

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**"ESTUDIO DE LA HIDRODESULFURACIÓN DE  
DIBENZOTIOFENO SOBRE Co/Mo SOPORTADO EN  
ALÚMINA CONVENCIONAL MODIFICADA CON FÓSFORO"**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**I.Q. GILDARDO TORRES OTÁÑEZ**

Tutor: Dr. Sergio Fuentes Moyado

México, D.F.

2012



Universidad Nacional  
Autónoma de México



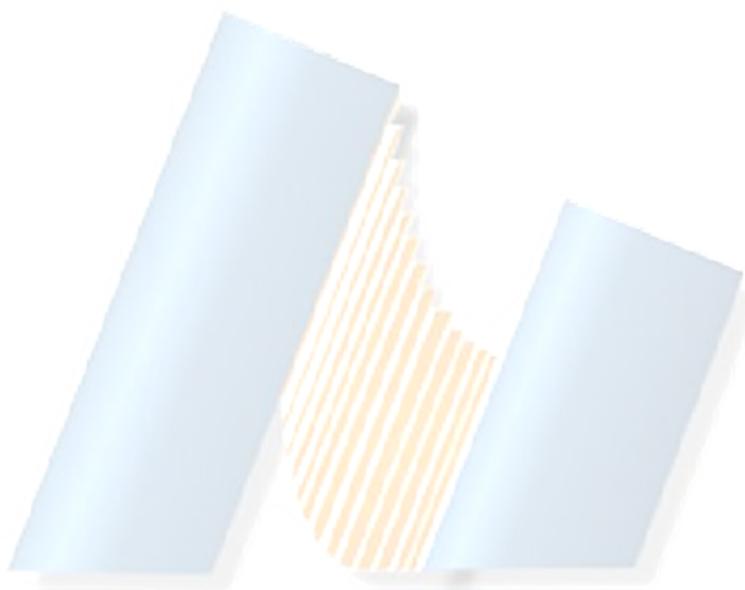
**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**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).

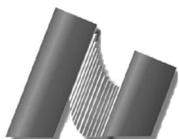
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

*El trabajo descrito en esta tesis se realizó en el Laboratorio de Catálisis del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM campus Ensenada en Ensenada, Baja California. Bajo la asesoría del Dr. Sergio Fuentes Moyado. Siendo financiado este trabajo por el proyecto SENER-CONACyT HDS 117373.*



*CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA*

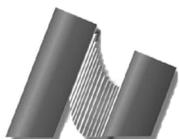
*UNAM*



A mis padres

*Jesús Margarita Otáñez Urra*

*Gildardo Torres García*



## **Agradecimientos**

Les agradezco a mis padres por todo lo que me han brindado, por todos los esfuerzos y sacrificios realizados para lograr juntos llegar a esta meta, por la confianza que han depositado en mí, por los consejos y palabras de aliento.

A mis hermanos Margarita y Jesús Ramón Torres Otáñez, por apoyarme y haber estado siempre conmigo en todos los momentos tanto buenos como malos de nuestra vida juntos. Al igual que toda mi familia apegada a mí también se los agradezco tanto tíos y primos.

A Zaira Bedolla por estar siempre conmigo en todos los momentos felices, tristes, y pasar tantos momentos tan maravillosos a su lado, por su gran apoyo y motivación para salir adelante.

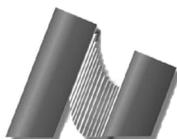
Al Doc. Sergio Fuentes por brindarme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo y por todo su apoyo brindado durante todo mi trabajo de tesis.

Al Doc. Trino Zepeda, Doc. Jorge Noé Díaz y Doc. Gabriel Alonso por todo su apoyo, regaños y sus buenos comentarios que me hicieron para lograr sacar adelante mi tesis.

A la Doc. Amelia Olivas por su apoyo en mis primeros años de estadía en la institución y por todo su apoyo brindado.

A mis amigos Rene, Jassiel, Carmen Castro, Ernesto, Rosario (yocu), Luis, Aldo, Marisol y Carlos Gallardo, por su gran apoyo, por su amistad y por todos los momentos que pasamos durante todo este tiempo.

A CONACyT por la beca que me otorgó para mis estudios ya que sin ella no podría haber hecho esto.

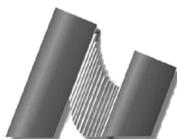


## RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio sobre el efecto del fósforo en un soporte de alúmina comercial ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) para la preparación de catalizadores para hidrodesulfuración (HDS) a base de Cobalto-Molibdeno ( $\text{Co-Mo-P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Los catalizadores fueron preparados con diferentes cantidades de fósforo para ver el efecto de éste en el material. Así, el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue impregnado con cantidades de 0 a 2 % en peso de fósforo, secado y calcinado, caracterizando las muestras por difracción de rayos-X, fisisorción de nitrógeno y Uv-Vis. La incorporación del fósforo en la estructura del material hace que cambien sus propiedades superficiales ligeramente, observando una baja de su área superficial conforme va aumentando la cantidad de fósforo, entre cada uno de los soportes disminuye entre los 10 y 15 % su área superficial y teniendo una disminución de su área superficial entre el de menor y el de mayor cantidad de P de aproximadamente 30%.

Por difracción de rayos-x se pudieron identificar fases de  $\text{CoMoO}_4$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  en los catalizadores calcinados. Los precursores fueron preparados por impregnación incipiente del soporte usando una solución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y nitrato de cobalto hexahidratado  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para obtener una concentración de 14% en peso de Mo y 3.8% en peso de Co de las cuales fueron sometidas a caracterización en Difracción de Rayos-X (DRX), Reducción a Temperatura Programada (TPR), Uv-Vis, Fisisorción de Nitrógeno y Espectroscopia Raman. Los catalizadores fueron evaluados en la hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT), la reacción de HDS fue llevada a cabo en un reactor Parr por lotes a 320 °C.

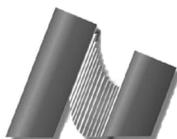
La actividad catalítica de los catalizadores preparados se comparó con un catalizador industrial AKZO. Los catalizadores preparados presentaron una actividad igual o mayor que la del AKZO con la adición del fósforo al material. La adición de fósforo también promocionó un aumento de hasta 10% en la conversión de DBT en la reacción de HDS, conforme el porcentaje de P va aumentando desde 0.5 a 2 % en peso.



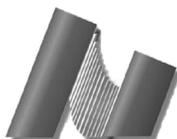
# Índice

Agradecimientos .....	iv
RESUMEN .....	v
Índice .....	vi
Capítulo I Introducción y Objetivos .....	1
1.1.- Introducción .....	1
1.2 Objetivos .....	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos específicos. ....	3
Capítulo II ANTECEDENTES.....	4
2.1 Hidroprocesamiento.....	4
2.2 Subdivisión de una refinería.....	8
2.3 Catálisis.....	10
2.4 Clasificación de los catalizadores .....	11
2.5 Características de los catalizadores.....	12
2.6 Composición del catalizador .....	14
2.6.1 Soportes de catalizadores .....	15
2.7 Preparación de materiales catalíticos .....	16
2.7.1 Método de impregnación.....	16
2.7.2 Intercambio iónico .....	17
2.8 Métodos de Precipitación.....	18
2.8.1 Coprecipitación.....	18
2.8.2 Deposición-Precipitación .....	19
2.8.3 Secado .....	20
2.8.4 Calcinación .....	21
2.9 Caracterizaciones de catalizadores sólidos.....	21
2.9.1 Composición y estructura química.....	23
2.9.2 Textura y propiedades mecánicas .....	23
2.9.3 Actividad catalítica .....	23
Capítulo III.....	27
3.1 Técnicas de caracterización.....	27

---

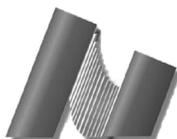


3.2 Medición del área superficial .....	28
3.3 Área superficial total.....	28
3.4 Medición del área metálica.....	30
3.5 Distribución en el tamaño de poro.....	30
3.6 La isoterma BET.....	31
3.7 Dispersión metálica.....	32
3.8 Métodos térmicos de análisis.....	32
3.9 Reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en ingles).....	33
3.10 Difracción de rayos-X.....	35
3.11 Tamaño de partícula.....	38
Capítulo IV.....	39
4.1 Preparación de los materiales .....	39
4.2 Cálculos estequiométricos .....	41
4.3 Preparación de soluciones para Mo y Co.....	43
Capítulo V.....	45
Resultados y Discusiones.....	45
5.1 Fisisorción de nitrógeno.....	45
5.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR por sus siglas en ingles) .....	47
5.3 Difracción de Rayos-X.....	50
5.4 Espectroscopía de reflectancia difusa.....	52
5.6 Espectroscopia Raman .....	54
5.5 Actividad catalítica .....	55
5.5.1 Hidrodesulfuración de DBT en un reactor por lotes.....	55
5.5.2 Gráficas de Selectividad para cada uno de los catalizadores.....	60
Conclusiones.....	61
Referencias .....	63
Anexos.....	65
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES .....	66
Espectroscopia Infrarroja .....	66
Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X.....	68
Microscopia Electrónica de Transmisión.....	72



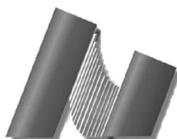
## LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Pág.
1	Diagrama esquemático del proceso de refinación del petróleo.....	6
2	Clasificación de los catalizadores.....	11
3	Vías de reacción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT).....	26
4	Diagrama de la mayoría de las técnicas de caracterización que pueden ser aplicadas al estudio de los catalizadores. El círculo representa la muestra bajo estudio, la flecha hacia el interior representa una excitación, y la flecha hacia afuera indica como la información debe ser extraída.....	27
5	Isotermas típicas de adsorción BET.....	28
6	Método t para el cálculo del área superficial de sólidos .....	29
7	Sistema de Reducción a Temperatura Programada.....	34
8	Los rayos-X dispersados por los átomos en una red ordenada .....	36
9	Rampa de calcinado de los soportes con fósforo.....	40
10	Rampa de calcinación de los catalizadores.....	42
11	Isotermas de los catalizadores calcinados .....	46
12	Patrones de TPR de los catalizadores CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con diferentes concentraciones de P: a) 0.0%, b) 0.5%, c) 1.0%, d) 1.5% y e) 2.0%.....	48
13	Difracción de rayos X para los materiales calcinados de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P: a) 0.0 % P, b) 0.5 % P, c) 1.0 % P, d) 1.5 % P, e) 2.0 % P.....	50
14	Resultados de difracción de rayos X para los materiales calcinados a 450 °C con CoMo- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : a) 0.0 % P, b) 0.5 % P, c) 1.0 % P, d) 2.0 % P.....	51
15	Resultados de los espectros de Reflectancia Difusa para los materiales con CoMo-P/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con diferentes cantidades de fósforo calcinados a 450 °C.....	52
16	Espectroscopía Raman de los soportes y catalizadores calcinados.....	54
17	Reactor por lotes utilizado para las reacciones de HDS de DBT.....	55
18	Velocidad de reacción de los catalizadores CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la HDS de DBT. Reactor por lotes a 320°C y 800 psi con 500 ppm de S.....	57
19	Comparación de la selectividad de los catalizadores CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la HDS de DBT calculadas a 50% de conversión.....	58
20	Gráfica de selectividad vs % en peso de fósforo de los diferentes catalizadores. ....	59
21	Trayectoria de los rayos en un Microscopio Electrónico de Transmisión.....	73



## LISTA DE TABLAS

Tabla	Título	Pág.
1	Resultados del área superficial de los soportes con diferente concentración de P....	45
2	Propiedades físicas de los catalizadores calcinados. ....	45
3	Valores de temperatura del máximo de cada pico de reducción.....	49
4	Velocidades de reacción de DBT con catalizadores de CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con diferentes cantidades de P.....	56
5	Selectividad de catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la HDS de DBT.....	57
6	Resultados de selectividad y velocidades de reacción de DBT, DSD y HID para cada uno de los catalizadores con diferente porcentaje en fósforo (P).....	59
7	Notación espectroscópica usada en XPS y AES.....	70



## Capítulo I Introducción y Objetivos

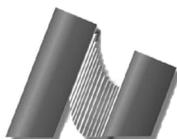
### 1.1.- Introducción

Los productos provenientes de la destilación del petróleo crudo suelen agruparse en tres categorías: destilados ligeros [gas licuado de petróleo (GLP), naftas], destilados medios (keroseno, diesel), productos pesados y residuos (combustible pesado, aceites lubricantes y asfalto) [1]. Estos cortes del petróleo contienen hidrocarburos con átomos en su estructura tales como: azufre (S), nitrógeno (N), oxígeno (O) y cloro (Cl), los cuales pueden ser removidos por hidrotratamiento (HDT).

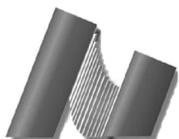
La gran demanda de combustibles fósiles que se tiene hoy en día, ha ocasionado un gran daño al medio ambiente, debido a la emisión de SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y aromáticos resultantes de su combustión. Lo anterior ha llevado a la tarea de producir los combustibles derivados del petróleo con bajos contenidos de contaminantes. Esto ha sido el motor que ha impulsado la investigación para mejorar el rendimiento de catalizadores de hidrodesulfuración (HDS).

De hecho, las limitaciones legales sobre el contenido de azufre en los combustibles son cada vez más estrictas y las refinerías de petróleo requieren reducir el contenido de azufre en sus productos comerciales. Por ejemplo, el contenido de azufre en el diesel en los países europeos ha sido reducido de 350 a 50 ppm de S en el 2005 [2]. En México, en este momento se cumplen con la norma mexicana [3], en el 2005 este problema pasó de 500 ppm de S a 15 ppm de S para el diesel en el 2009 [4] y para las gasolinas llegó hasta 50 ppm de S tanto en Magna como en Premium. Otro ejemplo sería en los Estados Unidos la cantidad máxima de azufre tolerada en la gasolina ha sido disminuida a 15 ppm [5], y para todos los combustibles para transportes en la Unión Europea ha sido reducido a menos de 10 ppm en 2009 [6] y en 2007 en Japón [7].

El hidrotratamiento (HDT) es además utilizado para transformar compuestos insaturados a sus correspondientes hidrocarburos saturados. Los hidrocarburos insaturados (olefinas y alquinos) contienen enlaces carbono-carbono múltiple (doble, triple o ambos) son insaturados, por lo que contienen menos hidrógenos por carbono que las parafinas. El HDT es uno de los mayores procesos para limpiar las fracciones del petróleo de impurezas tales como: azufre, nitrógeno, compuestos oxigenados, compuestos clorados, aromáticos y metales como Ni y V [8].



Esto se lleva a cabo usando hidrógeno en el proceso donde reacciona con los diferentes componentes del petróleo en presencia de un catalizador. Los catalizadores, son los sulfuros de cobalto y molibdeno sobre alúmina, regularmente usados para HDT. Estos catalizadores generalmente tienen un soporte de alúmina porosa, impregnados con combinaciones de cobalto (Co), níquel (Ni), molibdeno (Mo) y tungsteno (W) y comúnmente son porosos con áreas superficiales de (200-300 m<sup>2</sup>/g) [8]. Los catalizadores de Co-Mo son los más populares para desulfuración del petróleo, mientras que los catalizadores Ni-Mo se eligen cuando se requiere de una actividad más alta para la saturación de compuestos aromáticos polinucleares (el naftaleno, antraceno, pireno), o para la remoción simultánea de nitrógeno y compuestos sulfurados. Los catalizadores de Ni-W son a menudo usados para la saturación de compuestos aromáticos [8].



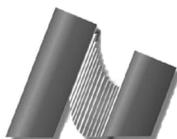
## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo general.

- Investigar el efecto del fósforo en la preparación de catalizadores de CoMo usados para hidrodesulfuración (HDS).

### 1.2.2 Objetivos específicos.

- Modificar el soporte del catalizador con diferentes % en peso de fósforo sobre la gama alúmina.
- Sintetizar catalizadores a base de CoMo con los soportes modificados.
- Caracterizar los catalizadores mediante difracción de rayos-X (DRX), fisisorción de Nitrógeno, reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en ingles), UV-Vis y Espectroscopía Raman.
- Evaluar el comportamiento catalítico de los materiales en la HDS de DBT.
- Correlacionar la caracterización fisicoquímica con los resultados de actividad.



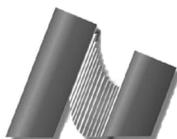
## Capítulo II ANTECEDENTES

### 2.1 Hidroprocesamiento

El Hidroprocesamiento es diseñado para mejorar la calidad de los productos de la refinería mediante el uso de  $H_2$ . Los procesos típicos incluyen hidrocraqueo (a veces conocido como hidrorefinación), hidroisomerización e hidrotratamiento (procesos de desulfuración, desnitrógenación y desmetalización). El proceso de hidrocraqueo abarca desde el tratamiento de cantidades bajas de materia prima que contiene azufre, nitrógeno y metales pesados, lo que no es adecuado para las unidades de reformación catalítica y unidades de craqueo. El hidrocraqueo es además un proceso adecuado para la conversión de flujos que tienen un alto contenido de aromáticos. El proceso de hidrorefinación opera a condiciones moderadas de temperatura y a alta presión (entre los 300-500°C y los 40-200 bar). Los reactores de hidrotratamiento son operados entre los 300 y los 400 °C y una presión de 3.5-70 bar [9].

*El hidrotratamiento (HDT)* es una de las operaciones más importantes en las refinerías e involucra un cambio en la estructura de las moléculas de los hidrocarburos y puede ser dividido en diferentes reacciones dependiendo del elemento que se desee reducir en cantidad o eliminar. De tal modo que las reacciones de hidrogenólisis de moléculas que contienen azufre son denominadas con el nombre de hidrodeshulfuración (HDS); la ruptura de moléculas nitrogenadas y eliminación del nitrógeno se llama hidrodeshnitrogenación (HDN); la eliminación de olefinas o compuestos aromáticos se conoce como hidrogenación (HID), la hidrodeshmetalización (HDM) y por último, la remoción de oxígeno se conoce como hidrodeshoxigenación (HDO).

Las reacciones se llevan a cabo sobre la superficie del catalizador; sin embargo, hay diferencias en la velocidad de remoción del azufre, nitrógeno y oxígeno de la fracción donde están contenidas. La dificultad o facilidad de dicha remoción se debe a la estructura química de las moléculas donde se encuentra el heteroátomo y del catalizador que se use. El nitrógeno por lo general se localiza en compuestos heterocíclicos, por lo que la HDN es más difícil que la HDS.



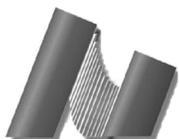
Las aplicaciones de hidrotratamiento están relacionadas cercanamente a la distribución deseada de diferentes productos y sus requerimientos de composición. El empleo de fuentes energéticas alternativas al petróleo y el uso de mayor cantidad de crudos pesados ha traído como consecuencia la necesidad de procesos adicionales para la conversión a productos más ligeros y con mayor valor. Dependiendo de las características del producto final se pueden emplear diferentes rutas y variables de las mismas.

El hidrotratamiento alcanza los siguientes objetivos:

1. Remover impurezas, tales como azufre, nitrógeno y oxígeno para el control de las especificaciones de los productos finales o para la preparación de la alimentación de procesos futuros.
2. Remoción de metales, usualmente en un reactor catalítico, los compuestos órgano metálicos son hidrogenados y descompuestos, resultando de esto una deposición del metal en los poros del catalizador.
3. Saturación de olefinas y sus compuestos inestables.

*La hidrodesulfuración (HDS)* ha sido desde hace mucho tiempo uno de los procesos más importantes en las refinerías de petróleo. La reacción ha sido estudiada extensamente desde los años 1930. Con la llegada de leyes más estrictas para la protección al medio ambiente, especialmente sobre el contenido de azufre en el combustible diesel, ha renovado el interés en la HDS. La reactividad de la HDS depende críticamente del tamaño molecular y la estructura del compuesto azufrado.

*La hidrodesnitrogenación (HDN)* ha sido el foco de atención recientemente ya que la remoción del nitrógeno es necesaria para alcanzar los niveles de azufre (S) requeridos por las especificaciones del combustible. Si no son removidos, los compuestos nitrogenados (N) inhiben la HDS y otras reacciones a causa de su adsorción preferencial sobre los sitios catalíticos. La remoción del nitrógeno es requerido para mantener las emisiones de NO<sub>x</sub> por debajo de los niveles regulatorios. Además, si están presentes, los compuestos nitrogenados afectan la estabilidad de los combustibles [10].



*Hidrodesmetalización (HDM).* En el petróleo están presentes trazas de níquel y vanadio en forma de compuestos organometálicos de alto peso molecular; la cantidad de éstos aumenta con el incremento del punto de ebullición. Por ejemplo, las porfirinas son compuestos en donde el átomo metálico está rodeado por cuatro anillos de tipo pirroles; a los cuales se asocian los asfaltenos que contienen heteroátomos de azufre, nitrógeno y oxígeno.

El consumo de hidrógeno constituye un factor muy importante en los esquemas de refinación. Los catalizadores y los procesos correspondientes deben ser capaces de hacer selectivamente la HID o la hidrogenólisis, o una proporción bien definida de cada una que dependerá de los requerimientos y del tipo de carga. La selectividad es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más de los productos deseados. Se define como el porcentaje de reactante consumido que forma los productos deseados. La selectividad de un catalizador puede ser tanto o más importante en algunos casos que su actividad. Tanto el tipo de catalizador como la naturaleza de la alimentación o las condiciones del proceso, influyen en la forma y en la cantidad de la alteración de la actividad y selectividad del catalizador.

