



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA ACIDEZ EN CATALIZADORES PARA HDS DE
CoMo/Al₂O₃**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

Alejandro Segura García



Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

2019



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Rogelio Cuevas García**

VOCAL: **Profesora: Perla Yolanda Castillo Villalón**

SECRETARIO: **Profesor: Hugo Ortiz Moreno**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Miguel Ángel Pimentel Alarcón**

2do. SUPLENTE: **Profesora: Aída Gutiérrez Alejandre**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (UNICAT), DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, EDIFICIO E, LABORATORIO 225, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN

SUPERVISOR TÉCNICO:

DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

SUSTENTANTE:

ALEJANDRO SEGURA GARCÍA

AGRADECIMIENTOS

Se agradece profundamente el apoyo financiero de DGAPA-UNAM (PAPIIT-IN-113015).

Contenido

1	Introducción	6
1.1	SITUACIÓN ENERGÉTICA EN MÉXICO	6
1.2	NORMATIVIDAD	8
1.3	HIDROTRATAMIENTO (HDT)	8
1.4	HIDRODESULFURACIÓN (HDS)	8
1.5	CATALIZADORES DE HDS	9
1.5.1	<i>Soporte</i>	10
1.5.2	<i>Fase activa del catalizador</i>	11
1.6	REACCIÓN DE HDS DE 4,6-DMDBT	13
1.7	REVISIÓN DE ACIDEZ	15
1.7.1	<i>Adsorción de moléculas prueba</i>	16
1.8	ADSORCIÓN DE PIRIDINA	17
1.8.1	<i>Características de la molécula</i>	17
1.8.2	<i>Análisis IR</i>	18
1.8.3	<i>Piridina para la caracterización de sólidos</i>	22
	Hipótesis	27
	Objetivo general	27
	Objetivos Particulares	27
2	Desarrollo experimental	28
2.1	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	28
2.2	REACCIÓN DE HDS 4,6-DMDBT	29
2.3	EXPERIMENTOS FTIR DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA	29
2.3.1	<i>Preparación de pastillas</i>	30
2.3.2	<i>Calcinación o sulfuración de catalizadores</i>	33
2.3.3	<i>Tratamiento previo a la adsorción</i>	35
2.3.4	<i>Adsorción de piridina</i>	36
2.3.5	<i>Desorción de piridina</i>	37
2.3.6	<i>Toma de espectros</i>	37
3	Resultados y Análisis	38
3.1	RESULTADOS DE LA REACCIÓN DE HDS DE 4,6-DMDBT	38
3.2	ESPECTROS OBTENIDOS A DIFERENTES CONDICIONES DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA	42
3.3	ESPECTROS DE TODOS LOS CATALIZADORES	49
3.3.1	<i>Espectros IR de piridina adsorbida en Al_2O_3</i>	51
3.3.2	<i>Espectros de piridina adsorbida en Mo/Al_2O_3</i>	62
3.3.3	<i>Espectros de piridina adsorbida en Co/Al_2O_3</i>	65

3.3.4	<i>Espectros de piridina adsorbida en CoMoR01</i>	67
3.3.5	<i>Espectros de piridina adsorbida en CoMoR03</i>	70
3.3.6	<i>Espectros de piridina adsorbida en CoMoR03 calcinado</i>	73
3.4	COMPARACIÓN ENTRE CATALIZADORES.....	76
3.4.1	<i>Bandas provenientes de sitios Brønsted</i>	77
3.4.2	<i>Bandas provenientes de sitios ácidos de Lewis</i>	82
3.4.3	<i>Bandas provenientes de sitios Lewis y de sitios Brønsted</i>	85
3.4.4	<i>Procedencia de las señales observadas en el catalizador CoMoR03</i>	87
4	Conclusiones	90
5	Referencias	91

1 Introducción

En esta sección se presenta la situación energética de México, la normatividad referente a la calidad de los petrolíferos y el proceso que permite la remoción de contaminantes para obtener la calidad requerida. Se mencionan los catalizadores empleados en este proceso y su funcionamiento de forma general. Por último, se muestra una revisión referente a la acidez de estos catalizadores y se plantea el problema que se pretende abordar.

