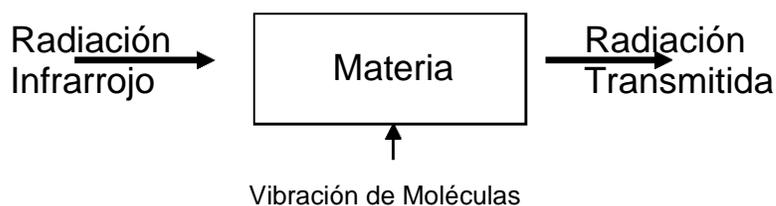


Fig. 9 Interacción de la radiación con la materia.

Las bandas de absorción para la mayoría de los compuestos orgánicos e inorgánicos se encuentran en la región de infrarrojo. Cualquier banda de absorción es caracterizada por dos parámetros, el número de onda cm^{-1} (eje de las x) que se utiliza para la medición de la posición de la banda y la intensidad de absorción (eje de las y), lo cual es proporcional al número de moléculas observadas.

Las regiones de infrarrojo se clasifican como sigue:

Infrarrojo cercano	12500 a 4000 cm^{-1}
Infrarrojo medio	4000 a 200 cm^{-1}
Infrarrojo lejano	200 a 12.5 cm^{-1}

La utilización de instrumentos infrarrojos de transformada de Fourier presenta tres ventajas principales:

1.- La primera es el rendimiento o ventana Jaquinot, que se obtiene porque estos instrumentos para atenuar la radiación no tienen rendijas y muy pocos elementos ópticos. Por lo tanto la potencia de radiación que alcanza el detector es mucho mayor que en los instrumentos dispersivos y se observan unas relaciones señal/ruido muy superiores.

2.- La segunda ventaja es su elevadísima exactitud en longitud de onda y en precisión, esta propiedad hace posible el promediado de señales, que conduce de nuevo a unos cocientes señal/ruido mejorados.

3.- La tercera ventaja denominada con frecuencia múltiplex o ventaja Fellgett, se consigue porque todos los elementos de la fuente llegan al detector a la vez. Esta característica permite obtener un espectro completo en un breve periodo de tiempo.

Los instrumentos de transformada de Fourier, con respecto a la mayoría presentan una relación señal/ruido que es mejor que la de los instrumentos dispersivos en más de un orden de magnitud, aunque también se caracterizan por sus altas resoluciones y por la elevada exactitud y reproducibilidad en la determinación de frecuencias, siendo especialmente útil cuando se restan los espectros para las correcciones de fondo.

Características del equipo utilizado y condiciones de trabajo.

Espectrofotómetro Magna-IR 760, marca Nicolet.

Para cada espectro se registraron 100 barridos.

La resolución utilizada fue de 2 cm^{-1} .

Se trabajó en el infrarrojo medio, especialmente en la zona de 2200 a 1950 cm^{-1} .

∞ Selección de la molécula sonda

Para escoger la molécula sonda se deben tomar en cuenta diversos criterios relacionados a la técnica de IR tales como

- Interaccionar con su función básica.
- Interaccionar sin reacción (sin descomposición).
- Informar sobre la naturaleza de los sitios ácidos (Sitios Ácidos de Lewis o de Brönsted).
- Informar sobre la fuerza de los sitios ácidos (Fuertes o débiles)
- Interacción gas sólido: para un líquido y/o sólido, presión de vapor de la sonda máxima de 25°C .

En este caso se escogió como molécula sonda al CO ya que cumple los requisitos arriba mencionados.

La molécula de CO es capaz de interactuar con distintos sitios superficiales y distinguir entre sitios del soporte y la fase sulfurada por lo que se le denomina sonda "universal".

De manera esquemática a continuación se muestran los modos de interacción del CO con los centros ácidos presentes en la superficie de los catalizadores.

Sitio Ácido de Lewis



Coordinación en CU

Sitio Ácido de Brönsted



Enlace de Hidrógeno

La información obtenida con esta técnica nos permitirá conocer qué tipo de especies son las que se encuentran presentes en la superficie del catalizador. Además, se podrá determinar el nivel de promoción de la fase MoS₂ por Co y si el uso del agente quelante aumenta la cantidad de sitios activos (fase CoMoS).

Técnica de Adsorción de CO

Para poder optimizar la técnica de adsorción de CO, se hicieron varias pruebas previas que involucraron:

- ☞ **Cantidad óptima de muestra.** Como la técnica de IR es de transmisión se requiere que la pastilla de catalizador a evaluar sea lo más delgada posible. Por ello, se requiere optimizar el peso de modo que cumpla el requerimiento anterior y al mismo tiempo no se rompa durante su manejo.
- ☞ **Temperatura de adsorción.** Se hicieron pruebas de adsorción de CO a temperatura ambiente. Sin embargo, los resultados obtenidos no mostraban los sitios superficiales correspondientes al soporte por lo que se decidió trabajar a temperatura de nitrógeno líquido. De este modo se logra obtener información acerca de os diferentes sitios presentes sobre la superficie del catalizador.
- ☞ **Diseño de la celda.** Se realizaron modificaciones a la celda normalmente utilizada par adsorción de moléculas sonda. Esto debido a que se necesita un medio de enfriamiento para poder realizar la adsorción a temperatura baja (temperatura de nitrógeno líquido).
- ☞ **Presión de CO.** En este caso se hicieron varias pruebas a distintas presiones de CO con todos los catalizadores. Para tal efecto hubo necesidad modificar la línea de vacío para que nos fuera posible introducir presiones muy pequeñas (0.2 Torr).

α Preparación y montaje de la pastilla de catalizador

De los catalizadores de CoMo con y sin agente quelante (EDTA) soportados en SiO_2 se tomó una muestra que se trituroó hasta crear un polvo muy fino con el que se hicieron pastillas circulares, de entre $7\text{-}10\text{ mg/cm}^2$ cada una. Esto se realiza con la ayuda de una prensa y así se obtiene una pastilla muy delgada.

La pastilla se coloca dentro de un porta muestra que tiene un orificio del tamaño exacto de la pastilla para que quede bien sujeta. El portamuestra se introduce en una celda como la que se muestra a continuación que fue especialmente diseñada para la línea de vacío que se utilizará.

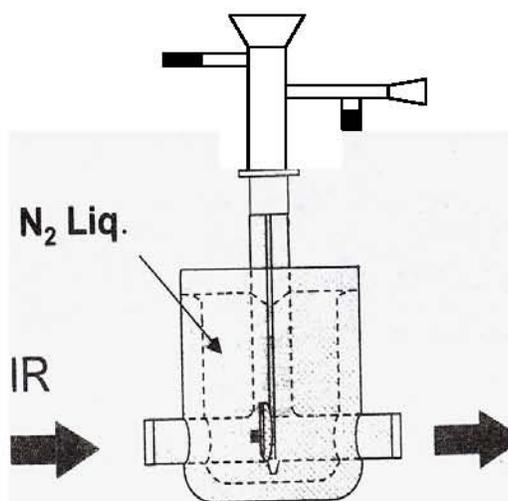


Fig. 7 Diagrama de la celda utilizada.

☞ Sulfuración del catalizador

La celda con la muestra es colocada en un hornillo para darle un tratamiento de sulfuración.