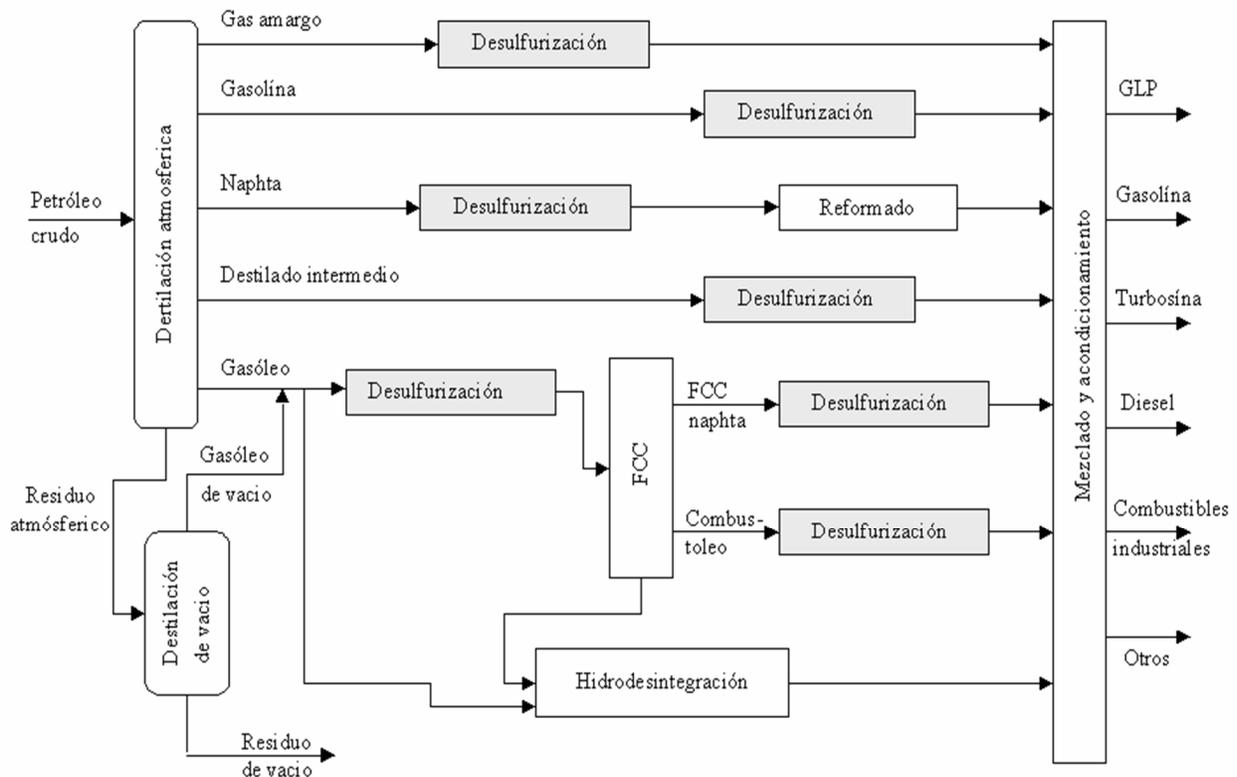
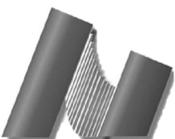


Fig. 1. Diagrama esquemático del proceso de refinación del petróleo.



En la Fi. 1 se muestra un esquema del proceso de refinación del petróleo, donde aparecen los diferentes procesos que se llevan a cabo para la refinación del petróleo crudo. De igual manera se puede observar donde se lleva a cabo la desulfurización de los productos de la destilación del petróleo crudo. EL refinado convierte el petróleo crudo y produce una variedad de derivados a través de una serie compleja de reacciones químicas y de cambios físicos que se pueden englobar básicamente en las seis siguientes operaciones principales:

*Fraccionamiento:* separa una mezcla de hidrocarburos líquidos en di-versos grupos específicos que incluyen a la gasolina, el diesel, los combustibles y otras sustancias más ligeras.

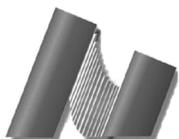
*Desintegración:* rompe los hidrocarburos grandes, convirtiéndolos en compuestos más pequeños y de mayor utilidad. La desintegración puede llevarse a cabo térmica o catalíticamente.

*Reformación:* se lleva a cabo con altas temperaturas y con catalizadores para reorganizar la estructura química de los hidrocarburos del petróleo. Algunos hidrocarburos de cadena lineal son transformados en hidrocarburos cíclicos o de cadena circular; del mismo modo los hidrocarburos cíclicos son transformados.

*Combinación:* se hacen reaccionar dos o más hidrocarburos o no hidrocarburos, tales como el azufre o el hidrógeno, para obtener otros productos que son considerados como mejorados.

*Tratamiento:* se convierten materiales contaminantes a una forma tal que pueden ser desechados al medio ambiente sin causar problemas ecológicos

*Mezclado:* se combina los diferentes líquidos para producir los materiales finales con ciertas propiedades deseadas [11].



## 2.2 Subdivisión de una refinería

Una refinería típica podría ser subdividida en doce procesos o unidades, aunque en ocasiones podrá contar con más, dependiendo de si se integran los procesos que elaboran compuestos oxigenados. En este libro solamente mencionaremos brevemente la relación operacional que tienen estos procesos, así como la función principal que cumplen, las cargas que manejan y los productos elaborados en cada uno de ellos.

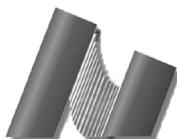
*Destilación primaria de crudo:* este proceso inicia la refinación del petróleo y su función es separar los diferentes componentes del crudo en una torre de destilación. Los productos del proceso son gas combustible, gasolina de destilación directa, naftas ligera y pesada, combustóleos y crudo reducido.

*Destilación al vacío:* en este proceso se alimenta el crudo reducido de la destilación primaria y su función es la de separar aún más esta fracción realizando una destilación al vacío. Los productos obtenidos son los siguientes: gasóleos ligero y pesado, aceites lubricantes, asfalto o combustóleo pesado y la alimentación del coquizador.

*Hidrodesulfuración:* en esta unidad se purifica la corriente alimentada eliminándole básicamente los compuestos de azufre; también se eliminan nitrógeno, oxígeno y metales pesados. Todo esto es con objeto de proteger los catalizadores empleados en otros procesos de la refinería. Las cargas de entrada que se manejan en este proceso son hidrocarburos seleccionados de la destilación primaria con hidrógeno convirtiendo los compuestos de azufre en hidrocarburos y sulfuro de hidrógeno, el cual se elimina en forma gaseosa. Los productos del proceso son: gasolina desulfurizada, naftas ligeras y pesada desulfurizada, o combustóleos desulfurizados y combustóleos catalíticos desulfurizados.

*Reformación:* la nafta desulfurizada se bombea a este proceso, el cual cumple la función de rearreglar los hidrocarburos por medio de desintegración en catalizadores de platino-aluminio y bimetálico para producir gasolina de alto octano. Los productos de la unidad son: gasolina reformada de alto octano, hidrógeno, gas combustible y residuos ligeros como los propanos C<sub>3</sub>'s y butanos C<sub>4</sub>'s.

*Isomerización:* en este proceso se emplea como materia prima la gasolina producto de la destilación primaria y desulfurizada por la hidrodesulfuración. En este proceso también son



rearrreglados o reacomodados los hidrocarburos de la gasolina, en presencia de un catalizador de platino o de cloruro de aluminio. El producto es la gasolina de alto octano y gas combustible.

*Desintegración catalítica:* el gasóleo ligero producido en la destilación al vacío sirve esencialmente de carga en este proceso, el cual cumple la función de romper los hidrocarburos del gasóleo con ayuda de un catalizador que normalmente es de compuestos de sílice-aluminio. Durante el proceso se forma coque (depósitos de carbón), que se deposita en el catalizador reduciendo con esto su actividad catalítica. El catalizador se regenera quemando el coque con aire. Los productos en este proceso son gasolina catalítica, destilados ligeros y gasolina que se emplean como combustóleos destilados.

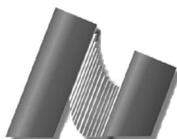
*Alquilación:* los compuestos de cuatro átomos de carbono, butilenos y butanos y algunas veces los de tres átomos de carbono, propilenos, que provienen de otros procesos en la refinería, se hacen reaccionar en esta unidad de alquilación para formar el alquilado ligero. En esta unidad se utiliza como catalizador el ácido fluorhídrico o el ácido sulfúrico. Los productos del proceso son: alquilado ligero de alto octano y gas licuado del petróleo o LP.

*Polimerización:* en este proceso se aprovechan los propilenos que se producen en la desintegración catalítica, haciéndolos reaccionar entre sí y en presencia de un catalizador con base en el ácido fosfórico o de sílice. En este proceso se producen la gasolina de polimerización de alto octano y gas licuado del petróleo o LP.

*Coquización:* los residuos de la destilación al vacío son desintegrados térmicamente para convertirlos en combustibles ligeros y en coque. Los productos en este proceso son: gas combustible, nafta, gasóleos ligeros y pesados y coque.

*Recuperación de azufre:* en varios procesos de una refinería se produce ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ); en la mayoría de las hidrodesulfuradoras éste es recolectado en forma gaseosa o disuelto en soluciones de amina.

*Mezclado de gasolina:* en esta unidad se reciben todos los componentes para el mezclado de gasolinas, estas provienen de diferentes unidades. Una vez formada una mezcla se le agregan aditivos que son compuestos oxigenados; éter metil ter-butílico (MTBE) o éter metil ter-amílico (TAME)) que sirven como antidetonantes y que dan los grados de octanaje necesarios en las gasolinas con antidetonante de alto y bajo octano. Cuando no se les agrega ningún compuesto oxigenado se obtienen las gasolinas de alto y bajo octano y gasolina de aviación [11].



## 2.3 Catálisis

La catálisis es la llave a las transformaciones químicas. La mayoría de las síntesis industriales y casi todas las reacciones biológicas requieren catalizadores. Por otra parte, la catálisis es la más importante en la protección ambiental y en la prevención de emisiones. Un ejemplo muy conocido son los convertidores catalíticos para automóviles.

Las reacciones catalíticas ya se usaban en la antigüedad, aunque el principio fundamental de la catálisis no fue reconocida en ese momento. Por ejemplo, la fermentación de azúcar a etanol y la conversión de etanol a ácido acético son catalizados por enzimas (biocatálisis). Sin embargo, el desarrollo científico sistemático de la catálisis solo comenzó hace unos 200 años, y su importancia ha crecido hasta el día de hoy [8].

El termino catálisis fue introducido cerca de 1836 por Berzelius para explicar varias reacciones de descomposición y transformación. Asumió que la catálisis posee poderes especiales que pueden influir en la afinidad de las sustancias químicas.

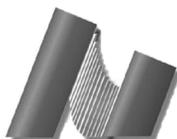
Una definición que sigue siendo válida hasta hoy es gracias a Ostwald (1895) *“un catalizador acelera una reacción química sin afectar la posición del equilibrio.”* Ostwald reconoció la catálisis como un fenómeno omnipresente que llegó a ser explicado en términos de las leyes de la fisicoquímica.

Otras definiciones de catalizador son:

- Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.

- Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

Los catalizadores han sido usados satisfactoriamente en la industria química por más de 100 años. Se tienen ejemplos como la síntesis del ácido sulfúrico, la conversión de amoníaco a ácido nítrico y la hidrogenación catalítica. Más tarde la evolución hacia nuevos catalizadores incluye



los óxidos multicomponentes más altamente selectivos y los catalizadores metálicos, las zeolitas y la introducción de metales de transición complejos homogéneos en la industria química [12].

## 2.4 Clasificación de los catalizadores

Los numerosos catalizadores conocidos actualmente pueden ser clasificados de acuerdo a varios criterios: de acuerdo a su estructura, composición, área de aplicación, o estado de agregación. Aquí vamos a clasificar a los catalizadores de acuerdo al estado de agregación en el cual actúan. Como se muestra en la Fig. 2 hay dos grandes grupos: Los catalizadores heterogéneos (catalizadores en estado sólido) y catalizadores homogéneos. Hay además formas intermedias tales como catalizadores homogéneos unidos a sólidos (catalizadores soportados), también conocidos como catalizadores inmovilizados [13].

Un catalizador soportado tiene una sustancia catalíticamente activa que se deposita sobre un soporte o material con una alta área superficial, usualmente porosa. Hoy en día los catalizadores más importantes son los catalizadores heterogéneos.

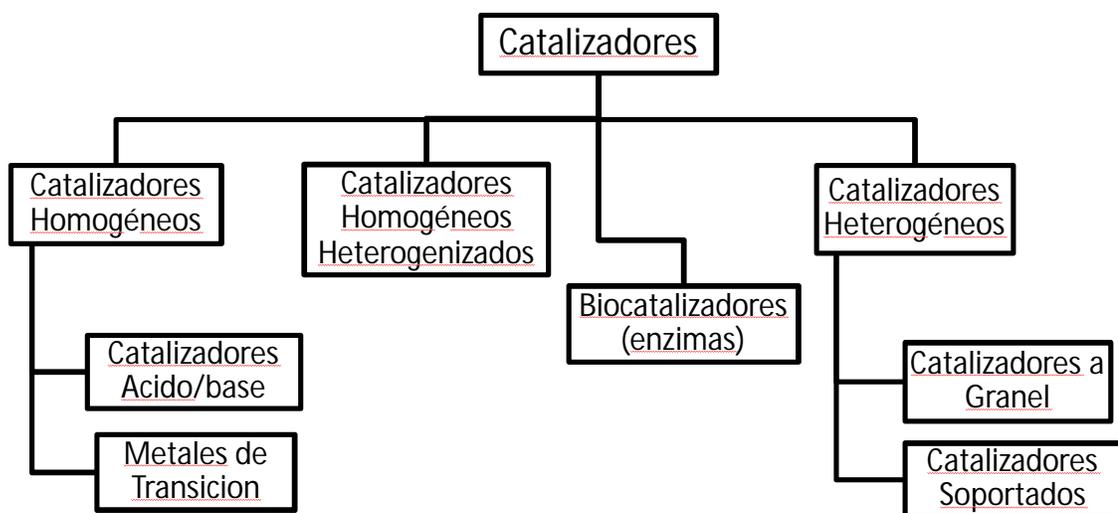
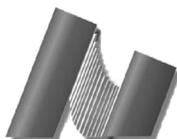


Fig. 2. Clasificación de los catalizadores.



Los procesos catalíticos que tienen lugar en fase gaseosa o en fase líquida son clasificados como catálisis homogénea. Los **catalizadores homogéneos** son generalmente compuestos químicos bien definidos o de coordinación compleja, que, junto con los reactantes, están molecularmente dispersos en el medio de reacción. Ejemplos de catalizadores homogéneos incluyen ácidos minerales y compuestos de metales de transición.

Los **catalizadores heterogéneos** tienen lugar entre varias fases. Generalmente los catalizadores son sólidos, y los reactantes son gases o líquidos. Ejemplos de catalizadores heterogéneos son redes de Pt/Rh para la oxidación de amoníaco a gases nitrosos (proceso Ostwald), catalizadores soportados tales como níquel sobre tierra de diatomáceas para endurecer la grasa [14], y aluminosilicatos amorfos o cristalinos para la desintegración de fracciones de petróleo.

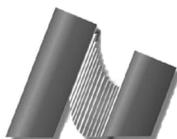
De cada vez mayor importancia son los llamados **biocatalizadores** (enzimas). Las enzimas son moléculas proteínicas de tamaño coloidal [poli (amino ácido)]. Algunos de ellos actúan en forma disuelta en las células, mientras que otros son químicamente enlazados a membranas celulares o sobre superficies. Las enzimas pueden ser clasificadas en algún lugar entre los catalizadores homogéneos moleculares y los catalizadores heterogéneos macroscópicos [15].

## 2.5 Características de los catalizadores

Un buen catalizador debe reunir varias características para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad.

La actividad puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. En términos aplicados, es la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad comercialmente importante de productos por unidad de catalizador.

Naturalmente la conversión de los reactivos está limitada por las características termodinámicas de las especies reaccionantes, definidas por la constante de equilibrio. El catalizador acelera la reacción, sin modificar las concentraciones correspondientes al equilibrio.

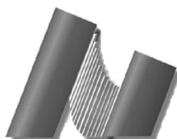


La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.

Por último, la estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficiencia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador se debe de mantener inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años, según el tipo de reacción).

En términos más específicos, la pérdida de estabilidad se atribuye a las siguientes causas:

- a) **Envejecimiento:** Es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica a causa de la recristalización o fusión mutua (sinterizado). Esto ocurre principalmente por las altas temperaturas de funcionamiento.
- b) **Ensuciamiento:** Se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos. El caso más frecuente y conocido es la contaminación por depósitos carbonosos en las reacciones del cracking (craqueo) y reforming (pirólisis). El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza, como sería una oxidación en el caso del carbón.
- c) **Envenenamiento:** consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y bloquean los sitios del sólido. Casos típicos de envenenamiento son la adsorción de compuestos de azufre ( $H_2S$ ), de nitrógeno (aminas) y otros, como monóxido de carbono, agua, etc. Generalmente el envenenamiento anula el catalizador y esto debe renovarse [16].



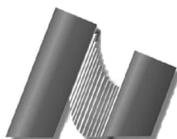
## 2.6 Composición del catalizador

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro (el agente activo solo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales lo más importantes son:

- a) **El agente activo o fase activa:** es propiamente la sustancia catalítica y que produce la aceleración de la reacción química
- b) **El soporte:** es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo.

Además de aumentar la superficie específica activa del catalizador, el soporte puede tener otras virtudes valiosas, entre las cuales cabe destacar las siguientes:

1. Mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los partículas activas por efecto de la alta temperatura.
  2. Facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior de las pastillas porosas lo que ponen en peligro la estabilidad del catalizador.
  3. Mejora las características mecánicas. Los lechos catalíticos industriales suelen ser de gran tamaño y las partículas deben soportar gran peso y roce entre ellas. Un soporte apropiado aumenta la resistencia mecánica, evitando la disgregación de las partículas y asegurando así una mayor vida útil.
- c) **Promotores:** Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objetivo de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En general, se agregan en una proporción muy inferior a la del material activo [17]



## 2.6.1 Soportes de catalizadores

### **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Los soportes más extensamente usados son gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y eta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ambos tienen una alta área superficial y buena estabilidad. La estructura de gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y eta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen más o menos un empaquetamiento FCC asimétrico de iones de oxígeno con iones de Al distribuidos un poco desordenados entre los huecos de iones de oxígeno. La Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es hecha por precipitación de hidróxido de aluminio seguida por una calcinación.

**SiO<sub>2</sub>** El Kieselguhr tienen un área de 20 – 40 m<sup>2</sup>/g. La sílica gel tiene áreas por arriba de los 700 m<sup>2</sup>/g. y se prepara por adición de ácido a una solución de Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

### **Carbón Activado.**

El carbón activado tiene áreas por encima de los 1200m<sup>2</sup>/g. El carbón activado es preparado por oxidación de carbón poroso y contiene cantidades significativas de oxígeno.

### **TiO<sub>2</sub>**

El TiO<sub>2</sub> es el material más caro y es menos usado que la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el SiO<sub>2</sub>. Se usa principalmente como fotocatalizador.

### **ZrO<sub>2</sub>**

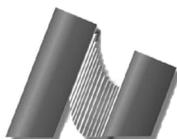
Es bastante caro y solo se usa como soporte para catalizadores que operan en temperaturas extremadamente altas. Se puede usar como aditivo de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **MgO**

Tiene una resistencia mecánica pobre y no es usado en la industria. Tiene propiedades básicas.

**ZnO:** Tiene cierta tendencia a la reducción y no es usado en la industria.

**Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** tiene cierta tendencia a la reacción con el agua cuando tiene alta área superficial se facilita la oxidación del Cr(III) a Cr(VII).



## 2.7 Preparación de materiales catalíticos

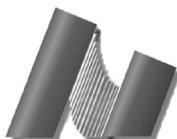
El objetivo de la preparación de materiales catalíticos a una escala industrial es obtener un producto con alta actividad, selectividad y estabilidad. Para este propósito, la fase activa en nuestro caso el sulfuro  $\text{MoS}_2$  promovido con Co, debe tener una alta dispersión con una gran área superficial específica y consecuentemente una actividad específica máxima. Para lograr este objetivo, el componente metálico activo se deposita sobre la superficie del soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el cual es un material altamente poroso y termoestable (con una alta área superficial y resistencia mecánica adecuada) el cual no solo dispersa al metal, sino además incrementa la estabilidad térmica y por lo tanto la vida del catalizador.

Los métodos de preparación comunes de catalizadores metálicos dispersados requieren una combinación de diferentes operaciones unitarias, algunas de estas no totalmente comprendidas, las cuales pueden ser descritas como: (i) introducción de metales precursores en el soporte por impregnación, intercambio iónico, coprecipitación o deposición precipitación, (ii) secado y calcinación, y (iii) reducción.

### 2.7.1 Método de impregnación

Una de las características esenciales de este método es que requiere que el soporte esté en contacto con una cierta cantidad de solución de un metal precursor, usualmente una sal, por un corto tiempo, posteriormente de lo cual el sólido es secado y calcinado. De acuerdo a la cantidad de solución usada se pueden distinguir, dos tipos de impregnación:

- a) Uno llamado impregnación incipiente húmeda o seca porque el volumen de la solución que contiene el precursor no excede el volumen de poro del soporte. En ciertos procesos la solución de impregnación se rocía sobre el soporte, el cual es mantenido bajo agitación y ha sido previamente desgasificado, para remover el aire atrapado en el interior de los poros. Con esto se logra una penetración más profunda de la solución y una consecuente distribución más uniforme del metal precursor. En principio este método es relativamente simple, económico (especialmente cuando se está usando soluciones de componentes activos costosos) y permite obtener una carga

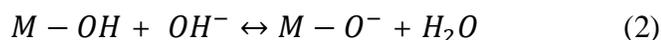
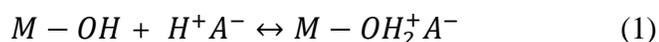


metálica reducida (que está limitada por la solución del metal precursor). Sin embargo, cuando se requiere más alta concentración de metal se pueden llevar a cabo varios pasos de impregnación consecutivos.