1.1 Situación energética en México

Hasta la fecha el petróleo sigue siendo la principal fuente energética en México. De acuerdo con la SENER en 2015 el consumo energético total en México fue de 5095 PJ, y la mayor parte de esta energía (60%) provino de petrolíferos como se muestra en la Figura 1.1, tales como: GLP, gasolinas, diésel, etc. [1].

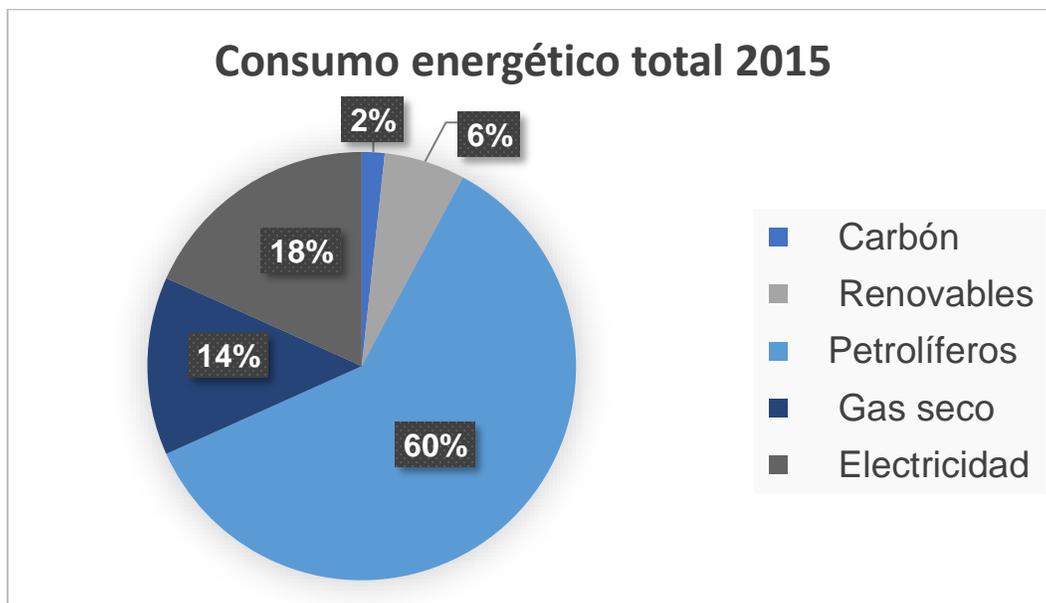


Figura 1.1 Consumo energético total por combustible en México, 2015 SENER [1].

Analizando el gráfico de la Fig. 1.1 podemos darnos cuenta de la dependencia que existe en los petrolíferos como medio de obtención de energía. Esta dependencia está dividida

en diferentes sectores, de los cuales el de transporte es el que presenta la mayor contribución. Por ejemplo, en 2015 la demanda interna de petrolíferos en México fue de 1510 mbd, y la mayor contribución la tuvo el sector de transporte con un 79 % como se muestra en la Figura 1.2.