Primero se hace pasar un flujo de 20 ml/min de mezcla H_2S/H_2 (15%v/v), con un aumento gradual de la temperatura de aproximadamente $3^\circ C$ por minuto hasta alcanzar una temperatura de $400^\circ C$. Es importante que se cuide que el aumento de la temperatura sea gradual ya que el complejo de Co formado con el agente quelante es muy sensible a la temperatura y se puede descomponer con cambios bruscos de ésta. Por eso al tener agente quelante no se realiza la etapa de calcinación del catalizador.

A esta temperatura se deja la pastilla por espacio de 2 horas con el mismo flujo.

Después se debe enfriar la muestra hasta llegar a $250^\circ C$, utilizando la misma corriente de gas.

Alcanzada esta temperatura, se cambia el flujo a H_2 y se mantiene así por un lapso de 1 hora.

Se espera a que llegue a temperatura ambiente con el mismo flujo.

Se retira la celda del hornillo y se coloca en el sistema de vacío.

α Sistema de vacío

Se enciende la bomba mecánica y se espera hasta alcanzar un vacío constante.

Con la ayuda de un dedo frío y N_2 líquido se espera una presión de 10^{-3} Torr.

Cambiamos a la bomba difusora y se espera a un vacío mínimo de 10^{-4} Torr.

A continuación se muestra el sistema de vacío utilizado.

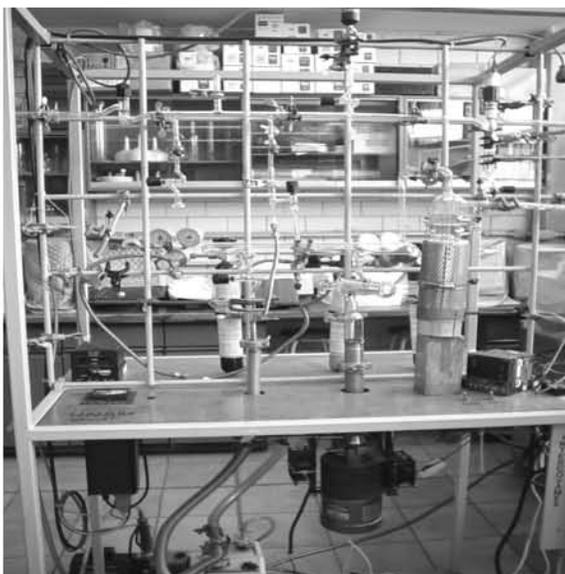


Fig. 8 Línea de vacío empleada

⌘ Pre-tratamiento

Con el vacío ya mencionado y la ayuda de una resistencia se calienta la muestra hasta llegar a 450 °C por un periodo de 2 horas y media.

Posteriormente se retira la resistencia y se deja enfriar la muestra hasta temperatura ambiente.

Se retira celda de la línea de vacío y se toma el espectro IR en el espectrofotómetro de la muestra pretratada.

⌘ Adsorción de la molécula sonda CO

Se vuelve a colocar la celda en la línea y se espera hasta recuperar el vacío. La celda siempre debe estar a temperatura de N₂ líquido.

Se introduce un pulso del gas en la celda para que este entre en contacto con la muestra y se pueda adsorber en la superficie de ésta.

Se quita la celda nuevamente del sistema de vacío y se coloca en el espectrofotómetro para tomar el espectro IR. Lo anterior se repite introduciendo varios pulsos de CO hasta alcanzar 1 Torr al equilibrio.

El CO es evacuado con la ayuda del vacío y se toman dos espectros mas, uno a temperatura de N₂ líquido y otro a temperatura ambiente.

Sin embargo para poder conocer la dispersión de las fases sulfuradas, es necesario caracterizar las muestras con otra técnica de análisis. En este caso se utilizó la técnica de microscopía electrónica de alta resolución (HREM) descrita a continuación.

HREM (Microscopia electrónica de alta resolución)

El uso mas común de un microscopio electrónico en catálisis es medir la distribución de los cristales, saber su tamaño, y también conocer la morfología de materiales soportados y no soportados.

La diferencia entre un microscopio electrónico y uno óptico es que el rayo que incide sobre la muestra no es un rayo de luz como en el óptico, sino un rayo de electrones, y por otro lado se cambian las lentes ópticos por lentes electromagnéticos, el uso de un rayo de electrones mejora la resolución del microscopio.

Fundamento

En microscopia electrónica de transmisión (TEM) el rayo de electrones es generado por una emisión termo-iónica de un filamento calentado (pistola de electrones) este diseño nos proporciona una máxima emisión en un área pequeña, este rayo pasa a través de dos electrodos y un lente condensador. Sobre la muestra se hacen incidir rayos paralelos aquí son dispersados, por medio del lente condensador. El efecto de la repetición de lo anterior equivale a la transmisión de electrones primarios por la muestra.

Algunos electrones son difractados produciendo rayos que tienen un ángulo parecido al de los electrones transmitidos, así seleccionando el ángulo adecuado una imagen de los electrones transmitidos (campo claro) o de los electrones difractados (campo oscuro) es obtenida después de que los electrones pasan por unos lentes intermedios y un lente proyector, se incide sobre una pantalla fluorescente o una placa fotográfica.

Un microscopio electrónico convencional opera a 100 kV con un vacío de 10^{-5} hasta 10^{-6} torr, y es capaz de dar una resolución de 4.5 Å y una amplificación de 300,000 veces, un microscopio de alta resolución es capaz de una resolución de 2.5 Å con aumentos de la imagen del orden de 800 000 a 1,000 000 de veces.

Es importante destacar que el contraste entre el soporte y la fase activa puede no ser suficiente para identificar los cristales del metal. En casos así la imagen proporcionada en el campo oscuro es más útil ya que los cristales producen puntos mucho más claros que los del soporte. [18]

Características del equipo utilizado y condiciones de trabajo.

Microscopio electrónico de alta resolución JEOL JEM 2010

Se operó a 200kV, se utilizó un filamento de tungsteno para producir el rayo de electrones.

Resolución 2.5 Å

Para tomar las micrografías las muestras fueron sulfuradas a las mismas condiciones que en las pruebas de FTIR, para poder observar los sulfuros formados y poder así tener una correlación entre los dos experimentos.

La muestra ya sulfurada se pulveriza y se esparce sobre un portaobjetos que esta conformado por una rejilla de Cu, el porta objetos se introduce en el microscopio.

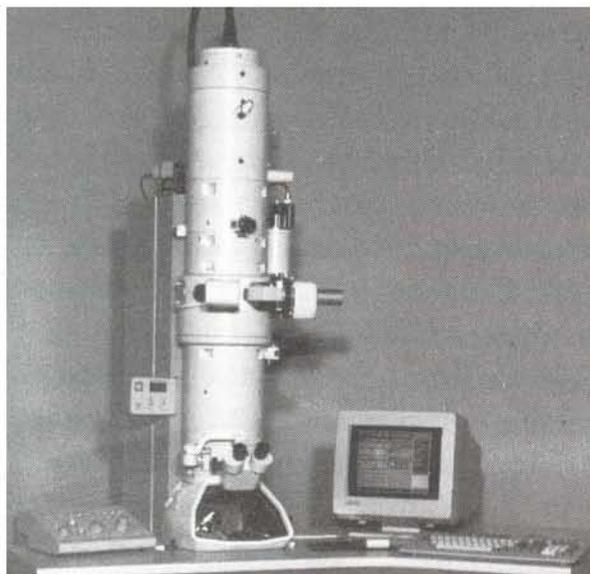


Fig. 10 Microscopio electrónico de alta resolución JEOL JEM 2010

Resultados

y

Discusión

Resultados y Discusión

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos a lo largo de la experimentación, su análisis y discusión en conjunto, con el objeto de poder comprender el efecto del agente quelante en los catalizadores preparados.