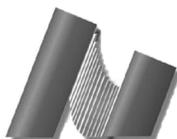
- b) El segundo tipo de impregnación, llamado húmedo o mojado, involucra el uso de un exceso de solución con respecto al volumen de poro del soporte. El sistema se mantiene por cierto tiempo bajo agitación, y luego es filtrado y secado. Este proceso se aplica especialmente cuando la interacción soporte-precursor puede ser prevista, por lo tanto, la concentración del metal precursor en el soporte dependerá no solo de la concentración de la solución y el volumen de poro del soporte, sino además del tipo y la concentración de los sitios adsorbentes existentes en la superficie.

### 2.7.2 Intercambio iónico

Los óxidos inorgánicos como  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ , que se usan comúnmente como soportes, tienden a polarizar y a formar superficies cargadas cuando están suspendidos en una solución acuosa. Esta carga será controlada por el pH de la solución de acuerdo a las ecuaciones esquemáticas:



En un medio ácido Eq. (1), la adsorción en los sitios de la superficie ( $M - OH$ ) están positivamente cargados lo cual hace que se cubran por aniones, mientras en un medio básico, Eq. (2), los sitios de la superficie ( $M - OH$  negativamente cargada) serán cubiertos por cationes. Para cada óxido existirá un pH peculiar en la cual la superficie no está cargada. Este pH es llamado PZC [18] (punto cero de carga) o IEPS (punto isoelectrico). El conocimiento de los puntos isoelectricos es muy útil en el diseño de catalizadores, ya que permite prever las características de adsorción de los diferentes óxidos como una función del pH de la solución de impregnación. Por ejemplo, si sumergimos  $\gamma - Al_2O_3$  (PZC = 8) en una solución con un pH por



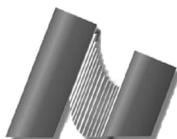
encima del PZC, la superficie será polarizada negativamente y adsorberá cationes, mientras lo contrario pasara si el pH de la solución está por debajo del PZC, esta será cargada positivamente y especies aniónicas se adsorberán en la superficie. Dependiendo de la carga de la superficie en la solución, algunos óxidos adsorberán principalmente cationes (silica, silica-alúmina, zeolitas), aniones (magnesia, lantana) ó ambos (alúmina, chromia, titania, zirconia)

## 2.8 Métodos de Precipitación

### 2.8.1 Coprecipitación

En este proceso las soluciones que contienen la sal del metal (Ni, Cu, metal noble) y la sal de un precursor (Al, Si, Ti, Zr) que será convertido en el soporte, se precipitan bajo agitación con una base en forma de hidróxidos y/o carbonatos. Después del lavado, estos se transforman a óxidos por calentamiento. Típicos ejemplos de catalizadores preparados por este proceso son Ni/ $Al_2O_3$  y Cu-Zn/alúmina, ambos usados en producciones a gran escala: el primero en el proceso de reformado con vapor y el segundo en la síntesis de metanol. La selección de las sales y/o compuestos alcalinos depende principalmente de su disponibilidad, de su costo, y de la solubilidad en un solvente (agua). Es muy importante, evitar la introducción de componentes que puedan causar efectos negativos en el catalizador final. Por ejemplo, excepto en casos particulares, los iones cloro son conocidos como venenos comunes y su presencia deben ser evitada. Los nitratos son baratos y particularmente solubles en agua, pero su calcinación tiene que ser controlada por la evolución exotérmica de óxidos de nitrógeno. Los agentes alcalinos, de  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ , los hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos, también pueden ser usados como agentes precipitantes, aunque el hidróxido de amonio a menudo es preferible a causa de la ausencia de residuos catiónicos.

Por este método de coprecipitación se puede obtener una distribución uniforme a una escala molecular de las diferentes especies activas en el catalizador final. En este proceso las variables tienen que ser controladas, por ejemplo: una mezcla eficiente, el procedimiento y orden de adición de las diferentes soluciones, la temperatura, el tiempo de precipitación, el procedimiento de filtrado y lavado (durante el lavado los precipitados pueden peptizar, redispersarse en un gel coloidal difícil para filtrar). Ya que se trata de un sistema



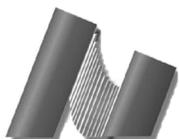
multicomponente, el pH tiene que ser cuidadosamente controlado para evitar precipitación del componente en una secuencia diferente, afectando la estructura final del sólido.

La ampliación a un nivel industrial del proceso de coprecipitación incrementa los problemas previamente discutidos: por ejemplo el mezclado eficiente de grandes volúmenes de solución, o el control uniforme a lo largo de la cama catalítica y el control de las variables (temperatura, presión de vapor de agua) durante el tratamiento térmico para obtener los óxidos, puede llegar a ser difícil. Además para ser usados en un reactor industrial, los catalizadores comerciales tienen que moldearse en forma de gránulos, extruidos, esferas, tabletas, etc. Algunos de estos no pueden ser obtenidos sin la adición de aditivos adecuados. Los materiales finales deben tener fuerza satisfactoria, porosidad y tamaño uniforme.

### **2.8.2 Deposición-Precipitación**

Este proceso es en principio similar al método de coprecipitación previamente descrito: consiste en la precipitación de un hidróxido metálico o carbonato en las partículas de un soporte en polvo a través la reacción de una base con el precursor del metal. El principal problema es permitir la precipitación de las partículas del hidróxido metálico dentro de los poros del soporte. La nucleación y el crecimiento adecuado en la superficie del soporte resultarán en una distribución uniforme. Si las partículas grandes son incapaces de entrar dentro de los poros, entonces solo se depositarán en la superficie externa. Para obtener mejores resultados, se debe utilizar una mezcla eficiente junto con una adición lenta de la solución alcalina para evitar un aumento en la concentración local.

Se ha encontrado que la mejor base es la urea [19], la cual es usualmente agregada a temperatura ambiente. Después, con el aumento de la temperatura a 90 C, la urea es lentamente hidrolizada generando hidróxido de amonio homogéneamente a través de la solución. El pH de la solución permanece prácticamente constante ya que la velocidad de precipitación es más elevada que la hidrólisis. Los mejores resultados en términos de distribución homogénea se han obtenido cuando existe la interacción entre el soporte y los precursores activos. Por ejemplo, la formación de hidrosilicato de Cu o Fe, en lugar de hidróxidos, se ha señalado que se forman en la superficie de la sílica [19].

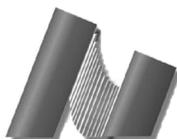


Después de los pasos de deposición-precipitación, los materiales son filtrados, lavados, secados y formados como en el proceso de coprecipitación. El método deposición-precipitación se ha aplicado a un soporte pre-formado con resultados interesantes, por ejemplo en el caso de catalizadores  $Ni/Al_2O_3$  [20]. El problema hasta ahora solo es la imposibilidad para obtener catalizadores con alta concentración de metal.

### 2.8.3 Secado

Después de la impregnación, el material se somete a un tratamiento de secado realizado a temperaturas entre 80 y 200 °C para eliminar el solvente usado en previos pasos de impregnación. Diferentes variables tales como la velocidad de calentamiento, la temperatura final, el tiempo de tratamiento y el tipo de atmósfera, pueden influir en el proceso y tiene que ser seleccionadas de acuerdo a los sistemas que se van a preparar. Se ha señalado que este paso puede afectar, incluso severamente, los resultados obtenidos durante el proceso de impregnación en términos de distribución del precursor activo. Los factores que influyen el proceso y hace la redistribución de los posibles compuestos metálicos son diferentes y complejos: por ejemplo, la velocidad de nucleación, la velocidad de calentamiento, el grado de saturación del líquido, la viscosidad, el volumen y la formas de los poros y la distribución del tamaño del poro, etc. Un modelo simplificado que toma en cuenta un tipo uniforme de poros, ha sido previamente descrito [21] mostrando como la fase activa se concentra en la parte interior de la partícula o en la superficie externa como una función de la velocidad de secado.

Si la velocidad de secado es muy lenta la evaporación del solvente, la cual inicia en la superficie externa, permite la difusión de la sal dentro del líquido más profundamente en el poro. Esto resulta en un incremento de la concentración de la solución en el interior del poro favoreciendo la precipitación del precursor metálico principalmente en el fondo del poro. Por lo contrario, altas velocidades de secado generaran gradientes de temperatura y forzaran a la solución hacia la capa exterior de las partículas, donde la precipitación ocurrirá. Para obtener una distribución uniforme, la velocidad de secado tiene que ser más alta que la velocidad de homogenización de la solución. En la práctica la situación es más complicada porque se trata con sistemas porosos complejos [22].



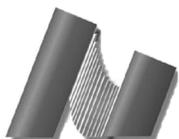
## 2.8.4 Calcinación

El tratamiento consiste en el calentamiento de los catalizadores bajo una atmósfera oxidante a una temperatura normalmente alta o un poco más alta que la requerida durante la reacción. La calcinación tiene como propósito la descomposición del metal precursor con la formación de un óxido y la remoción de los productos gaseosos (usualmente agua,  $\text{CO}_2$ ) y los cationes y aniones que han sido previamente introducidos. En el caso de la producción industrial, la calcinación es usada para remover los materiales extraños, como ligantes y lubricantes, los cuales han sido usados durante las operaciones de formación previas (extrusión, compresión, etc. De hecho, en el caso de la alúmina como soporte, una calcinación realizada a temperaturas alrededor de los  $500\text{-}600^\circ\text{C}$ , puede dar un aumento a la reacción con óxidos metálicos divalentes (Ni, Co, Cu) con formación consecuente en la superficie de aluminatos metálicos los cuales son mucho más estables que los óxidos y por lo que podría requerir una más alta temperatura de reducción que la necesitada para los óxidos.

## 2.9 Caracterizaciones de catalizadores sólidos

En un intento para tratar de clasificar los enfoques empleados en la caracterización de los sólidos y de acuerdo con F. Delannay (1984), se puede dividir la información presentada en la literatura sobre los estudio de catalizadores en: los que hacen uso de los modelos simplificados de catalizadores, tales como cristales simples o películas (reduciendo el número de parámetros que afecta la interpretación de los experimentos); y aquellos que tratan con catalizadores prácticos reales, o al menos con catalizadores similares en su textura y composición a aquellos usados en las plantas industriales.

Las técnicas de caracterización de sólidos han sido, desde hace aproximadamente tres décadas, una de las herramientas más importantes con que cuentan los investigadores de diversas áreas, tales como catálisis, electroquímica y polímeros. En el área de catálisis constituye una parte integral en cualquier tipo de investigación que pretenda tener trascendencia científica. También, la caracterización de sólidos es de mucha importancia en actividades industriales, tales como la manufactura de los catalizadores (donde el control de las etapas de preparación necesita



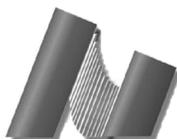
el estudio de los precursores catalíticos sucesivos), el desarrollo de catalizadores más resistentes a la desactivación, y la activación, reactivación y regeneración de catalizadores.

Por otro lado, para investigar la naturaleza de la superficie del sólido el primer paso es el de la medida de la composición atómica de la superficie. El conocimiento de las composiciones superficiales y másicas permite la medida de la dispersión de las varias fases que constituyen el catalizador en particular de la fase activa. En algunos casos, la dispersión también puede ser obtenida a partir del tamaño y forma de las partículas. Las técnicas modernas permiten realizar el estudio del arreglo atómico de largo alcance; esto es, la estructura cristalina superficial, y del arreglo local (coordinación) y estado químico de los átomos superficiales [23].

Hoy en día las propiedades superficiales son determinadas mediante el estudio de su interacción con moléculas modelos seleccionadas. Esto corresponde al estudio de la “reactividad de las superficies”, el cual incluye adsorción selectiva (quimisorción), transformaciones químicas superficiales (por técnicas de reacción termoprogramadas) y la misma actividad catalítica de las superficies siendo evaluadas.

Hay una serie de características que son usualmente consideradas separadamente, aunque no son completamente independientes de aquellas ya consideradas. La primera de ellas corresponde a la medición del área superficial total. El estudio del tamaño promedio, forma y distribución del tamaño de los poros es muy importante. También lo es el estudio de los sitios ácidos y el carácter básico en la superficie (lo cual requiere normalmente de un conocimiento previo del área superficial de la muestra). La coordinación, el estado químico, y la reactividad de las superficies tienen mucho que ver con la existencia y naturaleza de tales sitios superficiales.

En el caso de catalizadores bimetálicos, o multimetálicos, es especialmente importante el estudio de caracterización ya que es posible establecer si entre los metales ha ocurrido algún tipo de aleación o si se encuentran en forma de aglomerados, lo que sería en el caso de metales inmiscibles, a la par que se conoce el grado de dispersión del sistema.



Resumiendo, básicamente, la caracterización de un catalizador nos proporciona tres tipos de información:

- Composición y estructura química.
- Textura y propiedades mecánicas.
- Actividad catalítica.

### **2.9.1 Composición y estructura química**

Se refiere al estudio de la composición elemental: la composición, estructura y proporción de las fases individuales presentes; así como a la composición superficial; la naturaleza y proporción de los grupos funcionales que pueden estar presentes en la superficie.

### **2.9.2 Textura y propiedades mecánicas**

Con respecto a la textura, se cubre el estudio de la morfología y la estructura geométrica del catalizador, abarcando desde macro hasta microescalas. Se determina la forma y el tamaño de las unidades de catalizador (partículas individuales pellets, etc.); la estructura de poro, el área superficial total y la disposición de las fases individuales entre sí.

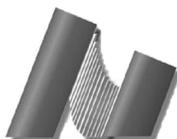
El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: la resistencia a la abrasión, la dureza y la resistencia al choque térmico.

### **2.9.3 Actividad catalítica**

La caracterización de un catalizador en términos de actividad es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción bajo condiciones específicas. Se habla entonces de velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir selectividad a productos [23].

La **velocidad de reacción** se define como el cambio del número de moles de un componente con respecto al tiempo, por unidad de volumen de la mezcla reaccionante. Esta cantidad es negativa cuando el componente es un reactante y positiva cuando se trata de un

---



producto. Para un reactor de tanque por lotes, con concentraciones y temperaturas uniformes, la variable independiente es el tiempo, y la expresión de la velocidad  $r$  es

$$r = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{\text{moles}}{\text{volumen} \times \text{tiempo}}$$

Donde  $V$  es el volumen de la mezcla reaccionante y  $N$  es el número de moles de una especie de producto y si  $N$  se refiere a moles de reactante  $dN/dt$  sería negativo. Si el volumen, o la densidad de la mezcla reaccionante es constante, la ecuación se reduce a la forma

$$r = \frac{dC}{dt}$$

La velocidad de reacción suele expresarse en medidas distintas del volumen, como área de superficie de reacción o peso del catalizador. Así, en el caso de una reacción catalítica gas-sólido, las dimensiones de esta velocidad,  $-r_A$ , son el número de moles de  $A$  que reaccionan por unidad de tiempo por unidad de masa de catalizador (mol/s g de catalizador). La ecuación para ley de velocidad de  $-r_A$  para la reacción

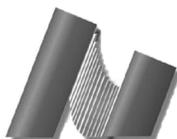


Se expresaría como una función lineal de la concentración

$$-r_A = kC_A$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de reacción

La velocidad de desaparición de  $A$ ,  $-r_A$ , depende de la temperatura y la composición. La **constante de velocidad de reacción**  $k$  no es una verdadera constante; sólo es independiente de las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción. La cantidad  $k$  también se le conoce como (constante) de velocidad de reacción específica, y casi siempre depende marcadamente de la temperatura; en las reacciones en fase gaseosa también depende del catalizador y podría ser función de la presión total, y además puede depender de otros parámetros, como concentración iónica y disolvente. Fue un gran químico sueco Arrhenius quien sugirió primero la dependencia de la velocidad de reacción específica,  $k_A$ , respecto a la temperatura y se podía correlacionar con una ecuación del tipo



$$k_A(T) = Ae^{\frac{-E}{RT}}$$

Donde A = factor preexponencial o factor de frecuencia

E = energía de activación, J/mol o cal/mol

R = constante de los gases = 8.317 J/mol-K = 1.987 cal/mol-K

T = temperatura absoluta, K

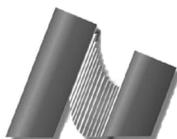
La ecuación anterior es llamada ecuación de Arrhenius, da el comportamiento con la temperatura de la mayoría de las constantes de velocidad de reacción hasta donde permite la precisión experimental, dentro de intervalos de temperatura relativamente amplios.

La energía de activación E se ha considerado como la energía mínima que deben poseer las moléculas de los reactivos para que ocurra la reacción. Según la teoría cinética de los gases, el factor  $e^{\frac{-E}{RT}}$  da la fracción de las colisiones entre moléculas que juntas tienen esta energía mínima E. La energía de activación se determina experimentalmente efectuando la reacción a varias temperaturas distintas. Después de sacar el logaritmo natural de la ecuación de Arrhenius

$$\ln k_A = \ln A - \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right)$$

Puede verse que una gráfica de  $k_A$  contra  $1/T$  debe de ser una línea recta cuya pendiente es proporcional a la energía de activación.

*Selectividad:* de un catalizador es una medida del grado en que los catalizadores aceleran la reacción para formar uno o más de los productos deseados, los cuales son usualmente intermedios, en lugar de los formados por reacción a todos los estados de más baja energía libre. La selectividad normalmente varía con la presión, la temperatura, la composición del reactante y el grado de conversión, así como con la naturaleza del catalizador. La selectividad es determinada en primera instancia por la funcionalidad del catalizador, pero además en parte por las consideraciones de equilibrio termodinámico.



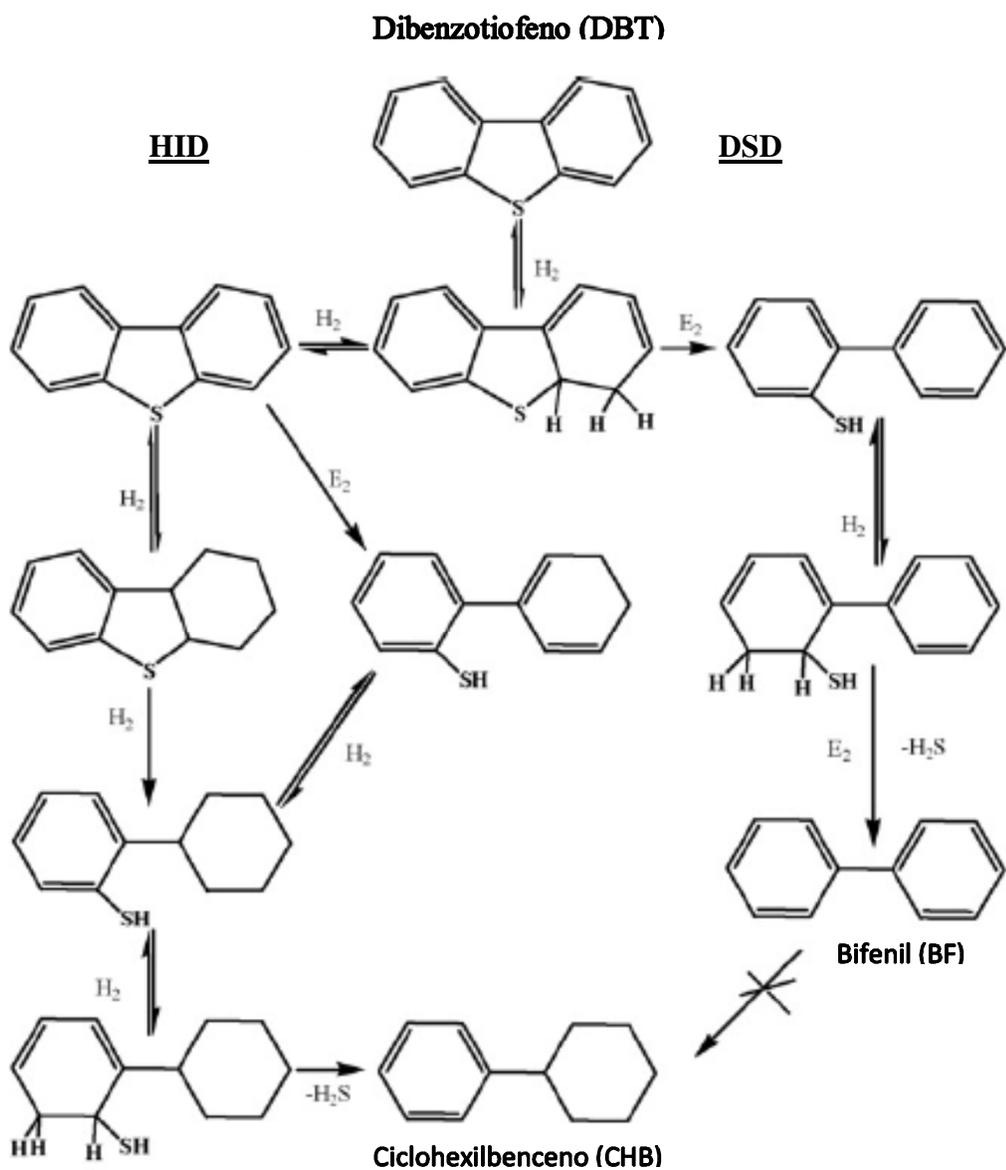
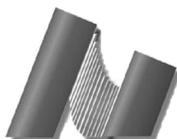


Fig. 3. Vías de reacción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT).

En el Fig. 3 se muestran las rutas de hidrodesulfuración para el Dibenzotiofeno (DBT); Hidrogenación (HID) y Desulfuración directa (DSD). De las cuales, se tiene como productos principales el bifenil (BF) por DSD y el ciclohexilbenceno (CHB) y un subproducto producido a partir del CHB como biciclohexil (BCH).



## Capítulo III

### 3.1 Técnicas de caracterización

Hay muchos caminos para obtener información sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales. La figura 4 presenta un esquema de casi todas las técnicas que pueden ser utilizadas. Las espectroscopias se basan en algún tipo de excitación provocado por diferentes fuentes como indican las flechas de la figura 4. Por ejemplo, uno puede irradiar un catalizador con rayos-X y estudiar como los rayos-X son difractados (difracción de rayos-X, XRD), o uno puede estudiar la distribución de electrones que son emitidos de los catalizadores a causa del efecto fotoeléctrico (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS). Uno puede además calentar un catalizador y examinar cuales son las temperaturas de reacción y los productos que se desorben de la superficie (desorción a temperatura programada, TPD).