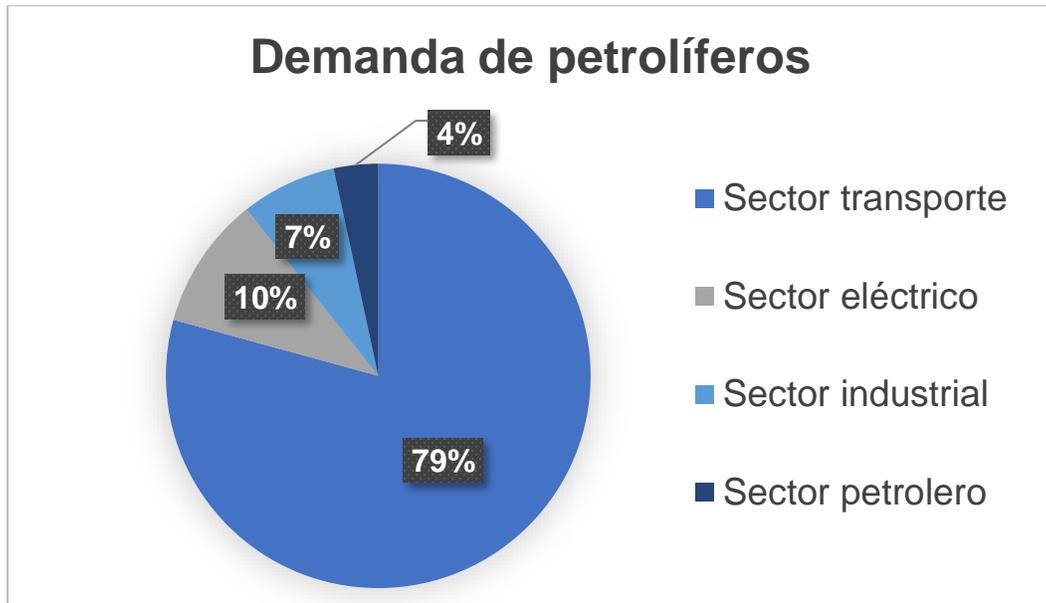


Figura 1.2 Demanda de petrolíferos en México en el año 2015, SENER [2].

La demanda de combustibles de transporte ha mostrado un incremento en diferentes países [3] incluyendo a México, pues paso de 903 mbd en 2005 a 1071 mbd en 2015 [2]. Hay que tener claro que para satisfacer esta demanda se debe recurrir a los crudos disponibles. Éstos son cada vez más pesados y contienen cada vez mayores cantidades de azufre. En México existen 3 principales tipos de crudo, los cuales se muestran en la Tabla 1.1, siendo el crudo Maya el más pesado.

Propiedades	Olmecca	Istmo	Maya
Peso específico (20/4 °C)	0.8261	0.8535	0.9199
Grados API	39.16	33.74	21.85
Viscosidad SSU (15.6 °C)	43.6	65.6	2156
Azufre (% peso)	0.77	1.3	3.3

Tabla 1.1 Tipos de crudos disponibles en México [4].

1.2 Normatividad

El azufre que contiene el petróleo tiene que ser retirado de los diferentes cortes petroleros para evitar la contaminación ambiental resultante de la formación de SO_x durante la quema de combustibles de transporte contaminados. Otra razón es que los contaminantes envenenan al catalizador en procesos posteriores [3,5,6].

Los países regulan la calidad que deben tener los combustibles para transporte. Estas regulaciones son cada vez más exigentes, ya que como se mencionó previamente los crudos disponibles son cada vez más pesados y contienen cada vez mayor cantidad de azufre. En México es la SENER quién regula la calidad que deben tener los combustibles de transporte, específicamente en la NOM-016-CRE-2016.

Esta norma específica que la cantidad máxima permitida de azufre en gasolinas es de 80 ppm (en promedio 30 ppm), mientras que para el diésel es de 15 ppm [7].

1.3 Hidrotratamiento (HDT)

El hidrotratamiento es un proceso de remoción de contaminantes como S, N, O y algunos metales de las diferentes corrientes petroleras de una refinería.

En las reacciones de HDT se ponen en contacto las corrientes petroleras con el catalizador en una atmósfera de H_2 . Las condiciones de la reacción corresponden a presiones de entre 1 y 200 bar y temperaturas entre 600-670 K [8,9].