Caracterización por FTIR. Adsorción de CO.

Como ya se ha explicado para la caracterización en FTIR se utilizó como molécula sonda el CO, que es una molécula simple, inerte, se adsorbe a bajas temperaturas, y es utilizada en la caracterización de sitios sulfurados. Pequeñas dosis de CO fueron introducidas en la celda hasta 1 Torr al equilibrio, que después fue evacuado a temperaturas de N₂ líquido (100K) y ambiente. Los espectros presentados corresponden al espectro resta obtenido de la substracción de los espectros pretratado y después de la introducción del pulso.

Mediante la adsorción de CO es posible la identificación de las diferentes especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador ya que dependiendo de la fase en la que se este adsorbiendo se tiene una vibración C-O específica.

En la literatura se encuentra reportado el trabajo de Jae Soon-Choi y col [19] quienes después de la adsorción de CO en un catalizador sulfurado de CoMo/Al₂O₃ obtuvieron bandas en ciertas frecuencias características de una fase como se explica a continuación: En el caso de un catalizador de CoMo/Al₂O₃, podemos observar seis bandas principalmente. La de mayor frecuencia se

localiza en 2190 cm^{-1} y es asignada a CO coordinado en sitios ácidos de Lewis de alúmina (Al^{+3}). La siguiente banda se encuentra en 2155 cm^{-1} correspondiente a sitios ácidos de Brönsted es decir CO enlazado por medio de hidrógeno a los grupos OH del soporte. La banda en 2136 cm^{-1} corresponde a CO fisisorbido. Las bandas localizadas a más bajas frecuencias son características de CO coordinado en las fases sulfuradas del catalizador. Para sitios de molibdeno no promovidos (CUS-Mo) en 2110 cm^{-1} , para sitios promovidos de Mo por Co (CUS-CoMoS) 2067 cm^{-1} y para sitios de cobalto no promovido (CUS-Co) en 2055 cm^{-1} aproximadamente.

A continuación se muestran los espectros FTIR obtenidos después de la adsorción de la molécula sonda CO.

Catalizador CoMo/SiO₂

Los espectros obtenidos después de la adsorción de CO se muestran en la Figura 11. Se observa la presencia de máximos en 2079 , 2136 y 2155 cm^{-1} con 1 Torr de CO al equilibrio. La banda en 2079 cm^{-1} se asigna de acuerdo a lo reportado en la literatura por Jai-Soon Choi y col [19] a la vibración de estiramiento C-O adsorbido en un sitio coordinativamente insaturado de Co-Mo-S (fase activa).

La banda en 2136 cm^{-1} corresponde a CO fisisorbido en la superficie del catalizador. La banda en 2155 cm^{-1} es característica de CO en interacción con los grupos hidroxilo del soporte (sitios Brönsted). Como se puede observar en la Figura 11, el aumento en la dosis de CO causa un ligero incremento en la intensidad de la banda asignada a Mo promovido por Co y la aparición de dos máximos localizados en 2136 y 2155 cm^{-1} . El hecho de no observar un máximo en 2110 cm^{-1} (CUS-Mo) y 2055 cm^{-1} (CUS-Co) indica que

se tiene una buena promoción del Mo. Sin embargo, un análisis más detallado de la banda en 2079 cm^{-1} permite observar que la banda no es simétrica indicando una posible contribución de las fases sulfuradas de Co y Mo.

Para determinar la contribución de cada especie en la banda, se procede a realizar un ejercicio de deconvolución de la misma. El resultado obtenido se presenta en la Figura 12, donde se puede notar que la banda con máximo en 2079 cm^{-1} está compuesta por 3 bandas. La banda a mayor frecuencia (2083 cm^{-1}) correspondería a Mo sulfurado sin promover, la banda en (2071 cm^{-1}) correspondiente a fase activa y la de menor frecuencia (2058 cm^{-1}) a Co sulfurado.

Después de la evacuación a temperatura de nitrógeno líquido se observa la desaparición casi completa de las bandas asignadas a CO en interacción con el soporte (2155 y 2136 cm^{-1}) indicando con esto que se trata de sitios muy débiles, por eso solo se podían ver a T de N_2 liq. También se observa una leve disminución de la banda en 2079 cm^{-1} . Sin embargo, al evacuar a temperatura ambiente ésta disminuye considerablemente obteniéndose al mismo tiempo un desplazamiento en el máximo hasta 2068 cm^{-1} . El hecho de observar aún después de la evacuación la presencia de esta banda correspondiente a la fase de activa indica que este tipo de sitios presentan cierta estabilidad es decir son mas fuertes. El máximo encontrado confirma que los resultados de la deconvolución son confiables para la identificación y posible cuantificación de la fase CoMoS. Sólo se mostrarán las deconvoluciones a 1 Torr al equilibrio, ya que en esta presión se ven mas claramente todas las interacciones del CO con las fases presentes en la superficie del catalizador.

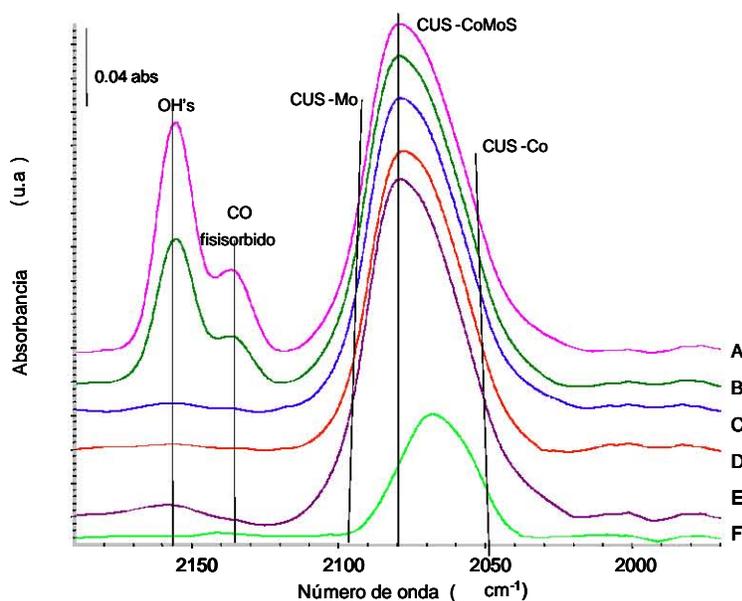


Figura 11. Espectros FTIR para CoMo/SiO₂: (D) – (A) dosis de CO hasta 1 Torr al equilibrio, (E) Después de evacuación a temperatura de nitrógeno líquido, (F) Después de evacuación a temperatura ambiente.