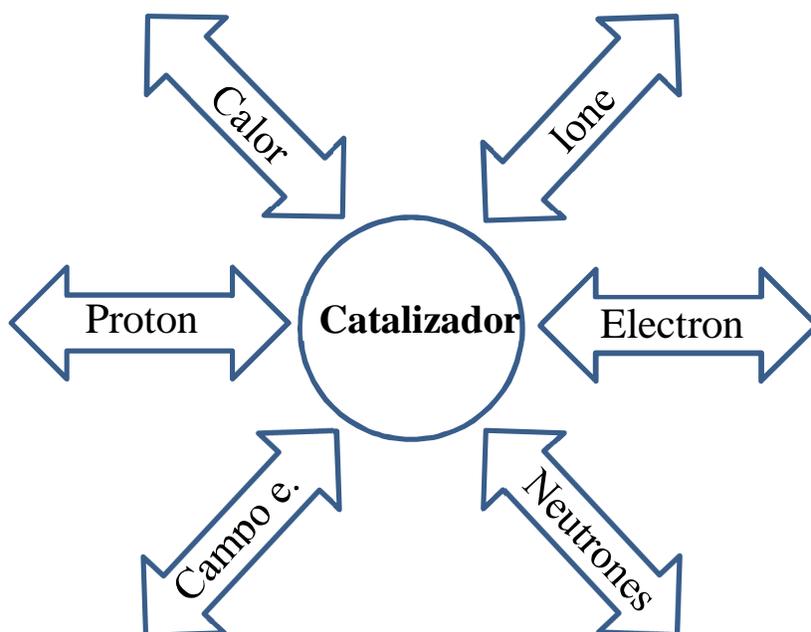
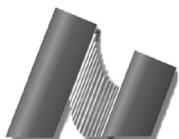


Fig. 4. Diagrama de la mayoría de las técnicas de caracterización que pueden ser aplicadas al estudio de los catalizadores. El círculo representa la muestra bajo estudio, la flecha hacia el interior representa una excitación, y la flecha hacia afuera indica como la información debe ser extraída.



Las técnicas de caracterización llegan a ser sensibles a la superficie si las partículas o la radiación se derivan de las capas externas de la muestra. Los electrones de baja energía, los iones y los neutrones solo pueden viajar distancias de entre uno y diez espaciamentos interatómicos en el estado sólido. Esto implica que tales partículas pueden revelar información específica de la superficie. La inherente desventaja del pequeño camino libre medio es que las mediciones deben llevarse a cabo en vacío, lo cual entra en conflicto con el deseo de investigar los catalizadores “in situ” bajo las condiciones de reacción.

### 3.2 Medición del área superficial

Existen una gran variedad de técnicas que son usadas para la caracterización de sólidos y superficies. La caracterización de un catalizador incluye la medida del área superficial total expuesta por cada una de las diferentes fases químicas presentes.

### 3.3 Área superficial total

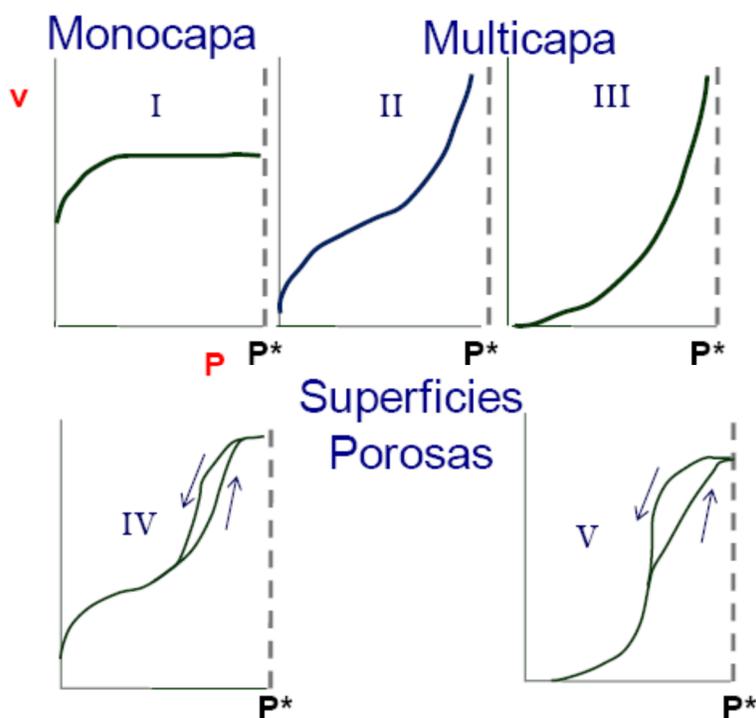
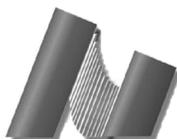


Fig. 5. Isothermas típicas de adsorción BET



El área superficial total se obtiene por medio de medidas de adsorción física (Fisisorción) por el método, desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller llamado BET. Este se basa en la medida de volúmenes sucesivos de un gas no polar, generalmente nitrógeno o gases nobles, que son adsorbidos sobre la superficie interna de los poros del sólido a la vez que se mide la presión del sistema. De esta manera se miden las moléculas que se adsorben, hasta lograr la saturación de la superficie. De acuerdo al tipo de superficie y porosidad del catalizador en cuestión, se presentan diferentes formas de isothermas de adsorción, como las que se muestran en la gráfica 1.

Las isothermas de tipo I son características de sólidos microporosos (tamaño de poro  $< 2$  nm) que limitan el número de capas adsorbidas. Los tipo II y III se aplican a fisisorción multicapa de sólidos macroporosos (tamaño de poro  $> 50$  nm). Los tipos IV y V presentan condensación capilar en sólidos mesoporosos (2 a 50 nm).

Otros métodos para el cálculo de área son el método t y el llamado BET de punto sencillo. El primero se basa en el concepto de espesor estadístico, denominado t, que se refiere al diámetro de las moléculas adsorbidas en cada capa, ya que varían de una a otra dependiendo de la presión relativa, siendo de esta manera el espesor t función de  $(P/P_0)$ . De acuerdo a la microporosidad del sólido se puede obtener diversas curvas graficas t vs  $P/P_0$ , cuyas pendientes indican proporcionalidad con respecto al área de mesoporos (pendiente a  $P/P_0$  alto) y el área superficial (pendiente a  $p/P_0$  bajo). El área de microporos es proporcional a la diferencia de las pendientes.

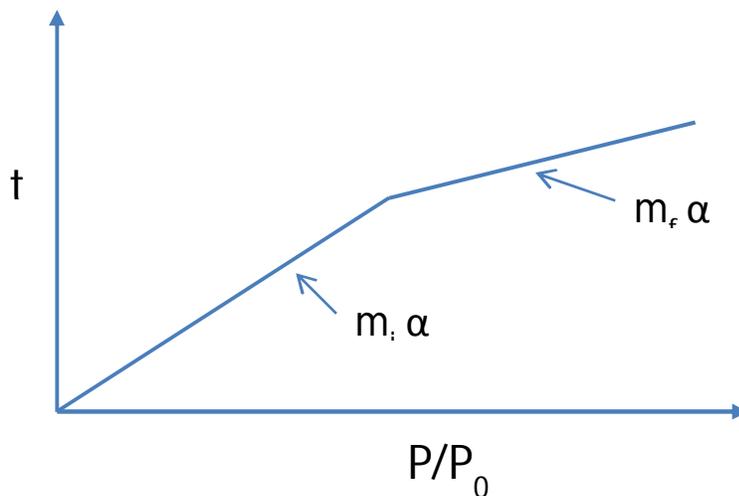
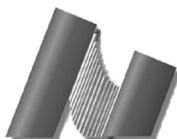


Fig. 6. Método t para el cálculo del área superficial de sólidos



El llamado BET de punto sencillo se basa en una simplificación realizada del BET convencional y se utiliza cuando la relación entre la pendiente y el intercepto es muy grande. Algunas veces es útil calcular el área de un sólido por los tres métodos descritos, pues las diferencias entre ellos proporcionan información adicional del sólido.

### **3.4 Medición del área metálica**

El área expuesta de las fases químicas presentes, comúnmente metales, se obtienen por medidas de adsorción química (quimisorción), en las cuales gases como hidrógeno, monóxido de carbono, oxígeno y óxido nitroso se adsorben exclusivamente sobre los metales. El uso de este método está sujeto a una estequiometría de quimisorción en lo posible bien definida, de modo que el número de átomos metálicos superficiales y luego el área metálica superficial, puedan ser estimados. De acuerdo a si el catalizador es mono o bimetálico, si los metales son nobles ó no y al tipo de gas adsorbido, se encuentran variaciones en el método de cálculo.

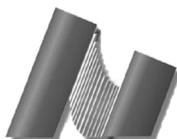
### **3.5 Distribución en el tamaño de poro**

Se usa para predecir la difusividad efectiva en un catalizador poroso, o, para indicar la facilidad de acceso de las moléculas de reactante al interior del catalizador por difusión. Los valores reportados dependen del modelo supuesto para su interpretación, el cual puede estar alejado de la realidad. Frecuentemente se toma como un arreglo de poros cilíndricos de diferente radio, orientados aleatoriamente. Por medio de la clasificación recomendada por la IUPAC, los poros con un ancho mayor a 50 nm se denominan macroporos, aquellos menores a 2 nm, microporos y los de tamaño intermedio, mesoporos.

Existen dos métodos principales para la medición del tamaño del poro de un catalizador (sea su tamaño promedio ó una distribución cuando no son similares) que son: fisisorción de nitrógeno y desorción del nitrógeno en el sólido.

El método BJH para el cálculo de la distribución de tamaño de poro utiliza los resultados de las curvas de adsorción – desorción y se desarrolla bajo los siguientes supuestos:

1. La adsorción en materiales porosos ocurre en multicapa con condensación capilar.



2. La tensión superficial y el volumen específico ( $V_{sp}$ ) del condensado capilar son iguales a la tensión superficial y al volumen específico del adsorbato en estado líquido.
3. Los poros son cilíndricos de extremo abierto y los que tienen radios iguales responden de idéntica forma a los cambios de presión relativa del adsorbato.
4. El adsorbato moja la superficie de los poros.
5. Sobre la superficie del poro se encuentra fisisorbida una capa de moléculas de espesor  $t$ .
6. La ecuación de Kelvin es válida para calcular el radio del capilar ( $r_k$ ) que se forma en el interior del poro durante la desorción.
7. El menisco del condensado capilar no se deforma por la acción de las fuerza de adsorción de las paredes del poro.

### 3.6 La isoterma BET

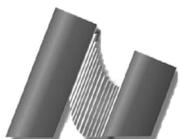
La isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET) sigue los siguientes supuestos.

- 1.- La adsorción toma lugar sobre una red.
- 2.- La primera capa del adsorbato es adsorbida sobre la superficie sólida, la segunda capa de adsorbato es adsorbida sobre la primera, etc. Excepto, por supuesto, para la primera capa, una molécula solo puede ser adsorbida sobre un sitio dado en un número de capa  $n$ , si el mismo sitio es ocupado en la capa  $n-1$ .
- 3.- En la presión de saturación  $p_0$  el número de capas adsorbidas es infinito.
- 4.- la entalpía de adsorción es  $H_1$  para moléculas en la primera capa y  $H_L$  para moléculas en las siguientes capas.

La isoterma BET es

$$\frac{p}{N(p_0 - p)} = \frac{1}{n_{mc}} + \frac{(C - 1)p}{n_{MC}p_0}$$

Donde  $n$  es la cantidad de gas adsorbida a presión  $p$   $n_m$  es la cantidad de gas correspondiente a una monocapa,  $p_0$  es la presión de saturación,  $n$  es infinita a  $p = p_m$ .



C es una constante,

$$C = \exp\left(\frac{-H_1 - H_L}{k_B T}\right)$$

Donde  $H_1$  es la entalpía de adsorción para la primera capa y  $H_L$  es la entalpía de adsorción para las siguientes capas.

### 3.7 Dispersión metálica

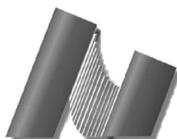
Da una estimación del tamaño y la distribución de las partículas metálicas sobre el soporte. Por medio de los métodos de quimisorción de gases es posible estimar el número de átomos metálicos superficiales con relación al número total de átomos metálicos presentes. Es claro que una dispersión alta, significa mayor cantidad de sitios activos, y por lo tanto una mayor conversión por unidad del catalizador en cuestión.

Los métodos de preparación de catalizadores inciden enormemente en la dispersión metálica. Por ello, muchas de las actuales investigaciones se dirigen a mejorar los métodos existentes y a encontrar agentes promotores de dispersión sobre el catalizador, siempre y cuando ésta sea favorable.

### 3.8 Métodos térmicos de análisis

Los métodos térmicos de análisis pueden ser usados con dos propósitos diferentes:

- Cualitativamente: El perfil de reacción – temperatura sirve para identificar un sistema dado, y frecuentemente, para comparar perfiles entre sistemas conocidos y desconocidos.
- Cuantitativamente: para obtener valores de parámetros de reacción tales como calor de reacción o energía de activación. Aún si tal interpretación cuantitativa no es posible, los métodos térmicos pueden frecuentemente producir una gran cantidad de



información acerca de la naturaleza de los procesos químicos que ocurren en un catalizador, y por ende, ser de gran valor para la caracterización del mismo.

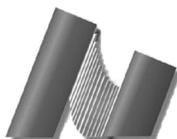
Los principales métodos térmicos de análisis son:

- Desorción a temperatura programada (TPD).
- Oxidación/reducción a temperatura programada (TPO y TPR).
- Análisis térmico diferencial (DTA) y gravimétrico (TGA).
- Calorimetría de barrido diferencial (DSC).

### **3.9 Reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en ingles)**

Esta técnica es principalmente usada para la investigación y caracterización de catalizadores metálicos. El aparato estándar comúnmente usado se muestra en la fig. 7.

En principio, durante el experimento de TPR, una mezcla de reducción (5% H<sub>2</sub>/Ar) fluye a través de una cantidad fija de catalizador [B] (donde el metal activo está en estado de óxido y otras formas reducibles) contenido en un reactor el cual es calentado linealmente. La cantidad de hidrógeno consumido durante la reacción está dado por la diferencia de la concentración en la mezcla antes y después de la reducción y es medida por un detector de conductividad térmica TCD [A]. Para obtener los datos cuantitativamente, se deja que la mezcla de gases del reactor pase a través de una trampa fría [C] antes de ir al detector TCD, para remover el H<sub>2</sub>O y otros productos de reducción. En esta técnica se tiene que hacer una calibración, por ejemplo, la inyección de cantidades conocidas de H<sub>2</sub> a través de la válvula de muestreo [D]. El cambio en la concentración de hidrógeno y la temperatura son grabadas con respecto al tiempo. Un perfil típico de TPR muestra uno o más picos para cada diferente proceso de reducción. Con el fin de evitar artefactos en el perfil de TPR, hay que tener cuidado en el control de los parámetros experimentales tales como la velocidad de flujo de gas, la masa de la muestra, el tamaño de partícula y la velocidad de calentamiento.



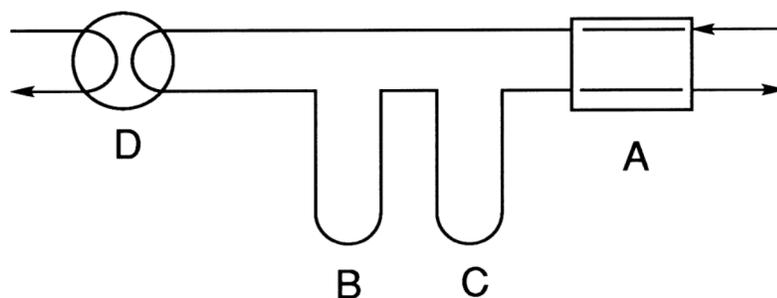
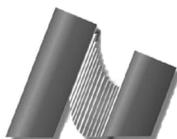


Fig. 7. Sistema de Reducción a Temperatura Programada.

Los experimentos de TPR proporcionan mucha información para decidir las condiciones de reducción propias del óxido metálico precursor y para reconocer la presencia de diferentes fases del precursor, sus estados de oxidación y sus interacciones con el soporte. Por lo tanto, los patrones de TPR pueden ser usados para estudiar y optimizar el pretratamiento de los catalizadores. En los laboratorios industriales la técnica TPR es usada como un dispositivo de control de calidad para determinar la eficiencia de los procedimientos de preparación.

En caso de catalizadores bimetálicos, el TPR es muy usado para caracterizar el estado de los componentes metálicos, dando información sobre sus efectos mutuos y sobre los factores que influyen en la formación de una aleación.



### 3.10 Difracción de rayos-X

Los rayos-X tienen longitudes de onda en el rango de Angstroms y son suficientemente energéticos no solo para penetrar los sólidos, sino además para identificar su estructura interna. La técnica de XRD es usada para identificar fases, para monitorear la cinética de las transformaciones y para estimar el tamaño de las partículas. Una característica atractiva es que la técnica puede ser aplicada *in situ*. Una fuente convencional de rayos-X consiste de un blanco que es bombardeado con electrones de alta energía. Los rayos-X emitidos surgen de dos procesos, los electrones frenados por el blanco emiten un espectro de fondo continuo llamado Bremsstrahlung; superpuestas a esta característica, existen líneas estrechas.

La línea  $K\alpha$  del Cu, con una energía de 8.04 keV y una longitud de onda de 0.154 nm, surge porque un electrón primario crea un hueco central en la capa-K, el cual es llenado por un electrón de la capa-L generando la emisión de un rayo-X. La radiación  $K\beta$  es emitida cuando el hueco-K es llenado desde la capa-M, y así sucesivamente. Este proceso, que es llamado fluorescencia de rayos-X, es la base para fuentes de rayos-X y también se encuentra en microscopía electrónica, EXAFS y XPS.

La difracción de rayos-X es la dispersión elástica de fotones de rayos-X por los átomos en una red periódica. Los rayos-X monocromáticos dispersados que están en fase producen interferencia constructiva. La figura 8 muestra como la difracción de rayos-X por planos cristalinos permite obtener distancias de red utilizando la relación de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta; \quad n = 1, 2, \dots$$

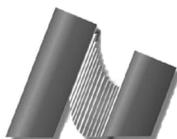
Donde:

$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X;

$d$  es la distancia entre dos planos de red;

$\theta$  es el ángulo entre los rayos-X entrantes y la normal al plano de red reflejado;

$n$  es el número entero llamado el orden de reflexión.



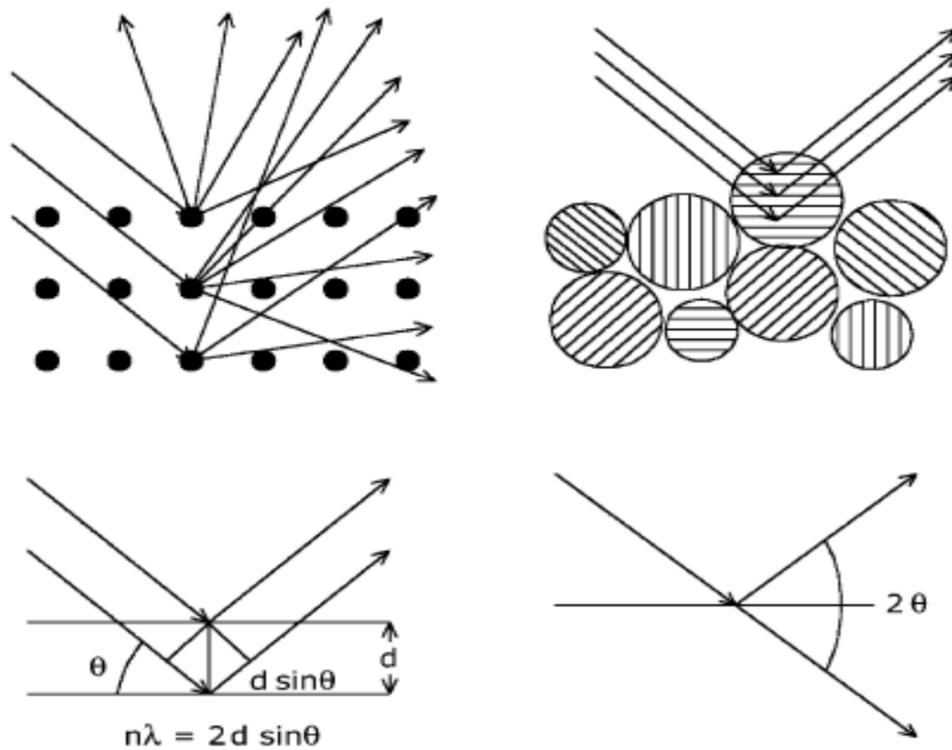
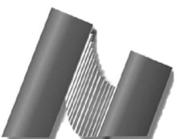


Fig. 8. Los rayos-X dispersados por los átomos en una red ordenada interfieren constructivamente en direcciones dadas por la ley de Bragg. Los ángulos de máxima intensidad permiten calcular el espaciamiento entre los planos de red y permiten además la identificación de fase. Los difractogramas son medidos como una función del ángulo  $2\theta$ . Cuando la muestra es un cristal policristalino, el patrón de difracción es formado por una pequeña fracción de las partículas. La rotación de la muestra durante la medición mejora el número de partículas que contribuyen a la difracción.

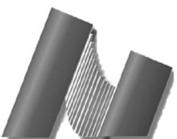
Si uno mide los ángulos,  $2\theta$ , en los que la interferencia constructiva de rayos-X deja el cristal, la relación de Bragg da las distancias de la red correspondiente, las cuales son características para un cierto compuesto.