1.4 Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración se utiliza para remover el azufre presente en los cortes petroleros. El azufre se encuentra en forma de compuestos orgánicos y la reactividad de estos compuestos en la reacción de HDS depende de su tamaño molecular y la estructura del compuesto [3,6]. En la Figura 1.3 se presenta un esquema de la reactividad de los compuestos azufrados presentes en los diferentes cortes del petróleo. Se observa que las moléculas menos reactivas (más difíciles de hidrodesulfurar) son las moléculas del tipo benzotiofeno y dibenzotiofeno, las cuales pueden o no estar sustituidas.

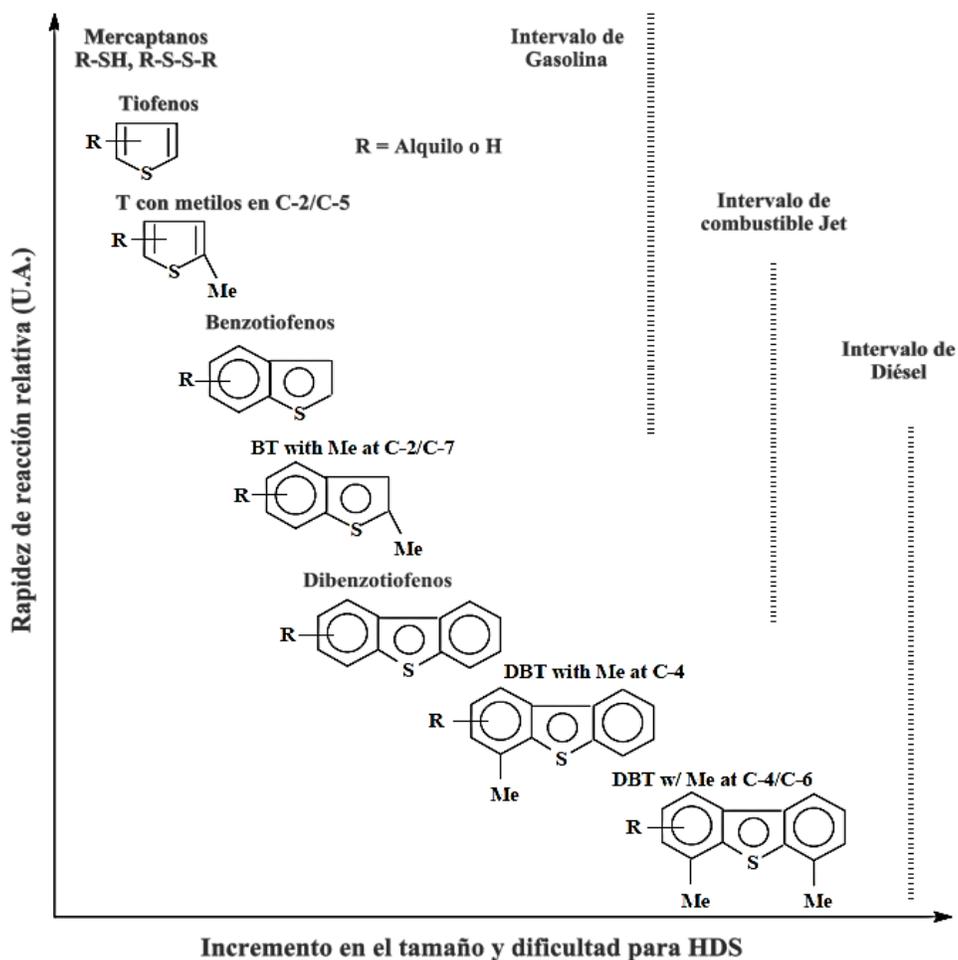


Figura 1.3 Reactividad de las moléculas azufradas de acuerdo con su tamaño [3].

1.5 Catalizadores de HDS

Los catalizadores para HDS son sulfuros de metales de transición, típicamente de Mo o W soportados en Al_2O_3 promovidos con Co o Ni. Las combinaciones más comunes son CoMo, NiMo y NiW. Los catalizadores CoMo son buenos para la HDS y tienen un bajo consumo de H_2 , mientras que los catalizadores NiMo son buenos para hidrogenar. El NiW tiene la actividad de hidrogenación de aromáticos más grande a bajas presiones parciales de H_2S [6].