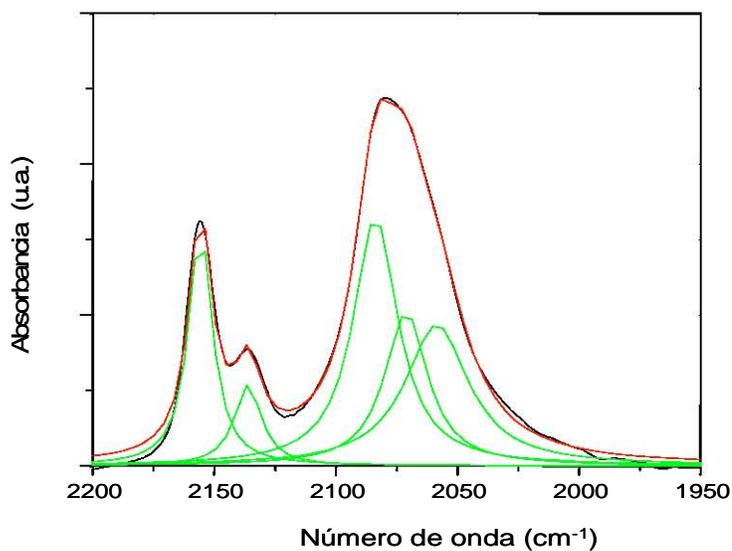


Figura12 Espectro IR para el catalizador CoMo/SiO₂ con CO adsorbido y su deconvolución. P_{CO} = 1 Torr

Catalizador CoMoE/SiO₂ calcinado.

En la Figura 13 se observa que se tiene el mismo número de máximos que en la muestra CoMo/SiO₂. Sin embargo, es evidente un comportamiento diferente en la posición de los máximos obtenidos durante la dosificación de CO. En la primera dosificación de CO, el máximo se presenta en 2070 cm⁻¹ (Fig. 13-F) mismo que se desplaza hasta 2079 cm⁻¹ al incrementar la cantidad de CO introducida (Fig. 13-E) manteniéndose constante hasta una presión de 1 Torr (Fig. 13-A). Asimismo se puede notar que a partir del segundo pulso (Fig. 13-E) se tiene también la presencia de una banda en 2155 cm⁻¹ misma que aumenta de intensidad de manera proporcional con las dosis de CO introducido. Solamente se detecta la presencia de CO fisisorbido, banda en 2136 cm⁻¹, en el espectro IR correspondiente a 1 Torr al equilibrio (Fig. 13-A). Las bandas en 2079 y 2155 cm⁻¹ corresponden a la fase activa y sitios Brönsted respectivamente.

Después de evacuar a temperatura de nitrógeno líquido (Fig. 13-D), la intensidad de la banda asociada a CO fisisorbido desaparece y la correspondiente a CO en interacción con grupos hidroxilo del soporte disminuye notablemente desapareciendo después de evacuación a temperatura ambiente (Fig. 13-G). Con respecto a la banda correspondiente a especies sulfuradas, ésta solamente disminuye de intensidad al realizar las evacuaciones y sufre un desplazamiento hacia menores frecuencias cuando se evacua la muestra a temperatura ambiente.

Al igual que en la muestra CoMo/SiO₂, se observa una banda asimétrica correspondiente a especies sulfuradas por lo que se realiza la deconvolución del espectro IR con 1 Torr en el equilibrio. El resultado de la misma se presenta en la Figura 14, donde podemos observar que esta banda en realidad está compuesta de 3 bandas

una en 2080 cm^{-1} correspondiente a Mo sulfurado sin promover, otra en 2065 cm^{-1} corresponde a la fase activa CoMoS, y la última en 2049 cm^{-1} a Co no promovido.

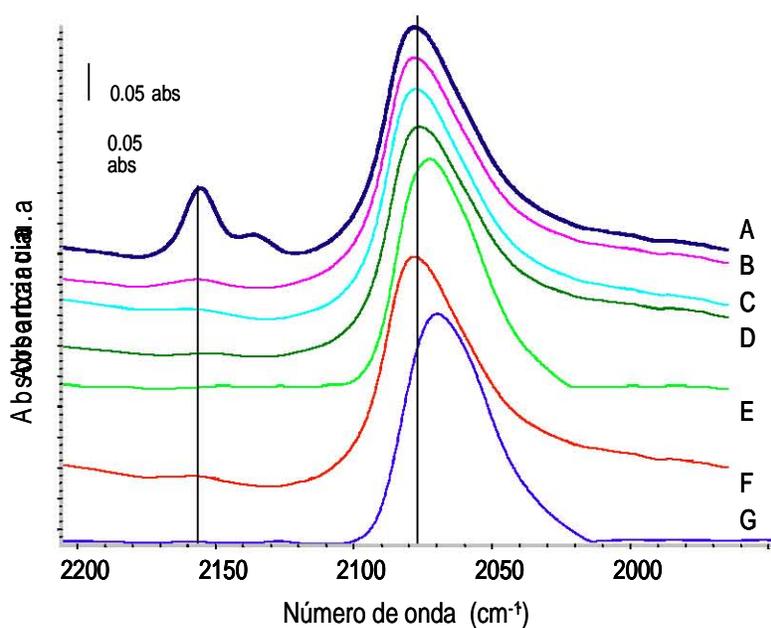


Fig. 13 Espectros FTIR de CoMoE/SiO₂ calcinada: (E) – (A) dosis de CO hasta 1 Torr al equilibrio, (F) después de evacuación a T de N₂ líq, (G) después de evacuación a T ambiente.

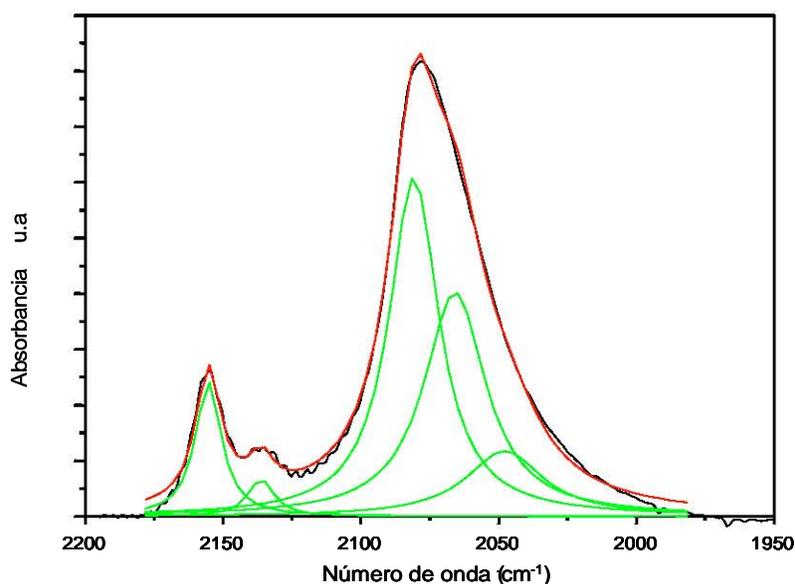


Figura 14 Espectro IR con CO adsorbido y su deconvolución para el catalizador CoMoE/SiO₂ calcinado. P_{CO} = 1 Torr

Catalizador CoMoE/SiO₂

En la Figura 15 se presenta los espectros IR con CO adsorbido y se observa la presencia de 3 máximos al igual que en las muestras anteriores situados en 2072, 2136 y 2155 cm⁻¹. En este caso es más evidente la presencia de un hombro en 2055 cm⁻¹. La banda en 2072 cm⁻¹ se puede asignar a un sitio coordinativamente insaturado de Co-Mo-S (fase activa), la banda en 2136 cm⁻¹ a CO fisisorbido, la banda en 2155 cm⁻¹ a sitios ácidos de Brönsted y por último el hombro en 2055 cm⁻¹, corresponde a Co no promovido.