El patrón de XRD de una muestra de polvo es medida con una fuente de rayos-X estacionaria (usualmente  $\text{Cu K}\alpha$ ) y un detector móvil, que escanea la intensidad de la radiación difractada como una función del ángulo  $2\theta$  entre los haces entrantes y los difractados. Cuando trabajamos con muestras en polvo, una imagen de líneas de difracción ocurre ya que una pequeña fracción de las partículas de polvo serán orientadas de tal manera que un cierto plano cristalino está en el ángulo correcto  $\theta$  con el haz incidente para una interferencia constructiva. Rotando los



polvos durante la medición mejora la fracción de partículas que contribuyen para el patrón de difracción.

En la caracterización de catalizadores, los patrones de difracción son principalmente usados para identificar las fases cristalográficas que están presentes en los catalizadores. XRD tiene una importante limitación, es decir que los picos de difracción claros son solo observados cuando la muestra posee suficiente orden de largo alcance. La ventaja de esta limitación es que el ancho de los picos de difracción lleva información sobre las dimensiones de los planos reflejados. Las líneas de difracción de cristales perfectos son muy angostas. Para tamaños de cristales por debajo de 100 nm, sin embargo, la ampliación de la línea se produce debido a la interferencia destructiva incompleta en las direcciones de dispersión donde los rayos-X están fuera de fase.



### 3.11 Tamaño de partícula

El tamaño de partícula puede ser estimado de los datos arrojados por el difractograma, ya que está relacionado con la cristalinidad del compuesto, pues el ancho del pico de difracción a la altura media de éste es mas pequeño conforme aumentamos la cristalinidad, o sea, el diámetro de partícula y está directamente relacionado con el ancho del pico de difracción por medio del uso de la ecuación de Scherrer:

$$D_p = \frac{K\lambda}{B \cos\theta}$$

Donde:

$D_p$  es el diámetro de partícula

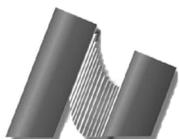
$\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente

$K$  es la constante de Scherrer que toma valores de 0.9

$B$  es la anchura del pico a la altura media expresada en radianes

Ahora, como todos los compuestos cristalinos tienen su difractograma característico, la identificación del compuesto se hace en base a la comparación del espectro obtenido con la base de datos recabada a través de muchos años de investigación e identificación de compuestos. La comparación de la coincidencia de los picos arrojados por la base de datos y el obtenido experimentalmente permite obtener información de las fases presentes en la muestra (cualitativa y cuantitativa), transiciones de fase, **tamaño de partícula**, diagramas de fase, etc.

Una de las aplicaciones más útiles de los rayos X es identificar los cambios de fase que sufre una muestra con los distintos tratamientos térmicos que le podamos aplicar.



## Capítulo IV

### 4.1 Preparación de los materiales

Se utilizó el método llamando impregnación húmeda incipiente, se le llama así porque el volumen de la solución que contiene el precursor no excede el volumen de poro del soporte. Uno de los caminos más simples, es que la solución de impregnación sea rociada gota a gota sobre el soporte que es mantenido bajo agitación y ha sido previamente evacuado. Una de las características esenciales es que el soporte esté en contacto con una cierta cantidad de solución de un metal precursor, usualmente una sal, por un corto tiempo, seguido de secado y calcinado.

Se prepararon 4 muestras de  $\gamma - Al_2O_3$  comercial como soporte, para cada muestra se pesaron 2g de alúmina gama a las cuales se les añadieron diferentes concentraciones de P mediante la adición de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) al 85%. Los contenidos de P fueron de 0.5%, 1.0%, 1.5% y 2.0% en peso.

Preparado de solución:

Con los cálculos obtenidos se realizó el preparado de la solución de ácido fosfórico para diferentes concentraciones:

2.0% P ----- **17.33 mL de  $H_3PO_4$  al 85%** Esta cantidad se aforó en un matraz de 250mL.

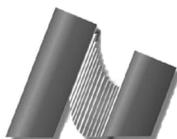
1.5% P ----- Para esta solución se tomó de referencia la solución anterior para la cual se tomaron **183.2mL** y se aforó en un matraz de 250mL.

1.0% P ----- Ésta se hizo de la misma manera que la anterior, se tomaron **165.78mL** de la solución de 1.5% y se aforó en un matraz de 250mL.

0.5% P ----- se tomaron **124.3mL** de la solución de 1.0% y se aforó en un matraz de 250mL.

A la primer muestra se le vertieron 1.3 ml de la solución de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) al 0.5% en peso y de igual manera se prepararon las tres restantes usando para cada muestra la misma cantidad de solución a las diferentes concentraciones ya antes mencionadas. Después de

---



la adición de la solución del ácido fosfórico las muestras se dejaron por un periodo de reposo de 12 a 14 hr. para luego ser calentadas y secadas a diferentes temperaturas. Primeramente se calentaron a 80 °C por un periodo de 6 hr, después se aumentó la temperatura a 100 °C y se dejaron durante 12 hr, por último se secaron a 110 °C durante 4 hr y se enfriaron hasta la temperatura ambiente.

El siguiente paso después de la adición del fósforo (P) a las muestras de  $\gamma - Al_2O_3$  fue llevarlas a un calcinado, en la Fig. 7 se muestra la rampa y la temperatura a la cual se llevó a cabo la calcinación de dichas muestras.

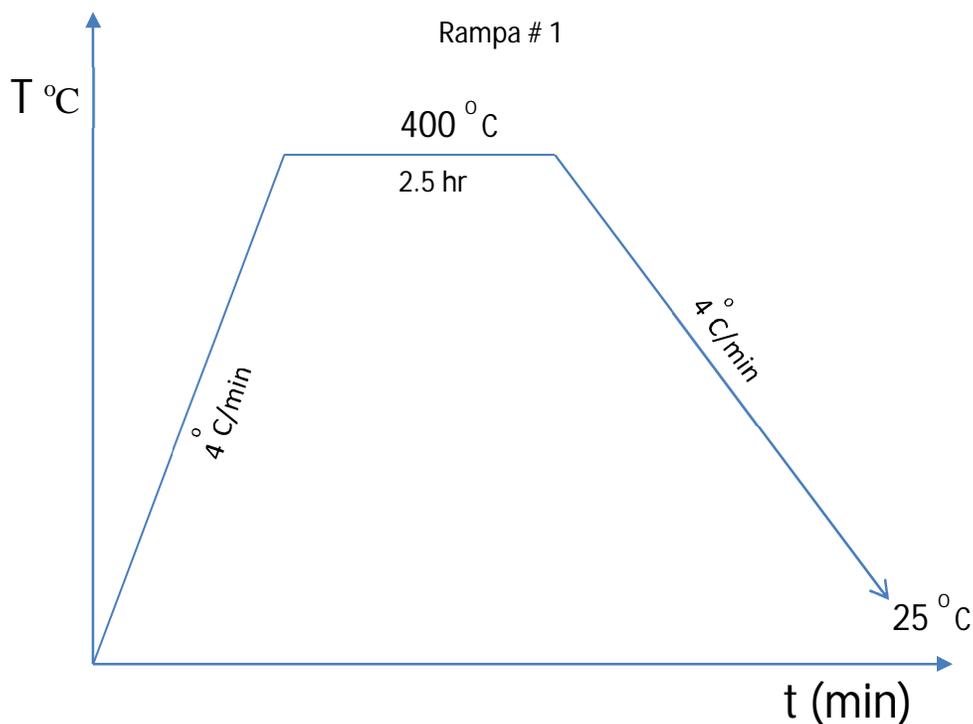
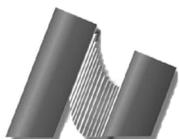
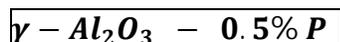
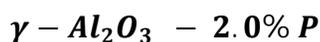
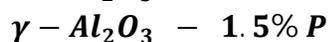
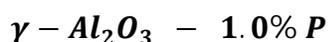
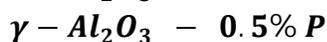
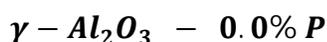


Fig. 9. Rampa de calcinado de los soportes con fósforo.



## 4.2 Cálculos estequiométricos

Cálculos estequiométricos para la cantidad de solución de  $H_3PO_4$  añadida a cada muestra



$$\%P = \frac{Xg(P)}{2g(Al_2O_3) + Xg(P)}$$

Despejamos  $Xg(P)$  de la ecuación:

$$\%P [2g(Al_2O_3) + Xg(P)] = Xg(P) \quad \%P * 2g(Al_2O_3) = Xg(P)[1 - \%P]$$

$$Xg(P) = \frac{\%P * 2g(Al_2O_3)}{[1 - \%P]}$$

$$Xg(P) = \frac{\left(\frac{0.5}{100}\right) * 2}{\left[1 - \frac{0.5}{100}\right]}$$

$$Xg(P) = 0.01005g P$$

$$Mol P = \frac{gr P}{PM P}$$

$$Mol P = \frac{0.01005g}{30.9738 \frac{g}{mol}} = 3.245 \times 10^{-4} mol P$$

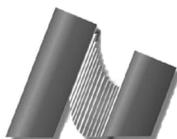
$$3.245 \times 10^{-4} mol P * \frac{1 mol H_3PO_4}{1 mol P} * \frac{98g H_3PO_4}{1 mol H_3PO_4} = 0.031801gr H_3PO_4$$

$$\text{Densidad del } H_3PO_4 = 1.685 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Pureza del } H_3PO_4 = 85\%$$

$$V = \frac{0.031801gr H_3PO_4}{1.685 \text{ gr/cm}^3} = 0.018873 \text{ cm}^3$$

$$V = \frac{0.018873 \text{ cm}^3}{0.85} = 0.0222 \text{ cm}^3$$



Para cada uno de los materiales se realizó el mismo procedimiento anterior para realizar el cálculo de la cantidad de solución añadida de ácido fosfórico para los materiales. A continuación se muestra una tabla donde se resumen las cantidades para la preparación de cada uno de los materiales.

Cantidad de solución añadida de ácido fosfórico para cada catalizador

Soporte	0.5% P	1.0%P	1.5% P	2.0% P
$\gamma - Al_2O_3$	$0.0222cm^3$	$0.0446cm^3$	$0.06728cm^3$	$0.09012cm^3$

Para la preparación de las muestras con los sólidos precursores se pesaron 1.4gr de las muestras ya preparadas de  $\gamma - Al_2O_3$  con P. Se preparó una solución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  y nitrato de cobalto hexahidratado  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  para obtener una concentración de 14% en peso de Mo y 3.8% en peso de Co. Para la preparación de la solución se disolvieron  $2.3754 \times 10^{-3} mol Mo$  y  $9.535 \times 10^{-4} mol Co$  en un matraz de 10ml y se aforó. Las muestras fueron impregnadas con la solución, se le añadió la solución gota a gota con agitación constante, después de un periodo de reposo las muestras fueron sometidas a secado y calcinado para así terminar con la preparación de estas.

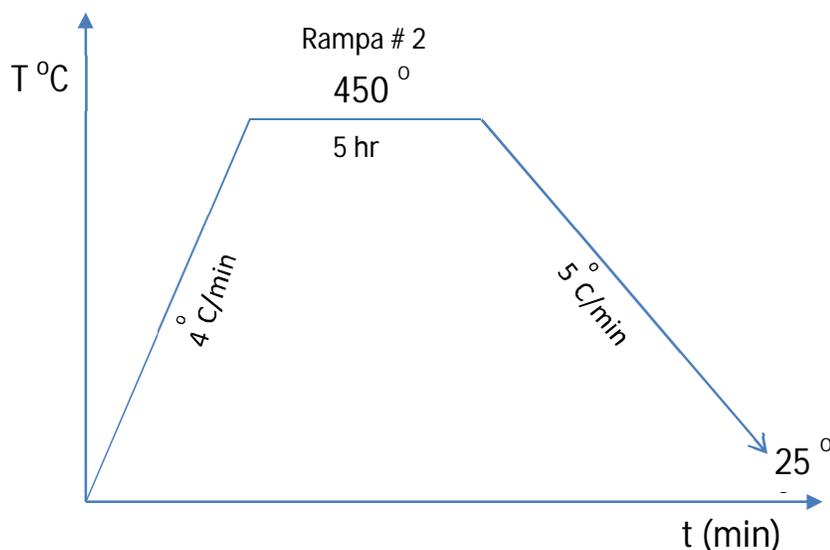
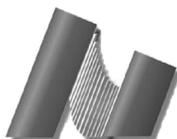
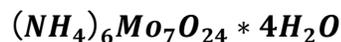


Fig. 10. Rampa de calcinación de los catalizadores



### 4.3 Preparación de soluciones para Mo y Co

Especificaciones del material:



Peso molecular: 1235.58 g/mol

Densidad: 2.498 g/cm<sup>3</sup>

99.98% metales básicos



Peso molecular: 291.03 g/mol

Densidad: 1.88 g/cm<sup>3</sup>

#### Cálculos

Volumen de poro 0.65 cm<sup>3</sup>/g

1.4g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ----- 0.91cm<sup>3</sup> (vol. de poro)

$$Xg(Mo) = \frac{\%Mo * 1.4g(Al_2O_3)}{[1 - \%Mo]}$$

$$Xg(Mo) = \frac{\left(\frac{14}{100}\right) * 1.4}{\left[1 - \frac{14}{100}\right]}$$

$$Xg(P) = 0.2279g Mo$$

$$Mol Mo = \frac{gr Mo}{PM Mo}$$

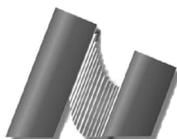
$$Mol Mo = \frac{0.2279g}{95.94 \frac{g}{mol}} = 2.3754 \times 10^{-3} mol Mo$$

1 mol (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> \* 4H<sub>2</sub>O tenemos 7 moles de Mo

$$2.3754 \times 10^{-3} mol Mo \left[ \frac{1 mol (NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O}{7 mol Mo} \right]$$

$$= 3.39343 \times 10^{-4} mol (NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O \left[ \frac{1235.58 gr}{1 mol} \right]$$

$$= 0.4193g (NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O$$



$$Xg(\text{Co}) = \frac{\% \text{Co} * 1.4g(\text{Al}_2\text{O}_3)}{[1 - \% \text{Co}]}$$

$$Xg(\text{Co}) = \frac{\left(\frac{3.8}{100}\right) * 1.4}{\left[1 - \frac{3.8}{100}\right]}$$

$$Xg(\text{Co}) = 0.05619g \text{ Co}$$

$$\text{Mol Co} = \frac{gr \text{ Co}}{PM \text{ Co}}$$

$$\text{Mol Co} = \frac{0.05619g}{58.93 \frac{g}{mol}} = 9.535 \times 10^{-4} \text{ mol Co}$$

1 mol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}$  tenemos 1 mol de Co

$$9.535 \times 10^{-4} \text{ mol Co} \left[ \frac{1 \text{ mol } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co}} \right]$$

$$= 9.535 \times 10^{-4} \text{ mol } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O} \left[ \frac{291gr}{1 \text{ mol}} \right]$$

$$= (0.2775g \text{ Co}(\text{NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) / 0.98$$

$$0.2832g \text{ Co}(\text{NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}$$

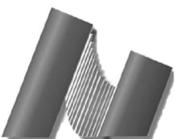
Volumen de poro  $0.65 \text{ cm}^3/g$

1.4gr  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -----  $0.91 \text{ cm}^3$  (vol. de poro)

Solución a preparar 10mL

$$\frac{10 \text{ ml}}{0.91 \text{ ml}} = 11$$

$$\left. \begin{array}{l} (11) * (0.4193) = 4.6123 \\ (11) * (0.2832) = 3.1152 \end{array} \right\} = 7.7275 \text{ gr}$$



## Capítulo V

### Resultados y Discusiones

#### 5.1 Fisisorción de nitrógeno

En la tabla 1 se muestran las diferentes áreas superficiales para cada uno de los soportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con diferente concentración de P. Como podemos observar la adición del P causa una disminución en el área superficial del soporte conforme aumenta la cantidad de P añadida, entre cada una de los soportes disminuye entre los 10 y 15 % del área y teniendo una disminución entre el de menor y el de mayor cantidad de P de aproximadamente 30%.

Tabla 1. Resultados del área superficial de los soportes con diferente concentración de P.

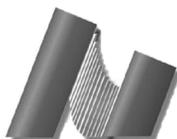
Soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	área superficial específica $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
(0.5% peso P)	199
(1.0% peso P)	180
(1.5% peso P)	151
(2.0% peso P)	135

Los datos del área superficial, la distribución de tamaño de poro y el volumen de poro obtenidos para los diferentes polvos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  usando diferentes concentraciones de fósforo y una concentración de  $2.3754 \times 10^{-3} \text{ mol Mo}$  y  $9.535 \times 10^{-4} \text{ mol Co}$  (14% Mo/3.8% Co) son mostrados en la tabla 2.

Tabla 2 Propiedades físicas de los catalizadores calcinados.

Catalizadores $\text{CoMo-Al}_2\text{O}_3$	área superficial específica $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Vol. de poro Ads. $\text{Cm}^3 \text{g}^{-1}$	Radio de poro (Å)	Vol. de poro Des. $\text{Cm}^3 \text{g}^{-1}$	Radio de poro (Å)
a)- (0.0% peso P)	152	0.436	16	0.446	57
b)- (0.5% peso P)	146	0.409	24	0.423	64
c)- (1.0% peso P)	131	0.349	24	0.361	66
d)- (1.5% peso P)	132	0.346	20	0.360	66
e)- (2.0% peso P)	113	0.354	18	0.368	65

Origen:



En la fig. 11 se observan todas las isotermas de los catalizadores, las cuales son isotermas de tipo IV, relacionadas con la adsorción y desorción en mesoporos. La forma de la isoterma no varía al aumentar la concentración de P, sin embargo, el volumen de poro disminuye y el radio de poro aumenta. En la tabla 2 se muestran las áreas superficiales de los catalizadores teniendo de igual manera que hay una disminución del área del soporte conforme aumenta el P. Comparando los soportes con los catalizadores se tiene una disminución del área para cada uno de los materiales, de los cuales, los que contienen 0.5 y 1.0% en P disminuyen un 27% más de área (soporte  $\longrightarrow$  catalizador) al agregar los metales y una disminución del 15% para los demás materiales.

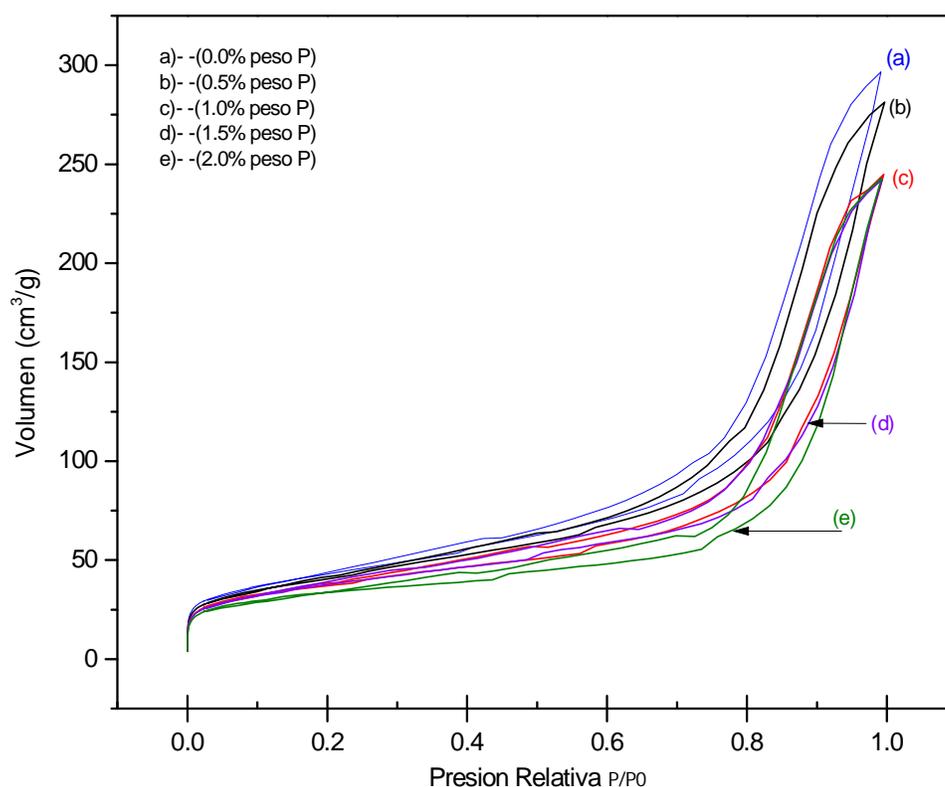
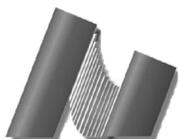


Fig. 11. Isotermas de los catalizadores calcinados



## 5.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR por sus siglas en ingles)

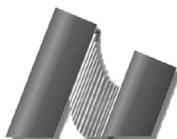
Mediante el análisis de TPR es posible comprender la reducción y el tipo de especies de Co y Mo presentes en los catalizadores [25]. Las señales de TPR típicas de un catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan dos picos de reducción principales, los cuales se asignan a la reducción de las especies de Mo Octaedral (primer pico), y a una fuerte interacción de las especies de Mo tetraedral con el soporte (segundo pico) [26]. Para especies de MoO<sub>3</sub> soportadas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los picos de reducción se encuentran entre los 500° y los 600 °C y el segundo entre los 800° y los 950 °C [24]. De acuerdo a lo observado, el primer pico es atribuido a la reducción de Mo<sup>+6</sup> a Mo<sup>+4</sup> (MoO<sub>3</sub> a MoO<sub>2</sub>) y el segundo pico es debido a la reducción del Mo<sup>+4</sup> a Mo<sup>0</sup> (MoO<sub>2</sub> a Mo) [21]. La reducción de las especies de Co se observan alrededor de los 500 °C [25].

A continuación se muestran las condiciones de reacción para el estudio de TPR.