1.5.1 Soporte

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es muy utilizada como soporte en catalizadores para la industria del petróleo debido a sus propiedades texturales, tales como: área superficial, volumen de poro, distribución de tamaño de poro y debido a su resistencia hidrotérmica y química. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un producto de la descomposición de bohemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) y aparece al calcinar la bohemita a una temperatura de entre 350 °C y 1000 °C [10].

La estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se considera normalmente del tipo espinela cúbica con defectos. Los defectos son debido a que existen algunas posiciones de cationes vacías (sitios T_d y O_h) donde se coloca el Mg en la espinela ideal (MgAl_2O_4) y que son sustituidos por Al en el caso de la alúmina [10,11]. La red del oxígeno está construida por un apilamiento cúbico compacto de capas de oxígeno con átomos de Al en los sitios octaédricos y tetraédricos. La fórmula $\text{Al}_{21+1/3}\square_{2+2/3}\text{O}_{32}$ se usa para describir la celda unidad de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 1.4) donde \square es una vacante.

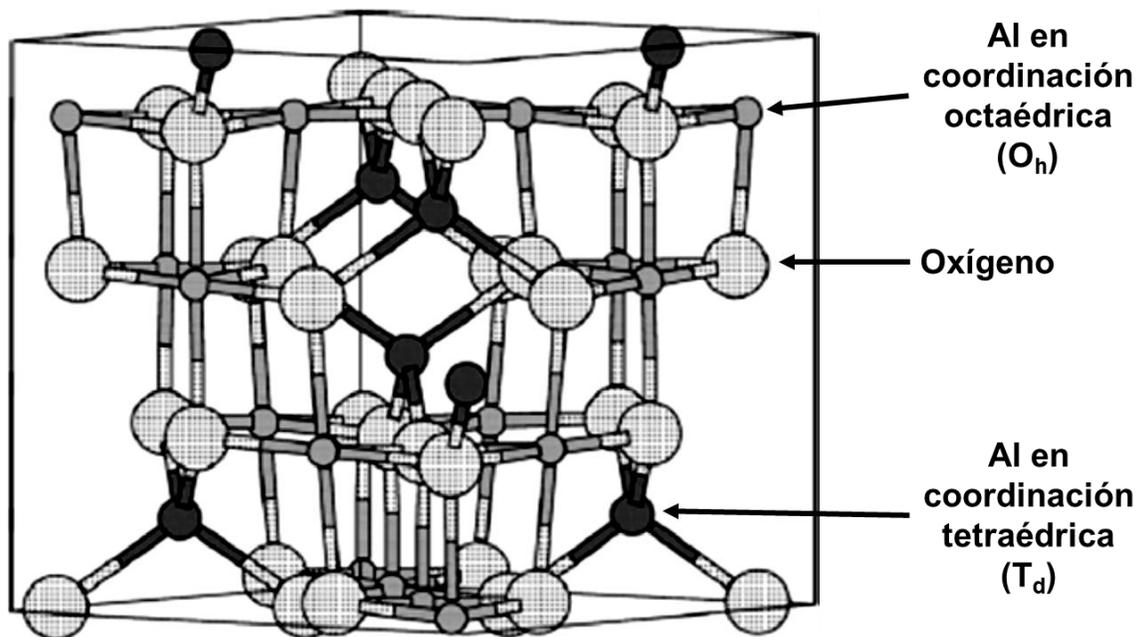


Figura 1.4 Celda unitaria de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con estructura espinela con defectos. Las esferas más grandes (color más claro) son iones O, las esferas medianas (negras) son cationes coordinados tetraédricamente y las esferas más pequeñas (grises) son cationes con coordinación octaédrica [11].