El hecho de no observar la banda de sulfuro de Mo (2110 cm⁻¹) indica que se tiene una buena promoción del mismo por el cobalto, pero se requiere un análisis mas detallado para saber si esta banda esta conformada por otras bandas. Por lo tanto, se procede a realizar la deconvolución del espectro FTIR a 1 Torr. El resultado se presenta

en la figura 16 donde podemos apreciar que la banda con un máximo en 2072 cm^{-1} está compuesta por tres bandas: la de especies de Co sulfurado en 2041 cm^{-1} , la banda de fase activa CoMoS en 2063 cm^{-1} y por último la correspondiente al hombro es decir a Mo no promovido que se encuentra en 2079 cm^{-1} . La banda correspondiente a CO fisisorbido sólo se presenta en el último espectro es decir a 1 Torr (Fig14-A). Esto indica que el número de sitios disponibles en la superficie del catalizador para interactuar con el CO es mayor en comparación con los presentes en los catalizadores CoMo/SiO₂ y CoMoE/SiO₂ calcinados.

También podemos notar un corrimiento en el máximo al pasar del primer pulso al segundo (Fig. 15-C,D), ya que en el primer pulso existe un hombro formado en 2055 cm^{-1} (CUS-Co) y el máximo de la banda esta en 2068 cm^{-1} . Al introducir una mayor cantidad de CO vemos que el hombro ya no es tan apreciable y el máximo se recorre a 2072 cm^{-1} , este comportamiento sugiere que en la segunda dosis de CO se titularon los sitios de Mo no promovidos y la aparición de esa banda (2072 cm^{-1}) da como resultado el corrimiento hacia mayores frecuencias.

Después de evacuación a temperatura ambiente (Fig. 15-F) la banda principal (2072 cm^{-1}) disminuye notoriamente y el hombro que se encontraba en 2055 cm^{-1} , se convierte ahora en el máximo de la banda, indicando una menor estabilidad de las especies correspondientes a sulfuro de molibdeno.

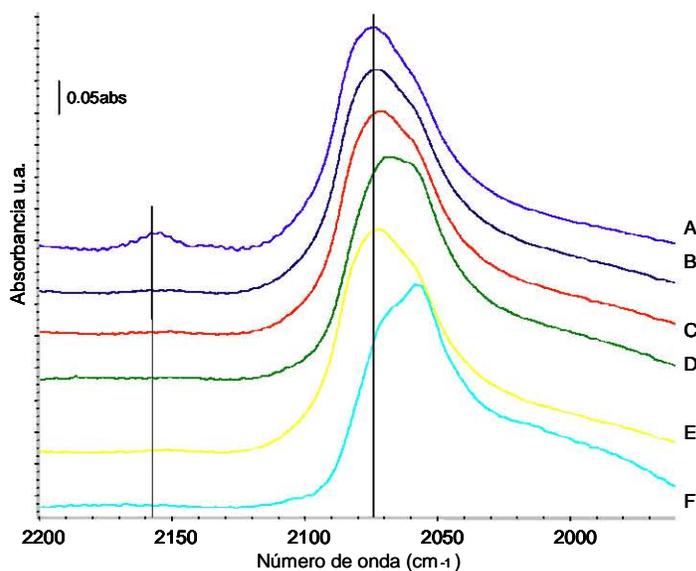


Figura 15. Espectros FTIR de CoMoE/SiO₂: (D) – (A) dosis de CO hasta 1 Torr al equilibrio, (E) después de evacuación a temperatura de nitrógeno líquido, (F) después de evacuación a temperatura ambiente.

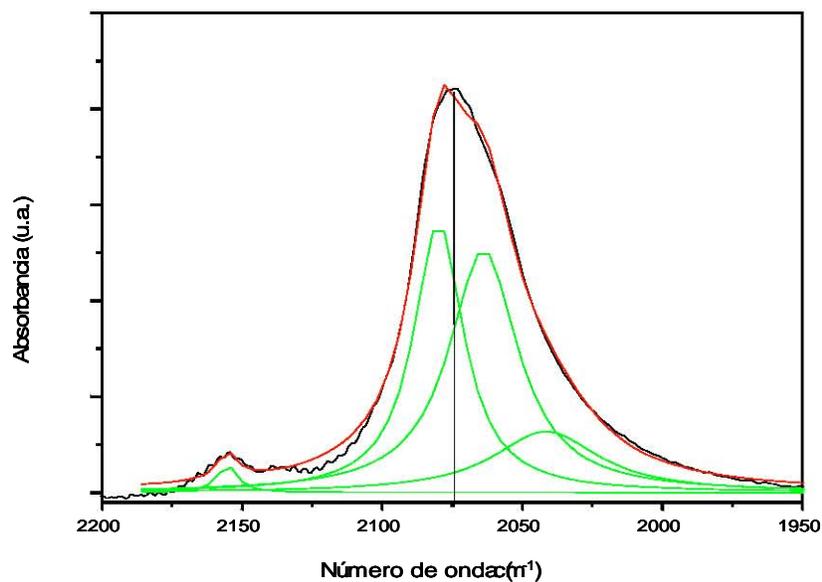


Figura 16 Deconvolución del espectro FTIR con CO adsorbido para el catalizador CoMoE/SiO₂.

Resultados de estudios FTIR

Los resultados numéricos de las deconvoluciones se muestran en el anexo A. Con estos valores podemos cuantificar cada una de las especies anteriormente identificadas, y así analizar de manera más precisa el efecto del agente quelante.

Para evaluar el efecto del agente quelante en la formación de la fase activa (CoMoS) se hará la relación del área bajo la curva correspondiente a la banda IR asignada a la fase activa y a Mo sin promover. El resultado (ver Tabla 2) nos indicará cual es el nivel de promoción de los cristalitas de sulfuro de molibdeno por Co.

Tabla 2. Relación CoMoS/CUS MoS₂ obtenido del área bajo la curva de las bandas correspondientes.

Catalizador	Relación CoMoS/CUS MoS ₂
CoMo/SiO ₂	0.5930
CoMoE/SiO ₂ calcinada	0.8231
CoMoE/SiO ₂	1.2996

Los resultados obtenidos muestran que el agente quelante, EDTA, aumenta visiblemente la formación de fase CoMoS. La menor relación es para la muestra CoMo/SiO₂ con un valor de 0.5930, esto se explica debido a que el Co y Mo se sulfuran al mismo tiempo dificultando de este modo la formación de la fase activa [16]. Para la muestra CoMoE/SiO₂ calcinada se obtiene una relación de 0.8231, 38% más alta que en el caso de la muestra calcinada sin agente quelante. Este aumento puede deberse a que a pesar de que la

muestra se calcina, la presencia del agente quelante en la etapa de preparación ayuda en cierto grado a la dispersión de las fases metálicas y por consiguiente a una mejor formación de fase activa que en el caso de la muestra sin agente quelante.