<b>Peso de la Muestra(g)</b>	<b>0.05 - 0.1</b>
<b>Composición del gas</b>	4% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
<b>Velocidad de flujo (ml/min)</b>	25
<b>Velocidad de calentamiento (°C/min)</b>	10

En la figura 12 se muestran perfiles de reducción de los catalizadores de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferente % en peso de fósforo (P), en un intervalo de 200 a 1100 °C. En ellos se aprecia claramente la aparición de dos picos bien definidos para cada uno de los diferentes catalizadores. El primer pico se observa aproximadamente entre los 450° y los 750 °C, en tanto que el segundo pico de la reducción inicia en 800 °C llegando a su valor máximo en 1050 °C. Estos picos son típicos de las especies de Molibdeno dispersas en el soporte. Además se puede apreciar un pico entre los 500° y 600 °C excepto para la muestra de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que contiene 2.0% P.

La muestra CoMo / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin P mostró su primer pico de reducción en un intervalo entre los 400° y los 750 °C, teniendo el pico su máximo aproximadamente en los 630 °C, el primer pico mostró además un hombro alrededor de los 560 °C a causa de la reducción de otra especie de Mo. El segundo pico de reducción inicia entre los 750 °C teniendo éste pico su máximo cerca de los 980 °C y una mayor intensidad con respecto al primer pico.



Los catalizadores de  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con 0.5% (b) y 1.0% (c) en peso P, comparados con la muestra de  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sin P mostraron un comportamiento similar para el primer pico de reducción teniendo un máximo alrededor de los 630 °C, solo que con un menor consumo de  $\text{H}_2$  (menor intensidad). Para el segundo pico de reducción estos catalizadores tienen la misma intensidad entre sí, el catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con 0.5% tiene un máximo a la misma temperatura que el catalizador sin P, alrededor de los 980 °C, mientras que el catalizador de  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con 1.0% en peso de P tuvo un corrimiento hacia la derecha de aproximadamente 30 °C en su segundo pico, con respecto al catalizador sin fósforo.

El catalizador de  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con 1.5% en peso de P mostró su primer pico de reducción en un intervalo entre los 400° y los 750 °C con un máximo alrededor de los 645 °C, aproximadamente 18 °C a la derecha con respecto al catalizador con 0.0% en P, para el segundo pico se observó un consumo mucho menor de  $\text{H}_2$  y un corrimiento de 50 °C a la izquierda con respecto al catalizador sin fósforo, teniendo su máximo en los 930 °C.

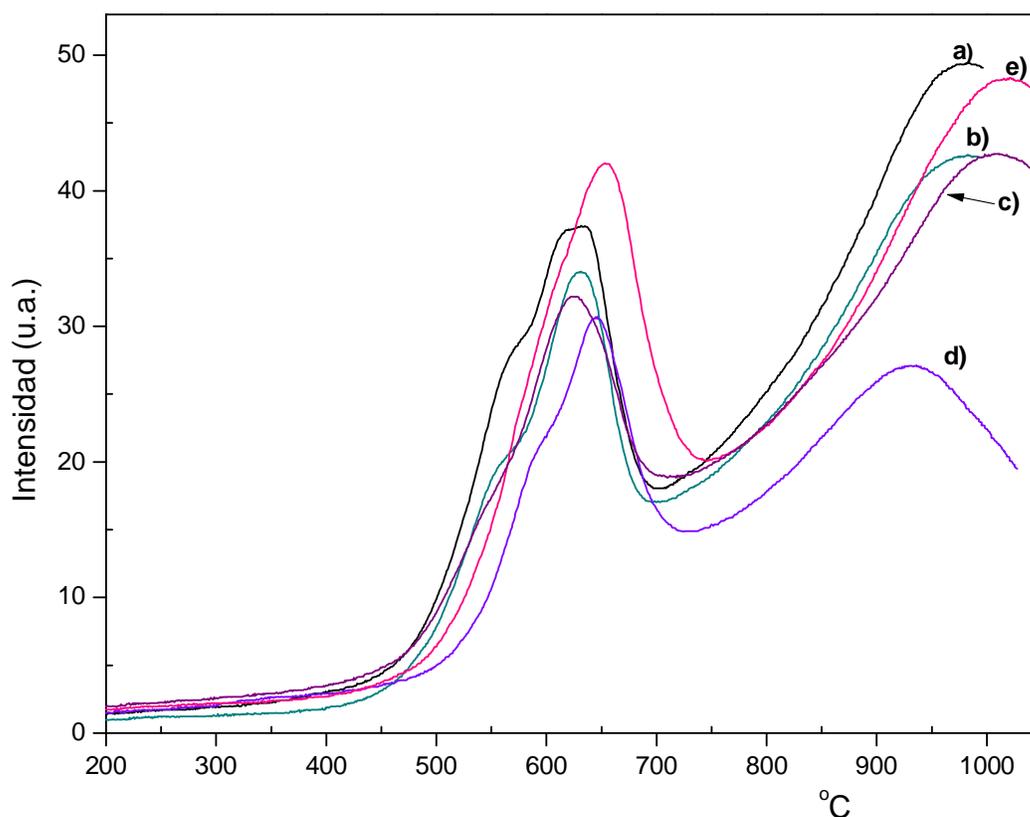
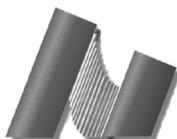


Fig. 12. Patrones de TPR de los catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con diferentes concentraciones de P: a) 0.0%, b) 0.5%, c) 1.0%, d) 1.5% y e) 2.0%.



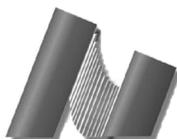
Por último el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 2.0% en peso de P, mostró un mismo comportamiento similar a los otros catalizadores teniendo su primer pico entre los 400 y los 750 °C, con un incremento en su intensidad y un corrimiento a la derecha de 23 °C para su primer pico y un corrimiento de 37 °C a la derecha para su segundo pico con respecto al catalizador sin fósforo. Los máximos estuvieron a 650 °C y 1017 °C para su primer y su segundo pico de reducción respectivamente. Este catalizador fue el único que no presentó el hombro en su primer pico que se mostró entre los 500 y 600 °C en los otros catalizadores.

En la tabla 3 se resumen las temperaturas para los máximos de los picos de reducción de los catalizadores.

Tabla 3. Valores de temperatura del máximo de cada pico de reducción.

Catalizadores	Picos de más Baja Temperatura (°C)	Picos de más Alta Temperatura (°C)
CoMo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(a)	627	980
CoMo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(b)	630	980
CoMo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(c)	625	1008
CoMo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(d)	645	930
CoMo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(e)	650	1017

Las temperaturas mostradas nos indican aproximadamente el máximo de cada pico de los perfiles de reducción.



### 5.3 Difracción de Rayos-X

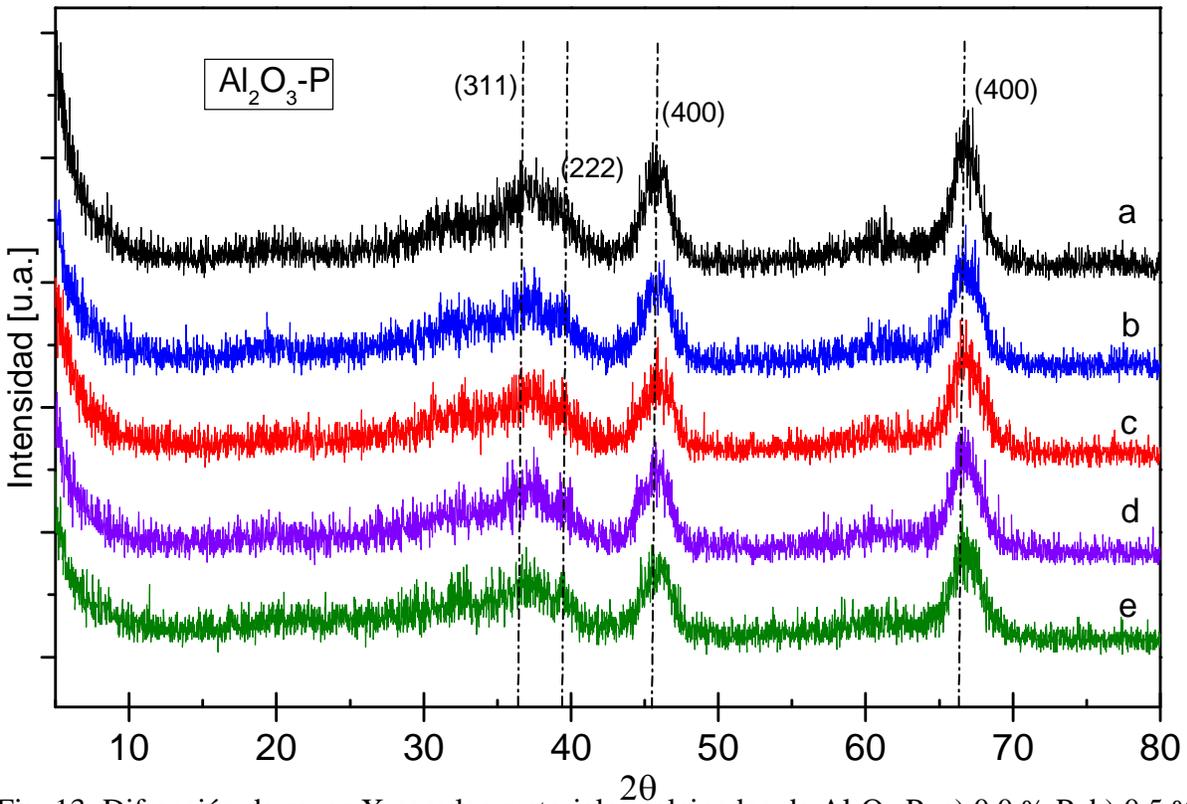
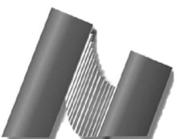


Fig. 13 Difracción de rayos X para los materiales calcinados de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ : a) 0.0 % P, b) 0.5 % P, c) 1.0 % P, d) 1.5 % P, e) 2.0 % P.

En la Fig. 13 se muestran los patrones de difracción realizados a las muestras de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$  que se llevaron a cabo en un difractómetro Philips Expert. Para este estudio el soporte de alúmina fue previamente impregnado con soluciones de ácido fosfórico a diferentes concentraciones cada una. El estudio se hizo en un intervalo  $2\theta$  de 5 a  $80^\circ$ . En el soporte de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sin P se muestran los picos característicos de la alúmina localizados aproximadamente a los  $36.5^\circ$ ,  $39^\circ$ ,  $45.5^\circ$  y los  $67^\circ$  en  $2\theta$ . Comparando los soportes con las diferentes cantidades de P tales como 0.5 %, 1.0 %, 1.5 % y 2.0 % en peso P se observó que la adición del fósforo (P) no causó cambios apreciables en los soportes de  $\gamma$ -alúmina.



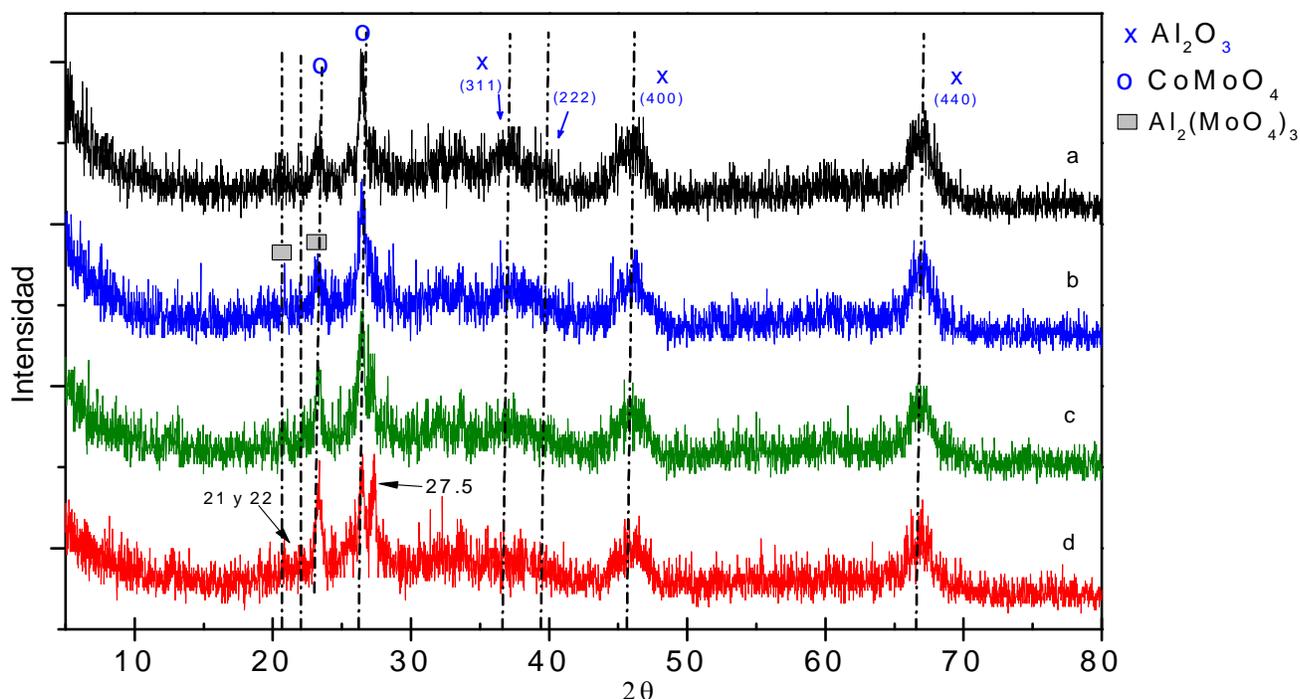
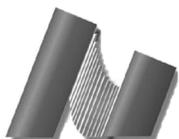


Fig. 14 Resultados de difracción de rayos X para los materiales calcinados a 450 °C con CoMo- $\text{Al}_2\text{O}_3$ : a) 0.0 % P, b) 0.5 % P, c) 1.0 % P, d) 2.0 % P.

En los difractogramas mostrados en la Fig. 14 se puede apreciar que el catalizador de CoMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sin fósforo presenta los picos de difracción característicos de la alúmina. El catalizador de CoMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sin P presentó picos adicionales entre los 20 y 30° en  $2\theta$ . En los catalizadores con P estos picos aumentan su intensidad conforme aumenta la cantidad de P. Además con la presencia del fósforo los picos de mayor intensidad del soporte disminuyen su intensidad después de agregar los precursores a las muestras (planos 400 y 440).

La aparición de los picos s 23.3° y 26.5° en  $2\theta$  son atribuidos a la formación de  $\text{CoMoO}_4$ , de igual manera se pueden observar picos de baja intensidad a 21° y 22° que corresponden a la posible formación de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . El pico detectado a 27.5° y uno a 25.4° de menor intensidad sugiere la formación de nanocristales de óxido de cobalto en las muestras [28].



#### 5.4 Espectroscopía de reflectancia difusa.

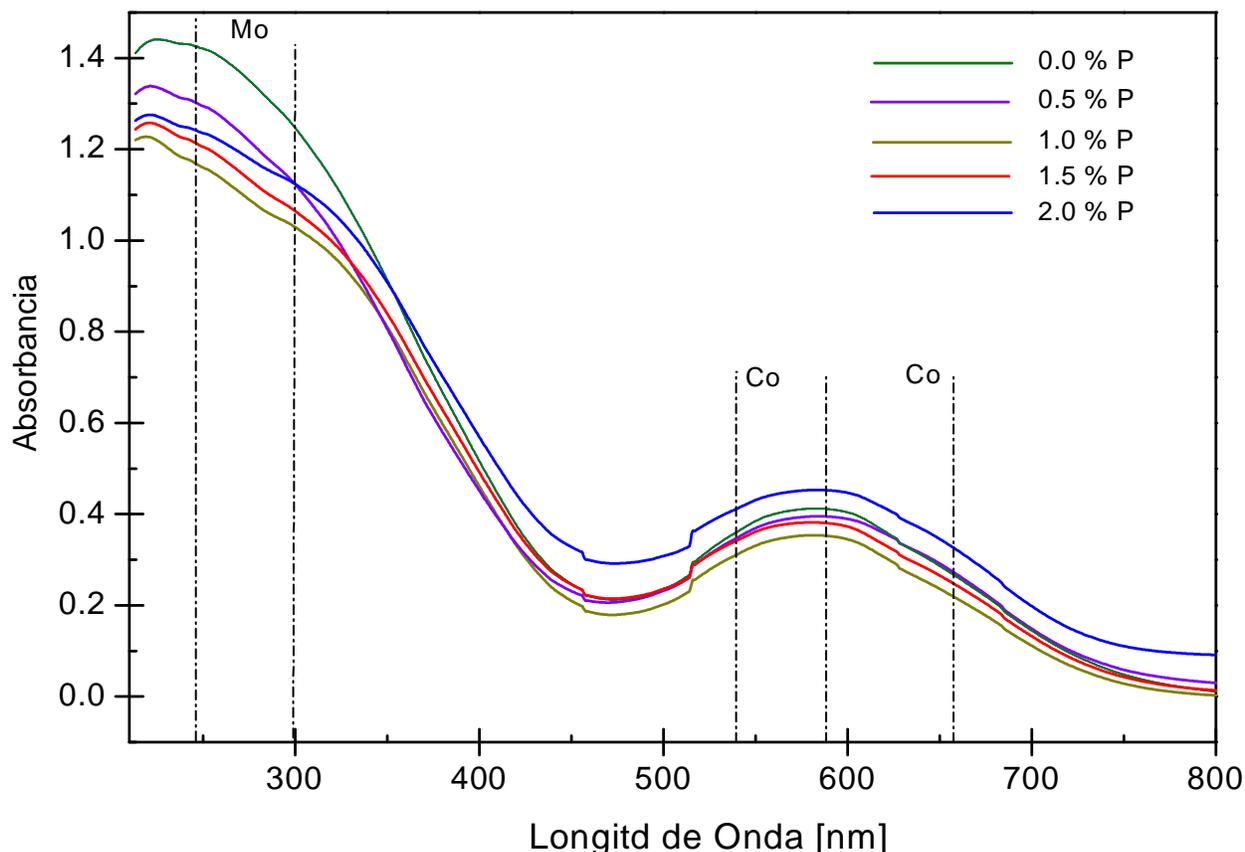
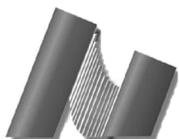


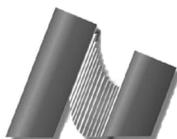
Fig. 15 Resultados de los espectros de Reflectancia Difusa para los materiales con CoMo-P/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con diferentes cantidades de fósforo calcinados a 450 °C.

Los espectros de reflectancia difusa (DR) de los catalizadores CoMo-P/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se muestran en la Fig. 15 en un intervalo de 200-800 nm. Los cambios en los espectros de las muestras del soporte reflejan cambios en la coordinación de Co y Mo. Como se muestra en la gráfica el catalizador con 2.0% en peso de fósforo muestra la mayor intensidad en la banda centrada en 600 nm, contrario a la banda entre los 200 y 300 nm donde el catalizador sin fósforo presenta una mayor intensidad en comparación con los catalizadores con fósforo, dado esto podríamos decir que la adición del fósforo en los catalizadores disminuye su intensidad en donde la banda del molibdeno es absorbida.



De acuerdo a la literatura una banda triple que está centrada alrededor de los 600 nm es atribuida al  $\text{Co}^{2+}$  en simetría tetraedral que indica la formación de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [25,27, 28, 30]. Por otra parte, la absorción de la banda alrededor de los 425 nm y la banda a 750 nm indica la formación de especies de Co soportado sobre la alúmina en la cual el cobalto esta en simetría octaédrica [27, 28, 30, 31].

En cuanto a la fase de molibdeno soportado, se inspecciona el espectro de DR en la región de 200-400 nm, donde las especies de Mo soportado se absorben [27]. Especies tetraedrales de Mo absorben en 250-280 nm, mientras que las especies octaedrales de Mo presentan transiciones en 230-330 nm [25].