Los valores de los cationes en posiciones T_d y O_h pueden variar teóricamente sobre un rango bastante amplio, aunque generalmente se encuentra una proporción mayor de cationes en posiciones O_h . Los valores extremos que se pueden alcanzar son 25 % T_d y 75 % O_h , si exclusivamente los sitios T_d están vacantes o sitios 37.5 % T_d y 62.5 % O_h si exclusivamente los sitios O_h están vacantes [11].

1.5.2 Fase activa del catalizador

La fase activa en la HDS de los catalizadores de Mo sulfurados consiste en cristales de MoS_2 . Estos cristales tienen una estructura hexagonal en la cual los bordes pueden ser de Mo o de S (Fig. 1.5). Los cristales están formados por una capa de átomos de Mo entre dos capas de átomos de azufre (forma tipo sándwich). Cada átomo de molibdeno se encuentra coordinado a 6 átomos de azufre, formando un prisma trigonal (bipirámide trigonal) [12,13]. El sitio activo se encuentra en los extremos del cristal donde el Mo se encuentra expuesto, debido a que existen vacantes de azufre o sitios coordinativamente insaturados (CUS, por sus siglas en inglés) [14]. Se ha reportado la presencia de otro sitio (sitio brim) el cual no es una vacante de azufre, sino un sitio completamente coordinado con azufre que posee carácter metálico. A este último sitio se le atribuyen las propiedades de hidrogenación de las moléculas azufradas, las cuales posteriormente pierden el azufre con ayuda de un sitio CUS [15].

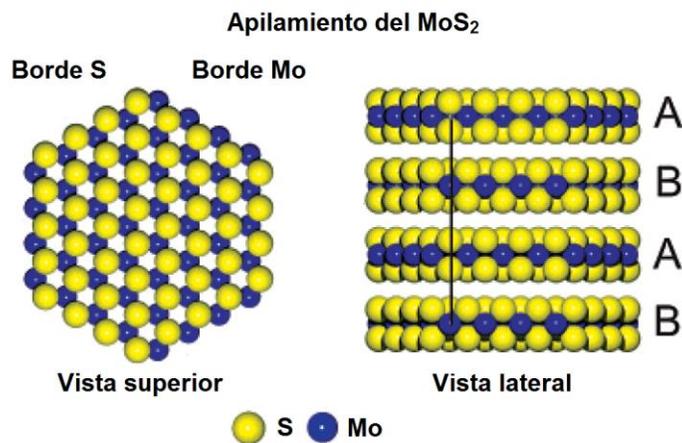


Figura 1.5 Representación de un cristal de MoS_2 [16].

Existen 2 tipos de interacción entre la fase activa y el soporte: estructura tipo I y tipo II. La estructura del tipo II presenta una menor interacción con el soporte y por lo tanto resulta más activa [14,15].

Diferentes modelos tratan de explicar la actividad catalítica del catalizador cuando este se encuentra promovido. El modelo CoMoS de Topsøe es uno de los más aceptados para explicar el incremento de actividad en presencia de promotor. En este modelo hay una estructura de cristales de MoS_2 con los átomos del promotor (Co o Ni) localizados en algunos de los bordes del cristal de MoS_2 [13].

En la Figura 1.6 se muestra una representación de un catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurado. Se observa que el Co presente en el catalizador puede formar diferentes especies:

1. Podemos encontrarlo formando la fase CoMoS , lo cual es algo que buscamos debido a que mejora la actividad catalítica de la reacción de HDS.
2. Se puede encontrar en forma de sulfuro de Co (Co_9S_8) que se considera poco activo, por lo que no es lo ideal que se forme.
3. Por último, el Co puede introducirse dentro de la red Al_2O_3 con lo cual se pierde y no logra su cometido, que era formar parte de la fase activa.