Por último está el catalizador que tiene agente quelante y no se calcinó CoMoE/SiO₂ en este se puede observar una relación de promoción de Mo por Co mucho mayor de 1.2996 lo que significa un incremento mayor al 100% en comparación con el catalizador preparado sin agente quelante y un incremento del 57% comparado con el catalizador con agente quelante pero calcinado. Este incremento demuestra claramente la importancia del EDTA en la formación del complejo Co-EDTA para un aumento en el número de sitios activos. La figura 17 muestra la estructura complejo formado Co-EDTA.

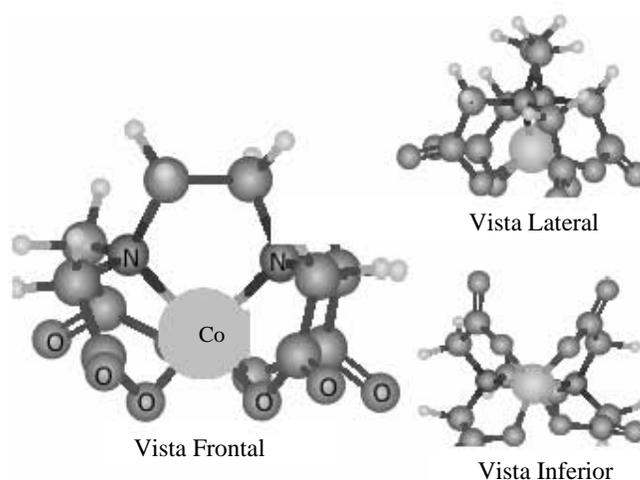


Fig. 17. Estructura tridimensional del complejo de Co-EDTA

Como se tiene reportado en la literatura por Sun M. y col. [15] lo que hace realmente el agente quelante es retrasar a temperaturas mucho mayores la formación del sulfuro de Co por medio de la formación del complejo Co-EDTA. De esta manera, una vez que ya se formó todo el sulfuro de molibdeno (MoS_2) a una temperatura aproximada de $227\text{ }^\circ\text{C}$, el complejo se destruye a esta misma temperatura, dando oportunidad al cobalto de decorar las orillas de los cristalitas MoS_2 y así crear la fase activa CoMoS . [20].

Si el EDTA no se agrega, el sulfuro de Co se empieza a formar a $20\text{ }^\circ\text{C}$ es decir a temperatura ambiente y terminaría de formarse a $100\text{ }^\circ\text{C}$. A esta temperatura el MoS_2 ni siquiera se ha empezado a formar; y la reacción entre los dos sulfuros es mucho mas complicada lo que lleva a una menor producción de fase activa [15]. A continuación se muestra un esquema de esto.

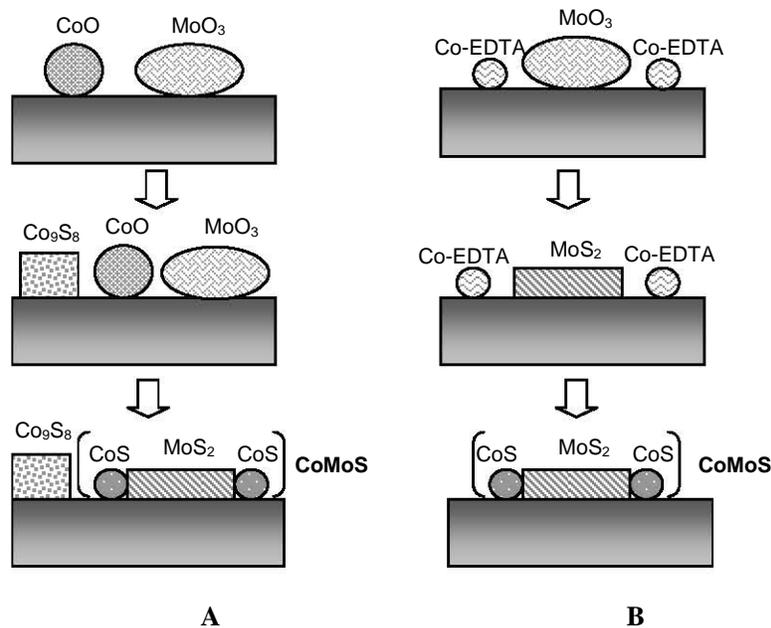


Fig. 18 Efecto del agente quelante EDTA a lo largo de la sulfuración. A) Sin EDTA se forma la fase activa y sulfuro de Co, B) Con EDTA Se forma el complejo con Co y sólo se forma fase activa.

La Figura 19, en donde se muestran los espectros IR después de la adsorción de CO para los tres catalizadores permite distinguir más claramente las diferencias entre ellos. Como podemos observar, el número de sitios sulfurados aumenta considerablemente del catalizador CoMo/SiO₂ sin agente quelante a los catalizadores con agente quelante CoMoE/SiO₂ calcinado y sin calcinar. También existe un desplazamiento del máximo de la banda asignada a especies sulfuradas hacia mayores frecuencias para el catalizador preparado por el método convencional, esto se atribuye a que en esta muestra se tiene una mayor contribución de la banda correspondiente a especies de sulfuro de molibdeno sin promover.

Con respecto a los máximos observados correspondientes a la interacción de CO con el soporte (región de 2125-2200 cm⁻¹) se tiene una mayor intensidad en los máximos para el catalizador (CoMo/SiO₂) indicando una mayor proporción de superficie del soporte no cubierta por Mo y/o Co y por consiguiente una mala dispersión de las fases sulfuradas. En el caso del catalizador CoMoE/SiO₂ la utilización del agente quelante durante la preparación permite obtener una mejor dispersión ya que en el espectro IR podemos observar que esta banda es muy pequeña lo cual indica que la superficie del catalizador esta casi completamente cubierta por Co y Mo y por consiguiente se tiene una buena dispersión de las fases sulfuradas.

Como se mencionó anteriormente, se presenta un corrimiento en la posición de las bandas de la fase activa siendo la de mayor frecuencia para CoMo/SiO₂ en 2071 cm⁻¹, después CoMoE/SiO₂ calcinada en 2065 cm⁻¹ y la de menor frecuencia CoMoE/SiO₂ en 2063 cm⁻¹. Sin embargo, en este caso tratándose del mismo soporte no tenemos un efecto de aumento o disminución de densidad

electrónica, por lo tanto los corrimientos observados solamente se pueden atribuir a un mayor número de sitios coordinativamente insaturados de Mo sin promover lo que hace que el máximo se desplace a mayores frecuencias.