### 5.6 Espectroscopia Raman

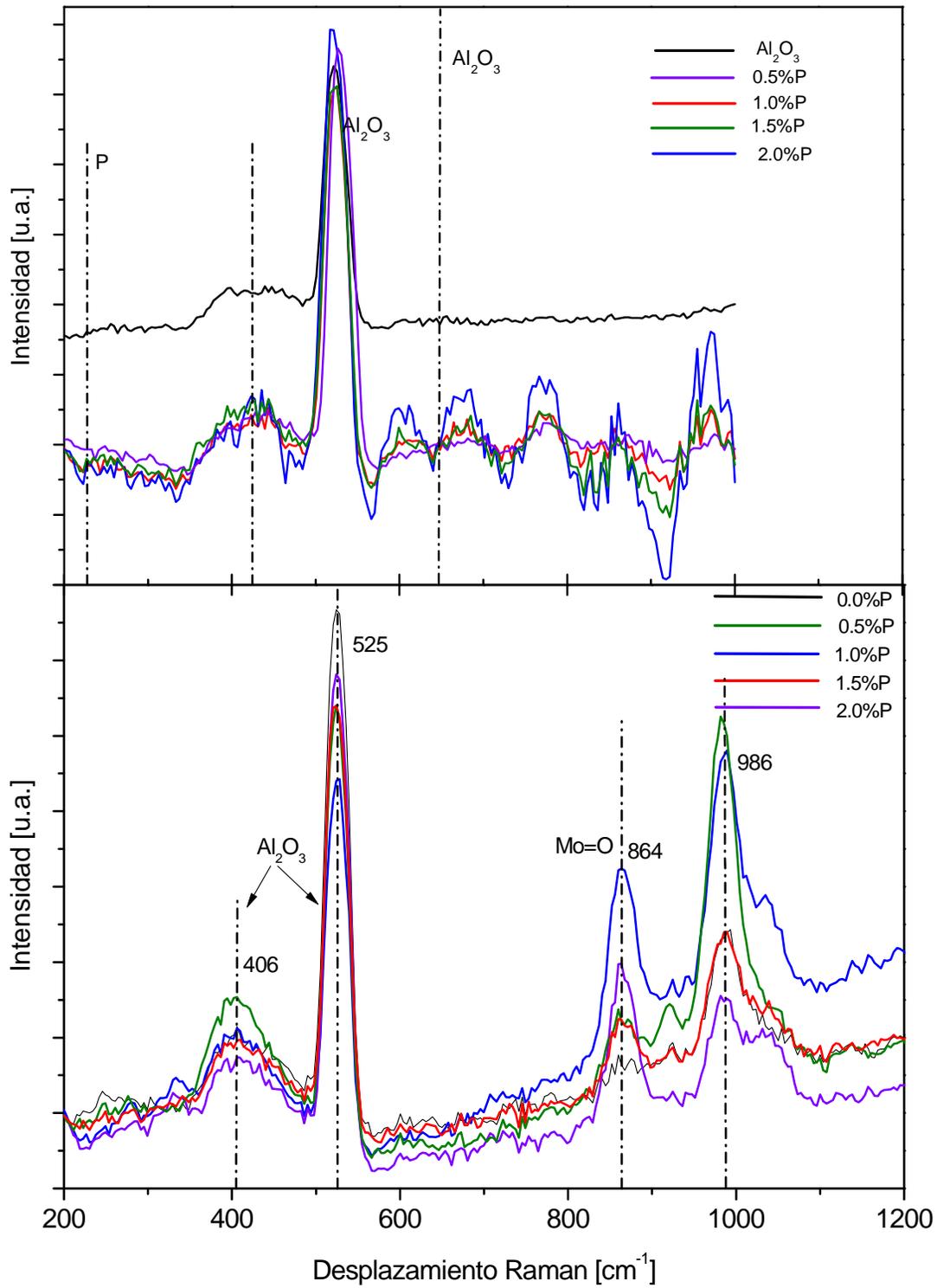
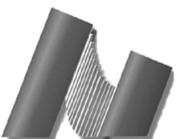


Fig. 16. Espectroscopía Raman de los soportes y catalizadores calcinados



## 5.5 Actividad catalítica

### 5.5.1 Hidrodesulfuración de DBT en un reactor por lotes.

La actividad catalítica de los catalizadores de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con diferente concentración en peso de fósforo, se evaluaron en la HDS de DBT. Las pruebas se hicieron en un reactor tipo lotes Fig. 17 a una temperatura de  $320^\circ\text{C}$ , una presión de 800 psi de  $\text{H}_2$  y con una agitación de 700 RPM, permaneciendo estas condiciones constantes durante toda la reacción. Para cada reacción de HDS se pesaron 2.5 gr de catalizador los cuales se sulfuraron previamente. La sulfuración se llevó a cabo en un sulfurador de flujo continuo de 10 mL/min de una mezcla de 15% de  $\text{H}_2\text{S}$  con  $\text{H}_2$  a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  durante 1 hr con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Para las reacciones se utilizó hexadecano como solvente, del cual se le añadieron 100 mL a cada reacción y 2.2063 gr de DBT (500 ppm de S) con una duración de la reacción de 5 hr.

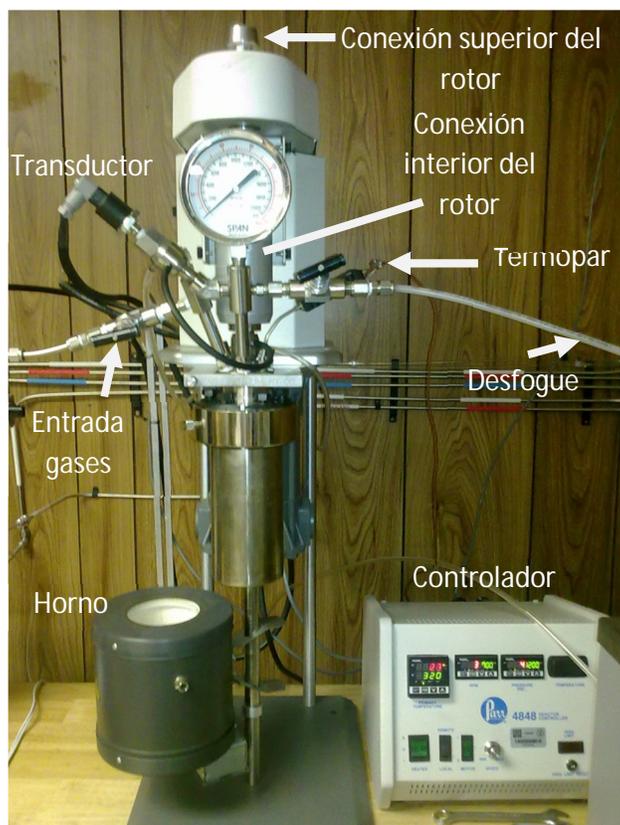


Fig. 17. Reactor por lotes utilizado para las reacciones de HDS de DBT.

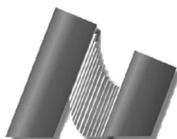
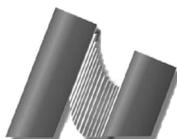


Tabla 4. Velocidades de reacción de DBT con catalizadores de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes cantidades de P. Los catalizadores fueron previamente sulfurados con un flujo de 15% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> a 400 °C durante una hora.

Catalizador	Veloc. de Reacción $\times 10^{-8} [\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{s})^{-1}]$	Total de Conversión de DBT (%) <sup>a</sup>	HID/DSD
Cat. AKZO	46	-	-
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0.0%P	40	86	0.21
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0.5%P	48	88	0.29
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1.0%P	46	91	0.31
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1.5%P	50	93	0.30
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2.0%P	58	95	0.20

<sup>a</sup> Conversión de DBT con un tiempo de reacción de 5 horas.

En la tabla 4 se muestran las velocidades de reacción calculadas para los diferentes catalizadores de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la HDS de DBT, de igual manera se muestra la velocidad de reacción de un catalizador industrial (AKZO) con el que fueron comparados. El catalizador con 0.0% en P mostró una velocidad por debajo del catalizador industrial, el catalizador con 1.0% de P muestra una velocidad similar al catalizador de referencia. El resto de los catalizadores con fósforo muestran un incremento en su velocidad de reacción (0.5, 1.5, y 2.0 % en P) conforme aumenta la cantidad de fósforo (15% y un 8.5% y 28% para los catalizadores con 0.5, 1.5 y 2.0% en fósforo respectivamente). Los datos de conversión de DBT de la tabla fueron tomados a 300 min de reacción de HDS. En la Fig. 18 se muestran las velocidades de reacción comparadas con el catalizador industrial para cada una de las diferentes concentraciones de P, donde se puede observar lo mencionado anteriormente.



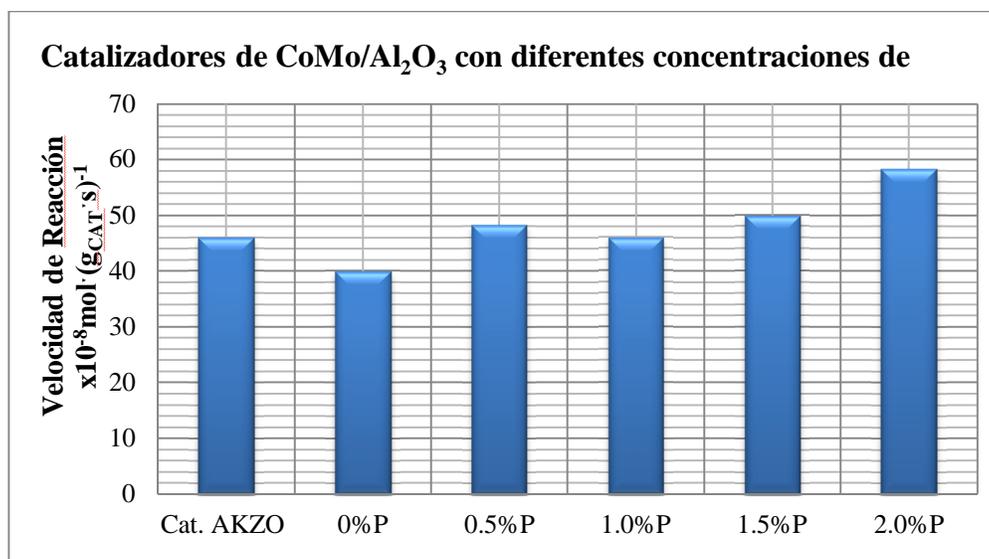
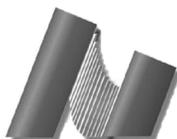


Fig.18. Velocidad de reacción de los catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS de DBT. Reactor por lotes a 320°C y 800 psi con 500 ppm de S.

Catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DSD	HID
0.0% P	83	17
0.5% P	77	23
1.0% P	76	24
1.5% P	76	24
2.0% P	84	16

Tabla 5. Selectividad de catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS de DBT

En la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos de la selectividad de las reacciones de la HDS de DBT para cada una de los catalizadores evaluados, los valores para las rutas de desulfuración directa DSD y para la hidrogenación HID fueron tomados a un 50% de conversión de cada reacción. Estos resultados de igual manera se pueden observar en la fig. 19, donde se muestran las comparaciones de cada catalizador, donde se puede observar que la DSD es la que prevalece y solo entre el 16 y el 24 % del total convertido es hidrogenado (ruta de HID) durante toda la reacción para todos los catalizadores.



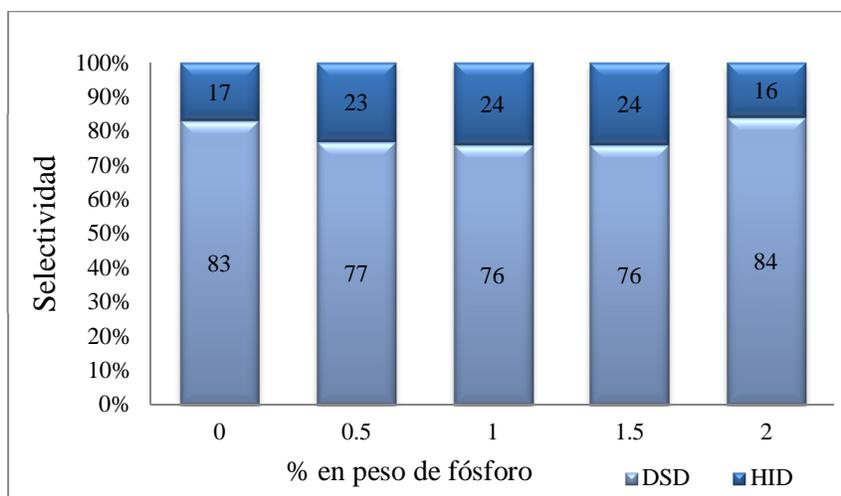


Fig. 19 Comparación de la selectividad de los catalizadores CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS de DBT calculadas a 50% de conversión.

En la tabla 6 podemos encontrar los resultados obtenidos de la selectividad para cada uno de los catalizadores de CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de diferente % en peso de P, las cuales fueron calculadas a partir de sus velocidades de reacción (velocidad de reacción de DSD y HID) a una conversión del 50% de DBT. Podemos observar que la selectividad ( $S = -r_{HID}/-r_{DSD}$ ) tomó valores entre los 0.21 y 0.31, y que en los catalizadores con 0.5, 1.0 y 1.5% en P tienen un incremento del 27.6, 32.3 y 30% respectivamente, con respecto al de 0.0% P. El catalizador con 2.0% en P tiene la misma selectividad que el de 0.0% P. En la Fig. 20 se muestra la gráfica de selectividad ( $-r_{HID}/-r_{DSD}$  vs % P) teniendo un intervalo en el eje “y” de 0 a 0.35 ( $S = -r_{HID}/-r_{DSD}$ ) y en el eje “x” el % en peso de P para cada uno de los catalizadores de CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se puede observar que tenemos una curva tipo volcán la cual va en aumento hasta llegar a un máximo de la curva de 0.31 que corresponde al catalizador de CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 1.0% P y disminuyendo desde este punto hasta un valor de 0.20 el cual corresponde al catalizador con 2.0% P.

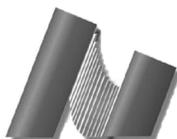


Tabla 6. Resultados de selectividad y velocidades de reacción de DBT, DSD y HID para cada uno de los catalizadores con diferente porcentaje en fósforo (P).

%P	$-r_{DBT} \times 10^{-8}$	$-r_{DDS} \times 10^{-8}$	$-r_{HID} \times 10^{-8}$	$-r_{HID}/-r_{DDS}$
0	39.89	32.92	6.97	0.21
0.5	48.20	37.36	10.85	0.29
1.0	45.91	35.07	10.84	0.31
1.5	49.86	38.48	11.39	0.30
2.0	58.32	48.70	9.622	0.20

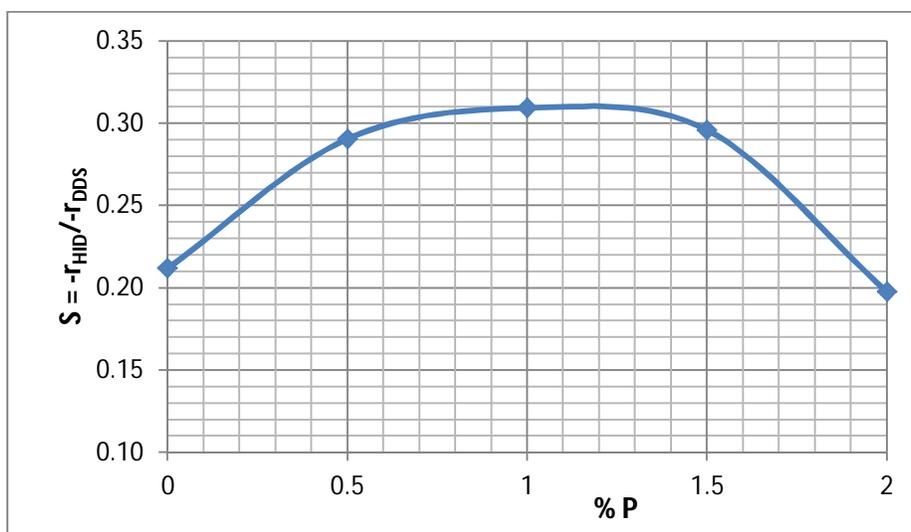
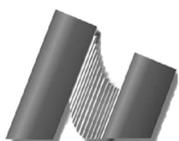
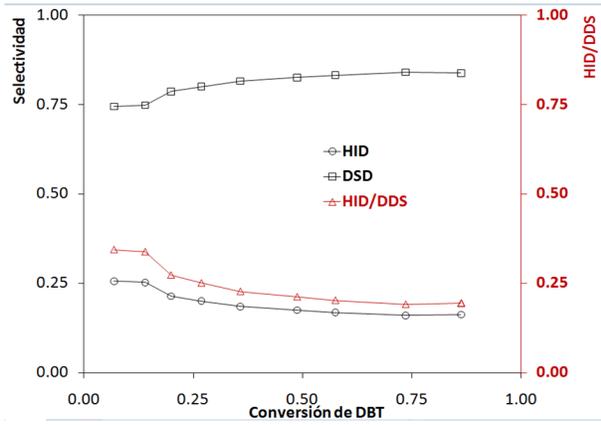


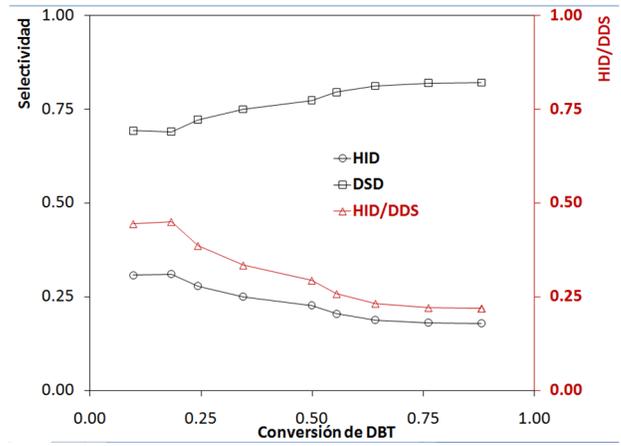
Fig. 20. Gráfica de selectividad vs % en peso de fósforo de los diferentes catalizadores.



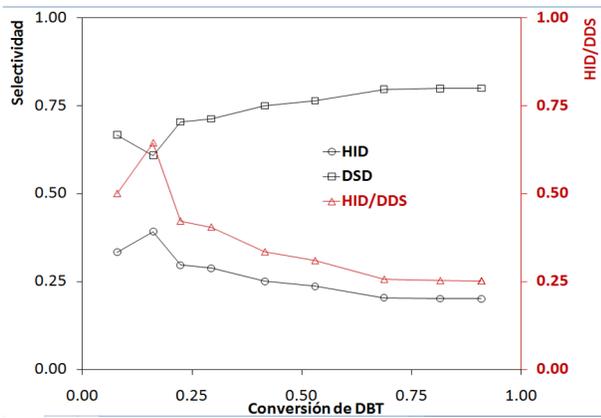
### 5.5.2 Gráficas de Selectividad para cada uno de los catalizadores



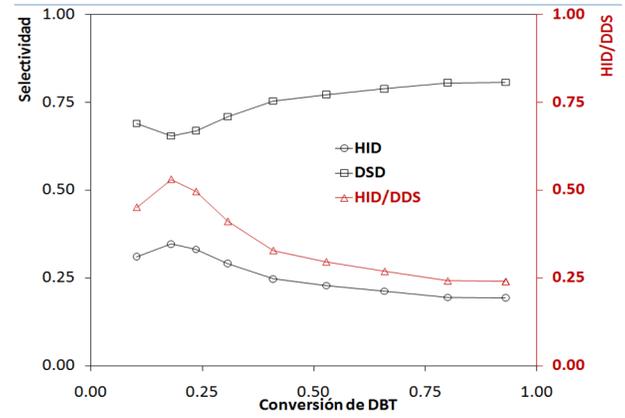
CoMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0% P



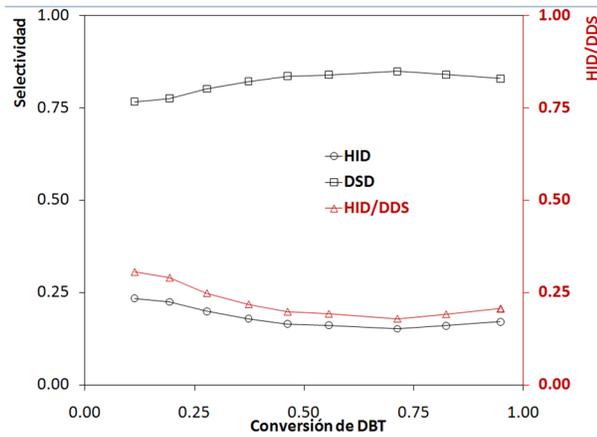
CoMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5% P



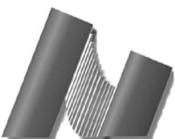
CoMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0% P



CoMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.5% P



CoMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.0% P



## Conclusiones

1.- En este trabajo se realizó la preparación de catalizadores soportados en alúmina de CoMo de los cuales se modificó el soporte con diferentes cantidades de P. Los catalizadores se hicieron por el método de impregnado incipiente húmedo.

2.- Se sintetizaron los catalizadores con las diferentes cantidades de P (0, 1.0, 1.5 y 2.0 % P). Para la síntesis se le añadieron 3.8 %w de Co y un 14 %w de Mo, para esto se utilizó heptamolibdato de amonio tetrahidratado  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y nitrato de cobalto hexahidratado  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

3.- Los catalizadores, estos mostraron un cambio en sus propiedades texturales, como su área superficial y su diámetro promedio de poro después de soportar las especies activas.

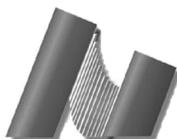
4.- Para el área superficial se mostró en fisisorción de nitrógeno una disminución del área de los catalizadores con respecto al soporte de un 27 % para los catalizadores con 0.5 y 1.0 % de P y un 15 % para los demás materiales.

5.- Con la adición de las fases activas los catalizadores mostraron una formación de  $\text{CoMoO}_4$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  los cuales pueden ocasionar una disminución en la actividad de los materiales ya que a menudo son difíciles de sulfurar a ciertas condiciones. Estas fases se pudieron observar por difracción de rayos-x y por reflectancia difusa.

6.- La adición de P en los catalizadores se pudo observar por TPR que estos mostraron un disminución de las especies de Mo en coordinación octaédrica con excepción del catalizador con 2.0% en P donde estas aumentan, para las especies en coordinación tetraédrica todos los catalizadores tienen una disminución en estas especies.

7.- Por reflectancia difusa los catalizadores mostraron de igual manera una disminución de las especies de Mo en coordinación tetraedrales como en TPR.

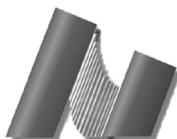
Para la formación de las especies de Co por reflectancia difusa se mostró que las coordinaciones tanto octaédricas como tetraédricas tuvieron una disminución conforme aumenta la cantidad de P en el material, con excepción del catalizador con 2.0% en P donde estas especies aumentan con respecto al material sin P.



8.- En el caso de la HDS de DBT los catalizadores de CoMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con P mayor a 1.0 % mostraron una mayor actividad que el catalizador industrial AKZO. El catalizador con mayor actividad fue el de 2% en peso de P, mostrando un 26 % más actividad que el catalizador industrial.

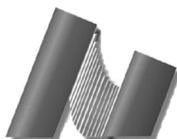
Estos catalizadores tuvieron una alta selectividad por la vía de DSD, donde la mayor selectividad para esta vía la tuvieron los catalizadores con 0.0 y 2.0% en P (83 y 84 %), con un 7% mayor selectividad a los otros.

9.- La incorporación de la cantidad de fósforo en los catalizadores promovió una mayor conversión de DBT en la reacción de HDS, de tal manera que, conforme aumenta la cantidad de fósforo en el catalizador el % de conversión también al cabo de 5 horas de reacción aumenta ligeramente, teniendo un aumento aproximadamente del 10% de conversión respecto al material con menos fósforo y al de mayor cantidad de fósforo.