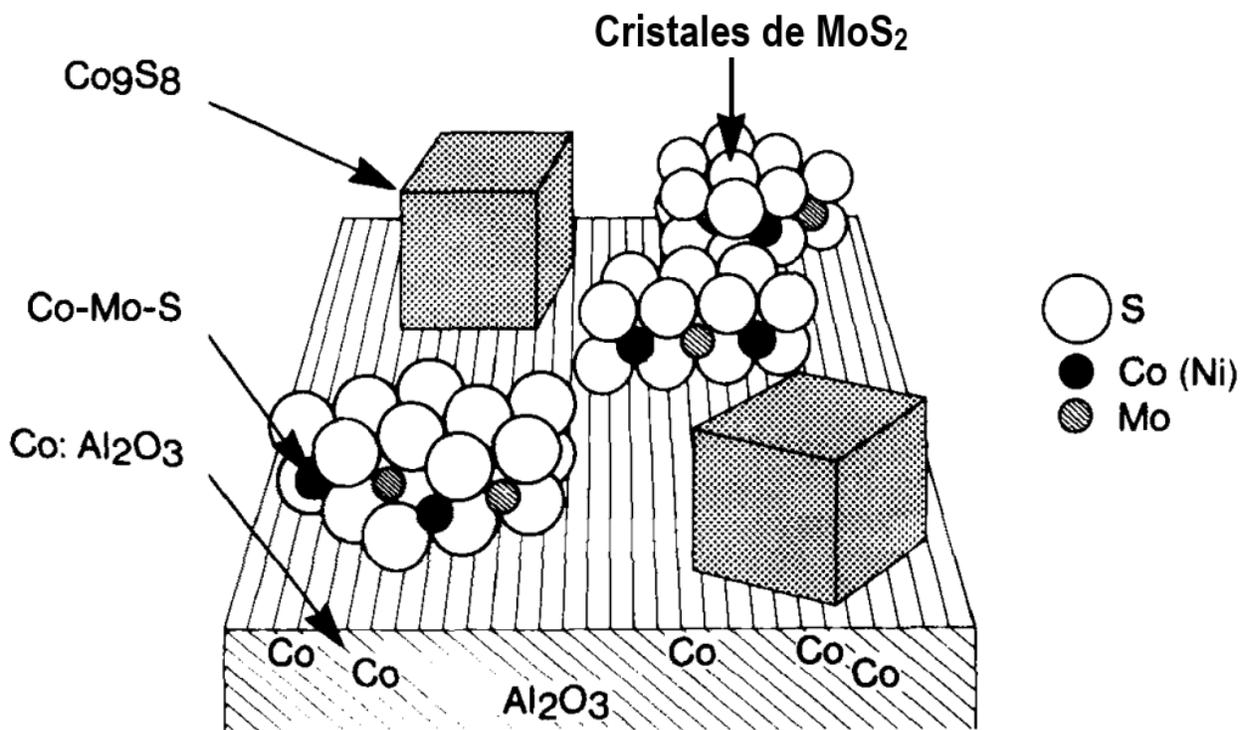


Figura 1.6 Representación de un catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurado [17].

1.6 Reacción de HDS de 4,6-DMDBT

La hidrodesulfuración con catalizadores convencionales sulfurados ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) se lleva a cabo principalmente a través de 2 rutas: la hidrodesulfuración directa (DDS) o la hidrogenación-desulfuración (HYDS) [18,19].

Para compuestos simples como los benzotiofenos la ruta de DDS ha mostrado ser la principal, pero para moléculas refractarias como el 4,6-DMDBT que presentan un impedimento estérico, la ruta de HYDS es la que predomina [18].

Hay otras rutas de reacción planteadas para el 4,6-DMDBT cuando se utilizan catalizadores ácidos, como la isomerización. En esta ruta se aumenta la reactividad de la molécula y es más fácil desulfurarla [19].