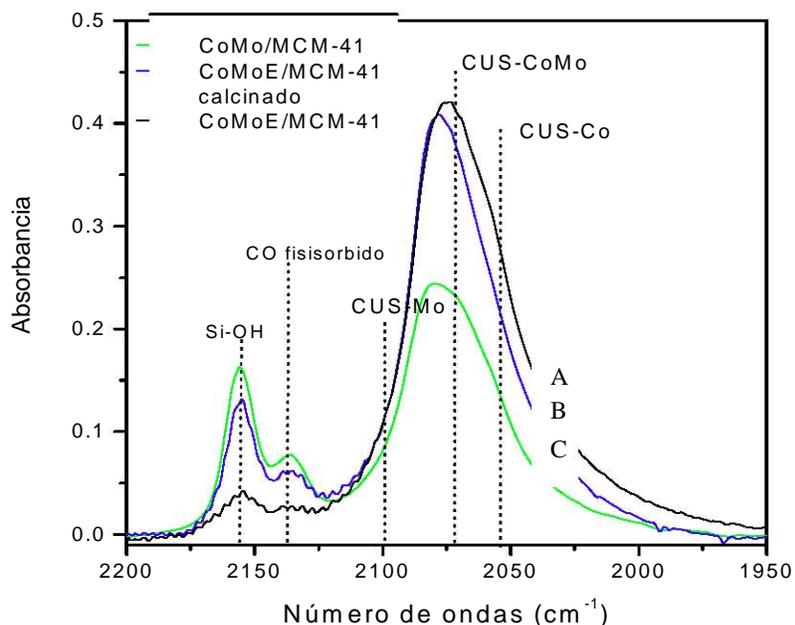


Fig. 19 Espectros FTIR con CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio para los catalizadores CoMo. A) CoMoE/SiO₂, B) CoMo/SiO₂ calcinada y C) CoMo/SiO₂.

A continuación se muestran los resultados de la prueba de actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno para los tres catalizadores, estos datos de actividad catalítica fueron tomados de estudios realizados por el Dr. Mohan S. Rana en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). [22].

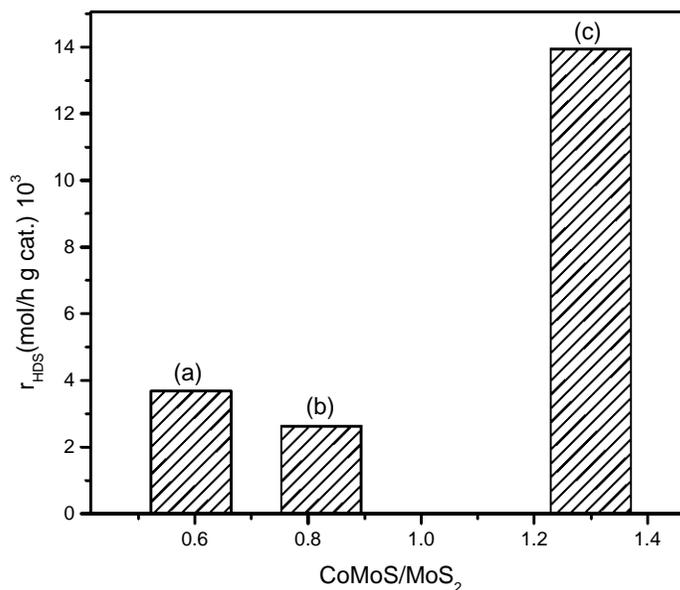


Figura 20. Actividad catalítica en la reacción de HDS de Tiofeno a T=400 °C y presión atmosférica. (a) CoMo/SiO₂, (b) CoMoE/SiO₂ calcinado y (c) CoMoE/SiO₂

Tomando en cuenta los resultados mostrados previamente (Fig. 20) de actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno, se observa prácticamente la misma tendencia con la reportada en este trabajo (Fig 19). Esto confirma que la adsorción de CO y su análisis por FTIR resulta un método confiable para la identificación de las fases sulfuradas presentes en la superficie de los catalizadores de HDT y en particular de la fase activa CoMoS.

Resultados de estudios en HREM

Como ya se había explicado en el desarrollo experimental el uso de la técnica HREM en catálisis nos proporciona una herramienta para conocer la distribución de los tamaños de los cristalitas y su apilamiento. En el presente trabajo se utilizará para conocer el apilamiento de los mismos ya que la medición de la longitud no fue posible realizarla.

En las figura 21a-c se muestran las micrografías de cada catalizador en las cuales se observan los cristalitas de MoS_2 típicos soportados en SiO_2 .

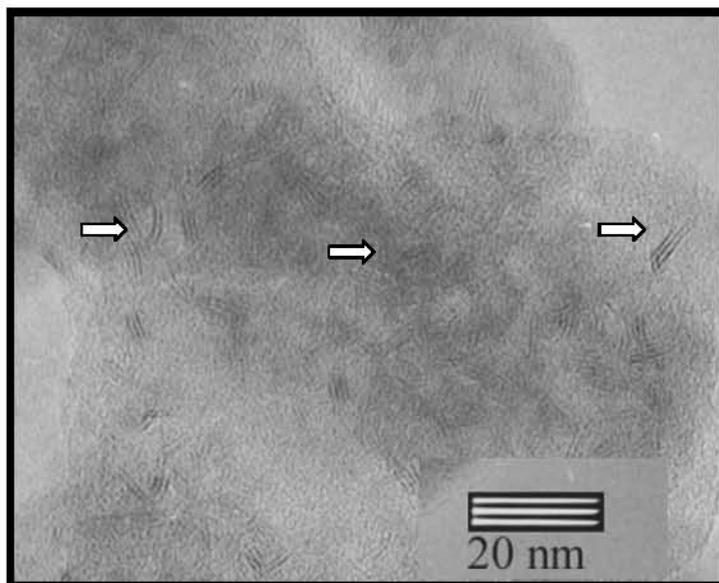


Figura 21-a. Micrografía del catalizador CoMo/SiO₂. Las flechas indican cristalitas de MoS₂.

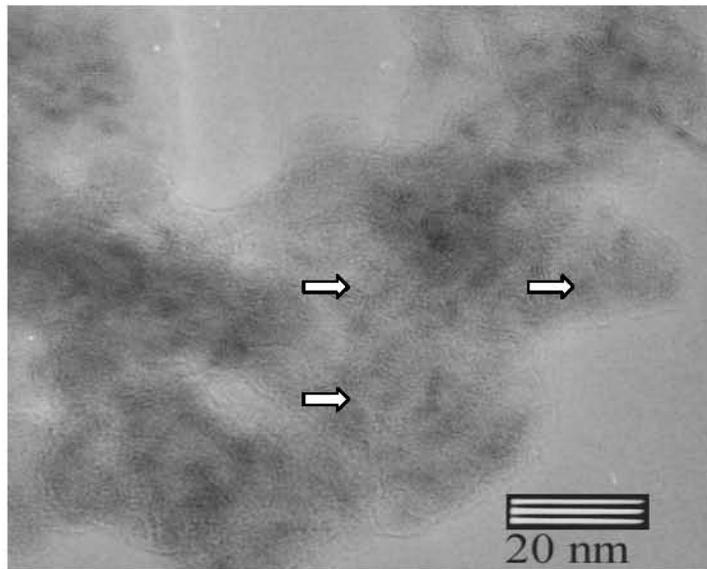


Figura 21-b Micrografía del catalizador CoMoE/SiO₂ calcinado. Las flechas indican los cristallitos de MoS₂.