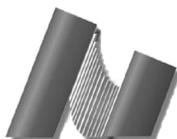


## Referencias

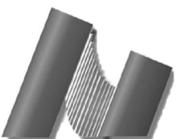
- [1] Leffler, W.L. (1985). *Petroleum refining for the nontechnical person* (2nd Edition ed.).
- [2] European Directive 98/70/CE, 1998.
- [3] Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.
- [4] EPA, Federal reg. 66 (2001) 5101.
- [5] Directive of the European Parliament and of the Council on the Quality of Petrol and Diesel Fuels, Brussels, COM, 2001, p. 241 (final).
- [6] Central Environment Council (7<sup>th</sup> Report), Japanese Ministry of the Environment.
- [7] Fundamentals of Petroleum Refining, 2010 Elsevier B.V. cap 1 y cap 7.
- [8] Fundamentals of Petroleum Refining, 2010 Elsevier. Cap. 7.
- [9] J. M. Thomas and W. J. Thomas. Cap. 9 pag. 636. Principles and practice of heterogeneous catalysis
- [10] Edward Furimsky and Franklin E. Massoth. Hydrodenitrogenation of petroleum.
- [11] Rafael Torres Robles y Javier Castro Arellano. Análisis y simulación de procesos de refinación del petróleo.
- [12] Jens Hagen pag. 1-2. Industrial Catalysis A Practical Approach
- [13] Jens Hagen pag. 9-10. Industrial Catalysis A Practical Approach
- [14] Baltes, J., Cornils, B., Frohning, C.D. (1975) : Chem. Ing. Tech. **47** (12), 522.
- [15] Jens Hagen pag. 9-10. Industrial Catalysis A Practical Approach
- [16] Sergio E. Droguett pag. 35-36. Elementos de catálisis heterogénea.
- [17] Sergio E. Droguett pag. 37-38. Elementos de catálisis heterogénea.
- [18] J.P. Brunelle, Pure & Appl. Chem., Vol. 50, pp. 1211-1229.
- [19] J.W. Geus, in: G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 1
- [20] L.M. Knijff, P.H. Bolt, R. van Yperen, A.J. van Dillen, J.W. Geus, in: G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange, B. Delmon (Eds.), Preparation of catalysts V, Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 165
- [21] M. Kotter, L. Riekert, in: B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, G. Poncelet, Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 51
- [22] V.B. Fenelonov, A.V. Neimark, L.I. Kheifets, A.A. Samakhov, in: B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, G. Poncelet, Elsevier.



- [23] Luis M. Caballero Suárez Pag. 81-89. Introducción a la catálisis heterogénea.
- [24] K. Anas, K. K. Mohammed Yusuff, *Applied Catalysis A: General* 264 (2004) 213–217
- [25] Jorge Ramírez, Roberto Contreras, Perla Castillo, Tatiana Klimova, René Zárate, Rosario Luna. *Applied Catalysis A: General* 197 (2000) 69–78
- [26] P. Arnoldy, J. C. M. de Jonge, and J. A. Moulijn. *J. Phys. Chem.*, Vol. 89, No. 21, 1985.
- [27] John Vakros, Christina Papadopoulou, George A. Voyiatzis, Alexis Lycourghiotis, Christos Kordulis *Catalysis Today* 127 (2007) 85–91.
- [28] John Vakrosa, Christina Papadopoulou, Alexis Lycourghiotisa, Christos . *Applied Catalysis A: General* 399 (2011) 211–220
- [29] Ki-Hyouk Choi, Yozo Korai, Isao Mochida. *Applied Catalysis A: General* 260 (2004) 229–236.
- [30] Ch. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, G.A. Voyiatzis, and Ch. Kordulis. *J. Colloid and Interface Science* 274 (2004) 159–166.
- [31] John Vakros, Christos Kordulis, and Alexis Lycourghiotis. *Langmuir* 2002, 18, 417-422.



# Anexos



## TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

### Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja (IR) es una de las técnicas más ampliamente utilizadas en catálisis, debido a que proporciona información sobre la estructura del catalizador, las propiedades superficiales, la información sorbato-adsorbente y las reacciones intermedias. La región IR ( $10000 > \nu > 50 \text{ cm}^{-1}$ ) y particularmente la región media ( $4000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$ ) corresponden a las energías de vibración y rotación de las moléculas. Estos movimientos dependen de diversas constantes moleculares como la simetría, las constantes de fuerza interatómicas y los momentos de inercia alrededor de los ejes (Coudurier y Lefebvre, 1994).

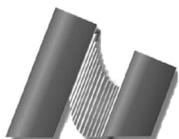
Es bien sabido, que la energía cinética de una molécula libre puede variar continuamente, las energías de los movimientos periódicos de rotación o vibración y la energía electrónica interna pueden tener solo valores discretos, los cuales caracterizan los estados estacionarios. Cuando se irradia con radiación electromagnética de frecuencia  $\nu$ , la molécula, inicialmente en el estado cuántico  $E$  puede pasar al estado excitado  $E'$ , si se satisface la condición de Bohr (ley de resonancia),

$$\Delta E = E' - E = h\nu$$

donde  $h$  es la constante de Planck.

Si  $E'$  es un estado energético más alto que  $E$ , la molécula absorbe la radiación de frecuencia  $\nu$  cuando es excitada de  $E$  a  $E'$  y emite a la misma frecuencia cuando pasa de  $E'$  a  $E$ . Si hay una variación de la frecuencia de la radiación electromagnética, la energía de absorción para cada frecuencia corresponde a transiciones entre los estados rotacional, vibracional o electrónico.

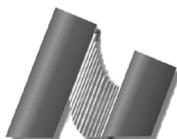
En la mayoría de los espectrofotómetros, la radiación electromagnética pasa a través de la muestra en estudio. La absorción resultante es analizada como función de la longitud de onda, por lo que es necesario separar las radiaciones de distintas longitudes de onda. Esto se realiza con dos métodos: (1) usando un sistema dispersivo, llamado monocromador, obtenido por el uso de prismas y rejillas de difracción; y (2) las señales periódicas obtenidas a la salida de un



interferómetro son tratadas matemáticamente por una transformada de Fourier. Cada tipo de aparato utilizado con uno de estos métodos, tiene ventajas y desventajas. Los espectrómetros dispersivos son fáciles de usar y los datos son fáciles de procesar. Los espectrómetros de transformada de Fourier tienen la ventaja de tiempos cortos de adquisición de datos, altos niveles de energía y una muy buena relación señal/ruido. Ambos tipos de espectrofotómetros tienen las características necesarias para el estudio de sistemas catalíticos.

Los métodos usados (espectroscopia de transmisión, reflexión o emisión), la preparación de las muestras y la elección de las celdas son determinadas por el tipo de información esperada y el tipo de transparencia de las muestras en la región IR. En el caso de la catálisis heterogénea, es importante: (a) conocer las propiedades del catalizador (intervalos de vibración, especies superficiales, acidez, estados de oxidación del ion, dispersión del metal); y (b) definir las interacciones entre los sorbentes y el catalizador.

Las propiedades superficiales de un catalizador pueden estudiarse directamente cuando poseen grupos superficiales cuyas vibraciones están en el intervalo  $4000-1000\text{ cm}^{-1}$ , como es el caso de los grupos hidroxilos. Sin embargo, otros sitios superficiales solo pueden ser vistos por el uso de una molécula de prueba apropiada, la cual es adsorbida por esos sitios y tiene vibraciones cuyas variaciones en número de onda están relacionadas con la naturaleza de los sitios. Este método indirecto se usa para el estudio de sitios Lewis de un soporte y las propiedades superficiales de partículas metálicas. El CO es la molécula más utilizada debido a su densidad óptica y por el intervalo de información obtenida a partir de los espectros IR.



## Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X

Hoy, XPS está entre las técnicas más usadas frecuentemente en catálisis, ya que proporciona información sobre la composición elemental el estado de oxidación de los elementos y, en casos favorables, sobre la dispersión de una fase sobre otra. Cuando trabajamos con muestras de capas planas, información detallada es obtenida variando el ángulo entre la superficie de la muestra y el analizador. XPS está basado en el efecto fotoeléctrico, por el que un átomo absorbe un fotón de energía,  $h\nu$ , después de que un núcleo o electrones de valencia con energía de enlace  $E_b$  es expulsado con una energía cinética. ( Fig. # -- )

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi$$

Donde:

$E_k$  es la energía cinética del fotoelectrón;

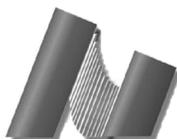
$h$  es la constante de Planck;

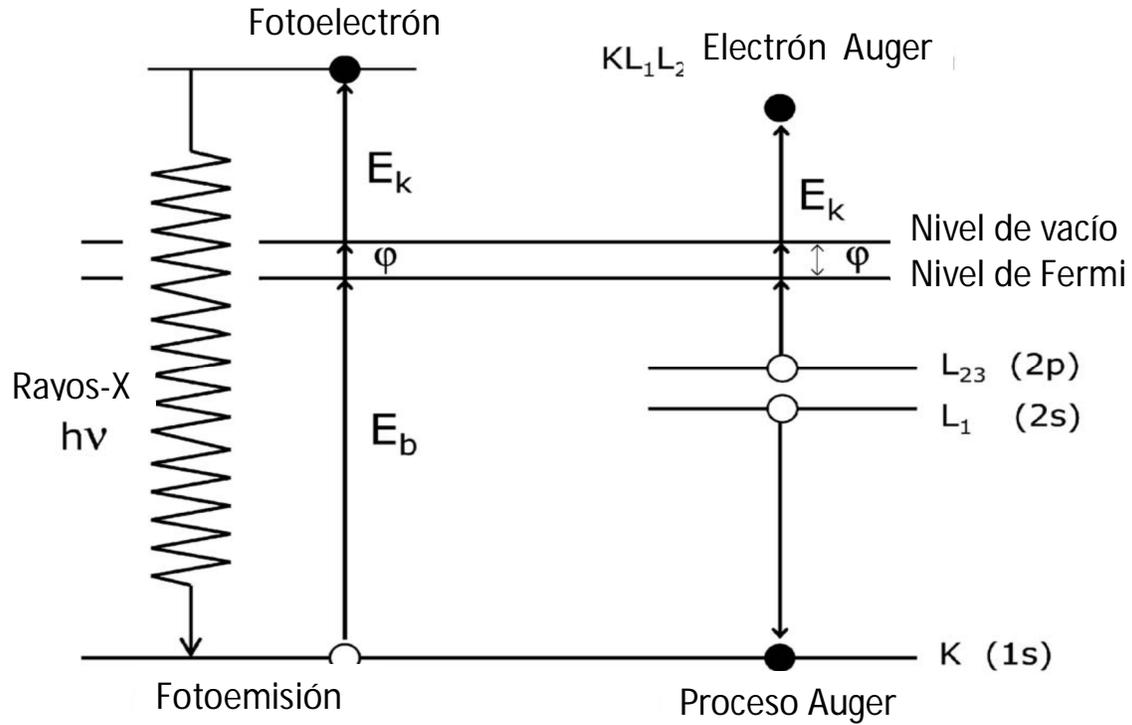
$\nu$  es la frecuencia de la radiación de excitación;

$E_b$  es la energía de enlace del fotoelectrón con respecto al nivel de Fermi de la muestra;

$\varphi$  es la función de trabajo del espectrómetro.

Comúnmente las fuentes de rayos-X usadas son de Mg  $K\alpha$  (1253.6 eV) y Al  $K\alpha$  (1486.3 eV). En XPS, se mide la intensidad de los fotoelectrones  $N(E)$  como una función de su energía cinética. El espectro XPS, sin embargo, es usualmente una gráfica de  $N(E)$  contra  $E_k$ , o, con más frecuencia, contra la energía de enlace  $E_b$ .





Los picos de fotoelectrones son etiquetados de acuerdo al número cuántico del nivel del cual los electrones son originados. Un electrón con un momento del orbital  $l$  (0, 1, 2, 3,...) indicado como s, p, d, f,...) y el momento del orbital  $s$  tiene un momento total  $j = l + s$ . Tanto el espín puede estar ya sea hacia arriba ( $s = +1/2$ ) o hacia abajo ( $s = -1/2$ ), cada nivel con  $l \geq 1$  tiene dos subniveles, con una diferencia de energía llamada la división espín-orbita. Por lo tanto, los niveles 4f del Pt nos da dos picos de fotoemisión,  $4f_{7/2}$  (con  $l = 3$  y  $j = 3 + 1/2$ ) y  $4f_{5/2}$  ( $l = 3$  y  $j = 3 - 1/2$ ). La nomenclatura espectroscópica esta resumida en la tabla 7.

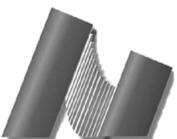
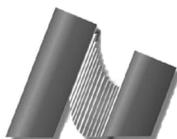


Tabla 7. Notación espectroscópica usada en XPS y AES.

$n$	$l$	$j$	X-ray level	Electron level
1	0	1/2	K	1s
2	0	1/2	L <sub>1</sub>	2s
2	1	1/2	L <sub>2</sub>	2p <sub>1/2</sub>
2	1	3/2	L <sub>3</sub>	2p <sub>3/2</sub>
3	0	1/2	M <sub>1</sub>	3s
3	1	1/2	M <sub>2</sub>	3p <sub>1/2</sub>
3	1	3/2	M <sub>3</sub>	3p <sub>3/2</sub>
3	2	3/2	M <sub>4</sub>	3d <sub>3/2</sub>
3	2	5/2	M <sub>5</sub>	3d <sub>5/2</sub>
4	3	5/2	N <sub>6</sub>	4f <sub>5/2</sub>
4	3	7/2	N <sub>7</sub>	4f <sub>7/2</sub>

Los fotoelectrones emitidos tienen una energía cinética de cero a la energía máxima de la fuente de excitación y depende del camino libre medio inelástico IMFP (Inelastic Mean Free Path), que para estos electrones es muy pequeño, lo cual hace de esta técnica una de las más sensibles a la composición superficial [12,13]. La medición de la energía cinética de los fotoelectrones permite calcular la energía de los enlaces BE (Binding Energy) usando la ecuación anteriormente dada y dado que cada elemento tiene un valor característico de la energía de enlace, asociada a sus orbitales atómicos internos, esta técnica permite obtener un espectro con un conjunto característico de picos para los elementos presentes en la superficie. En cuanto a su interpretación, en la mayoría de los casos los espectros contienen las señales típicas del carbono C1s, C (KLL) y oxígeno O1s, O(KLL) ya que normalmente se encuentran presentes en la superficie de todos los sólidos como contaminantes o adsorbatos y se usan como referencia para identificar las líneas correspondientes a los otros elementos. En esta técnica es importante evaluar energía de cada pico, ya que esto es lo que permite la identificación del compuesto.



Normalmente los espectros de XPS, son una gráfica de conteo de unidades arbitrarias  $N(E)$  contra la energía cinética  $E_K$ , o contra la energía de amarre  $BE$ .

Es con esta técnica, con la que podemos explicar entre los estados de oxidación de los metales, debido a sus corrimientos y ensanchamiento poco comunes de las señales de los metales en su estado de valencia cero y por medio de un análisis serio y minucioso de estas señales es cómo podemos distinguir los distintos estados de oxidación de la muestra; es así como podemos encontrar una favorable aplicación a catalizadores.

Para el cálculo de la concentración atómica  $C_x$  de un elemento  $x$  en superficie por esta técnica se usa la relación:

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} / \sum \frac{I_i}{S_i}$$

En donde  $I_x$  es el área del pico y  $S_x$  la sensibilidad relativa entre el elemento y la plata;  $I_i$  y  $S_i$  son el área del pico y la sensibilidad relativa entre el elemento y la plata respectivamente, para los demás elementos presentes en el compuesto analizado.

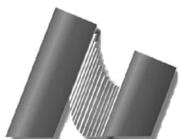
La técnica permite:

- Calcular la estequiometría de elementos (excepto H y He) en polvos, aislantes, metales, etc.
- La identificación de picos característicos que formen la densidad de estados.
- Análisis cuantitativos de composición.

Algunas limitaciones de la técnica son:

- No es sensible al hidrógeno y helio.
- Permite solo una profundidad superficial menor de 40nm.

En sí, XPS es una técnica que nos permite una caracterización química y analítica de los materiales sólidos. Debido al limitado perfil de alcance de los fotoelectrones y en consideración del hecho de que la parte de los catalizadores mayormente envuelta en la reacción catalítica es limitada a las capas superficiales, la técnica es particularmente útil para el entendimiento de la



estructura morfológica y electrónica de los catalizadores heterogéneos. Además, XPS es una herramienta importante para entender la dispersión de los catalizadores soportados, especialmente cuando otras técnicas tales como difracción de rayos (DRX) o quimisorción ayudan a dar resultados significativos.

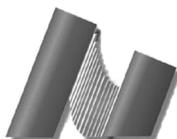
### **Microscopia Electrónica de Transmisión.**

La formación de imagen en el microscopio electrónico de transmisión es esencialmente un fenómeno de difracción, absorción normal y solo desempeña un papel menor. Una interpretación detallada de una imagen requiere un conocimiento del patrón de difracción correspondiente, adecuadamente orientado con respecto a la imagen. Modernos microscopios electrónicos de transmisión son construidos de tal manera que pueden ser fácilmente cambiados el modo de la imagen al modo de difracción, y viceversa, sin cambiar la orientación del espécimen.

Un microscopio electrónico de transmisión moderno puede ser esquematizado como un sistema de tres lentes: un lente objetivo, un lente intermedio y un lente protector. Cada una de estas lentes es en realidad, a menudo una lente compuesta, pero como los detalles de este dependen en el instrumento en particular. Por otra parte, lentes de condensador son usados en el sistema de iluminación, pero solo consideraremos la trayectoria de los rayos en los tres lentes, sistema de formación de la imagen. El sistema permite cambiar fácilmente el modo de la imagen de un gran aumento al modo de difracción de un área específica. La trayectoria de los rayos son mostrados en la Fig. 21. Aperturas de selección movibles son colocadas: una en el plano de la imagen del lente objetivo y una segunda cerca al plano focal posterior. La apertura frontal es usada para seleccionar una pequeña área ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) del espécimen mientras la visualización de la imagen. La segunda nos permite seleccionar solo un haz o un número de haces difractados para la formación de la imagen.

La resolución de la imagen del sistema es determinada en gran medida por las características de los lentes objetivos, en particular por su aberración esférica constante. Mientras que, en el modo de imágenes de la estructura de alta resolución la calidad del lente objetivo es crucial, esto es mucho menos el caso para el contraste de las imágenes de difracción. En este último modo la disponibilidad de muchas pequeñas aperturas de sección de haces es importante,

---



porque esto determina hasta qué punto un solo haz puede ser seleccionado para obtener imágenes de campo oscuro de materiales con una celda unidad relativamente grande.

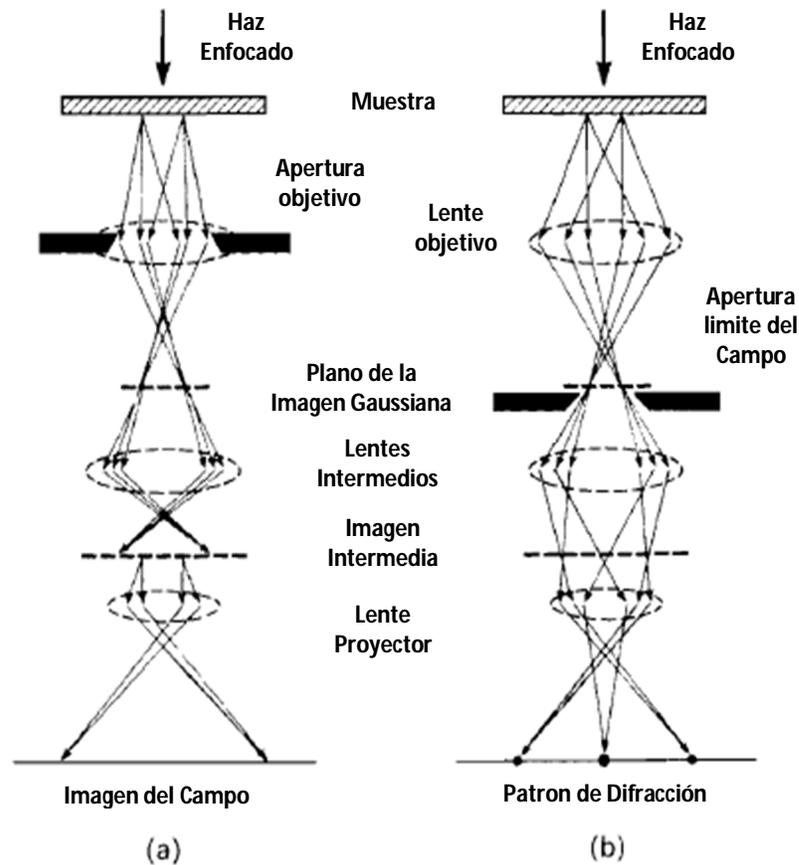


Fig. 21. Trayectoria de los rayos en un Microscopio Electrónico de Transmisión.  
 a) Modo de la Imagen de alta resolución y una alta ampliación.  
 b) Modo de Difracción con una área seleccionada (específica).

Los lentes intermedios y los del proyector proporcionan la ampliación deseada. Cuando se usa el modo de alta resolución una ampliación lo suficientemente grande es necesario para ver las columnas de átomos separados a fin de permitir un enfoque adecuado. Aunque los lentes magnéticos normalmente rotan la imagen sobre del eje óptico, en microscopios diseñados recientemente estas rotaciones son compensadas por un dispositivo adecuado y, como resultado, la imagen y el patrón de difracción tienen orientaciones paralelas, la cual es particularmente importante en el trabajo del contraste de la difracción. En ciertos instrumentos la imagen y el patrón de difracción pueden ser diferentes en orientación por  $180^\circ$  para cierta combinación de lentes.