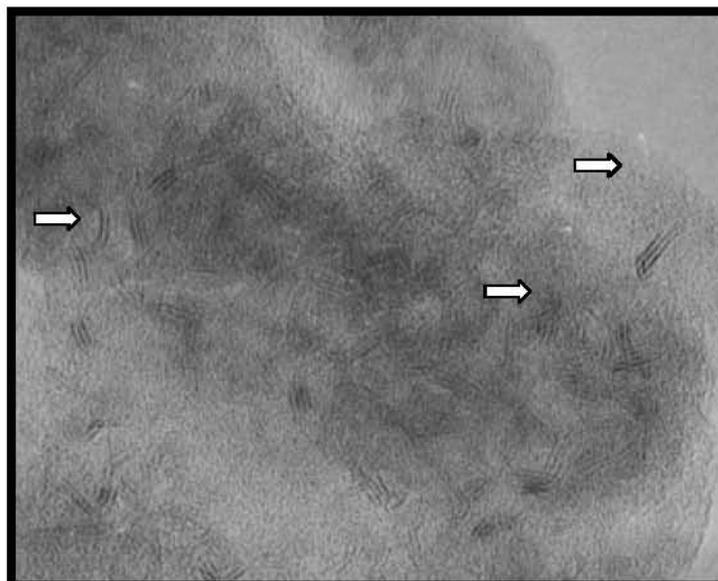


Figura 21-c Micrografía del catalizador CoMoE/SiO₂. Las flechas indican los cristallitos de MoS₂.

Después de la medición de los cristalitas de MoS₂, para cada muestra de catalizador, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3. El EDTA incorporado durante la síntesis del catalizador da como resultado un menor grado de apilamiento (2.60 capas), indicando que para el catalizador con agente quelante se obtuvo una mejor dispersión de la fase sulfurada de molibdeno. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por FTIR.

Tabla 3. Apilamiento promedio para los catalizadores sulfurados

Catalizador	Número promedio de capas (n)
CoMo/SiO ₂	3.8
CoMoE/SiO ₂ calcinado	3.5
CoMoE/SiO ₂	2.6

En resumen la adsorción de CO y su análisis por FTIR permite la identificación de sitios activos en catalizadores sulfurados de Co y Mo de manera directa. Debido a que la molécula de CO es inerte, en nuestro sistema nos permite una identificación más precisa y confiable a diferencia de otras moléculas sondas reportadas en la bibliografía [21]. Además, de ser una técnica de caracterización de catalizadores sulfurados más accesible para los grupos de investigación. Por otro lado, los resultados de microscopía electrónica permitieron corroborar que en el catalizador preparado con agente quelante se tiene una mejor dispersión, es decir, un mayor número de sitios de borde.

Conclusiones

Conclusiones

El presente trabajo de investigación da lugar a las siguientes conclusiones:

- ☞ La implementación de la técnica de adsorción de CO y su análisis por espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier permitió caracterizar catalizadores para hidrotratamiento CoMo soportados en sílice. Mediante el uso de esta técnica fue posible identificar y cuantificar a la fase activa, CoMoS.

- ☞ La adsorción de CO como molécula sonda permite obtener información confiable acerca de los sitios superficiales correspondientes a las fases sulfuradas de Co y/o Mo, así como los presentes en la superficie del soporte.

- ☞ La incorporación de un agente quelante como EDTA durante la etapa de preparación permite incrementar el nivel de promoción de molibdeno por cobalto. Esto se corroboró al obtener la relación del área bajo la curva correspondiente a las bandas asignadas a CUS-CoMo y CUS-Mo.

- ☞ Se tiene un menor apilamiento de los cristalitas de MoS₂ cuando se incorpora EDTA en la etapa de impregnación como se corroboró con los resultados de HREM.

Conclusiones

La implementación de la técnica de caracterización por FTIR mediante adsorción de CO permitirá la identificación de la fase mixta Co(Ni)Mo(W)S en catalizadores de hidrotratamiento de manera confiable, además de ser una técnica accesible para los diversos grupos de investigación en el área.

Anexo

Anexo A

Resultados de las deconvoluciones para los tres catalizadores.

	OH's	CO fisisorbido	CUS-Mo	CUS- CoMoS	CUS-Co
CoMo/SiO₂					
Número de onda (cm ⁻¹)	2155.63	2136.14	2083.66	2071.04	2058.48
Área (cm ²)	2.887	1.141	5.739	3.403	4.684
CoMoE/SiO₂ calcinada					
Número de onda (cm ⁻¹)	2155.33	2136.21	2080.72	2065.89	2047.86
Área (cm ²)	2.160	0.609	10.443	8.596	3.132
CoMoE/SiO₂					
Número de onda (cm ⁻¹)	2155.20	---	2079.84	2063.84	2041.52
Área (cm ²)	0.389	---	9.559	12.432	4.592

Referencias

Bibliográficas

Referencias Bibliográficas

- 1) van Santen R. A., Niemantsverdriet J. W., Chemical Kinetics and Catalysis, Plenum, New York, 1995.
- 2) Zdražil, Catalysis Today, 3, (1988), 269.
- 3) Coulier L, Hydrotreating Model Catalysis: from characterization to kinetics, Tesis de doctorado, 2001.
- 4) Song C., X. Ma, Applied Catalysis B: Environmental, 41, (2003), 207-238.
- 5) <http://www.csun.edu/~hcchm003/321/32151705.pdf>
- 6) www.drcalderonlabs.com/Publicaciones/Cartilla_Quelatos.pdf
- 7) Topsøe H., Clausen B. S., Massoth F. E., Anderson J. R., Boudard M., Catalysis-Science and Technology, 11, (1996), 135-186.
- 8) Van Veen J. A. R., Colijn H. A., Hendriks R. A. J. M., van Welsenens J. A., Fuel Process Technology, 35, (1993), 137.
- 9) Medici, L., and Prins, R., Journal of Catalysis, 163, (1996), 38-49.
- 10) Coulier L, de Beer V. H. J., van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W., Journal of Catalysis, 197, (2001), 26-33.

- 11) Kabe K., Ishihara A., Qian W., Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, Kodansha, Tokyo, 1999.
- 12) Cattaneo R., Shido T., Prins R., Journal of Catalysis, 185, (1999), 199-209.
- 13) Cattaneo R., Weber, Shido T., Prins R., Journal of Catalysis, 191, (2000), 225-245.
- 14) Bouwens S. M. A. M., van Zon F. B. M., van Dijk, van der Kraan A. M., de Beer V. H. J., van Been J.A.R., Koningsberger D.C., Journal of Catalysis, 146, (1994), 375.
- 15) Sun M., Nicosia D., Prins R., Catalysis Today, 86, (2003), 173-189.
- 16) Coulier L., Beer V. H. J., van de Veen J. A. R., Niemantsverdriet J. W., Topics in Catalysis, 13, (2000), 99.
- 17) Shimizu T, Hiroshima K, Honma T, Mochizuki T, Yamada M, Catalysis Today 45, (1998), 271-276.
- 18) Sargent C. M., Embury J. D., "Transmission and Scanning Electron Microscopy", Department of Metallurgy and Materials Science, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada.
- 19) Choi J-S., Mauge F., Pichon C., Olivier-Fourcade J., Jumas J. C., Petit-Clair C., Uzio D., Applied Catalysis, 267, (2004), 203-216.
- 20) van Veen J. A. R., Gerkema E., van der Kraan A. M., Knoester A., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 22, (1987), 1684.

21) Ivanova E., Hadjiivanov K., Dzwigaj S., Che M., *Microporous and Mesoporous Materials*, 89, (2006), 69-77.

22) Rana M., Galvez M. L., Mar F., Maity S. K., Ancheyta J., *Instituto Mexicano de Petróleo (IMP)*, 2006.