En la Figura 1.7 se presenta el esquema de reacción propuesto por Delgado [12] para la HDS de 4,6-DMDBT utilizando catalizadores sulfurados de molibdeno promovidos con cobalto soportados en alúmina ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

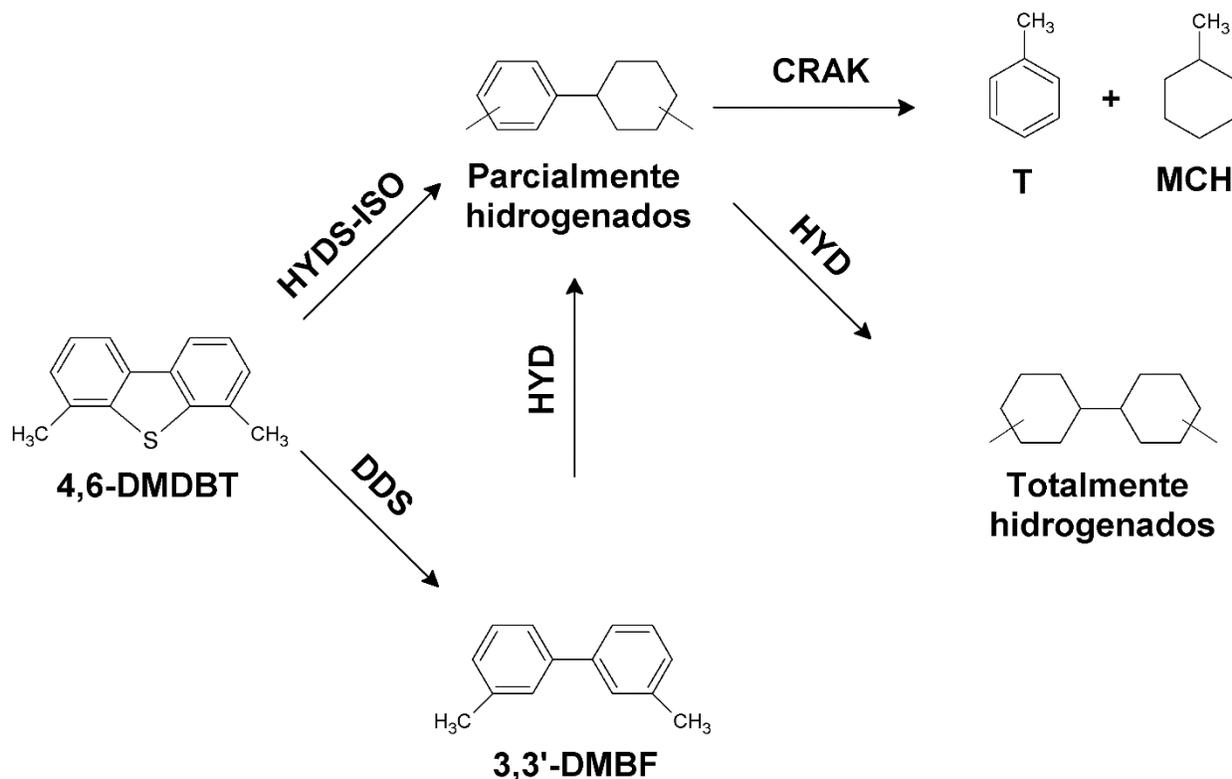


Figura 1.7 Esquema de reacción planteado por Delgado para la HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [12].

En la ruta de DDS el azufre es eliminado mediante una hidrogenólisis del enlace C-S, lo cual genera 3,3'-dimetilbifenilo (3,3'-DMBF).

A través de la ruta de HYDS-ISO se obtiene el producto parcialmente hidrogenado 3,3'-MCHT y un isómero del mismo, que son distinguibles por cromatografía. Ambos compuestos se muestran en la Figura 1.7 como productos parcialmente hidrogenados. Al hidrogenarse de nuevo estos compuestos se forman los productos totalmente hidrogenados.

Además, entre los productos de la reacción se encuentran tolueno (T) y metilciclohexano (MCH), lo cual indica la presencia de sitios ácidos en el catalizador.

Respecto a la aparición de T y MCH, Michaud [19] propuso un mecanismo de reacción de craqueo de metilciclohexiltolueno el cual resulta en la formación de estos compuestos (Fig. 1.8).

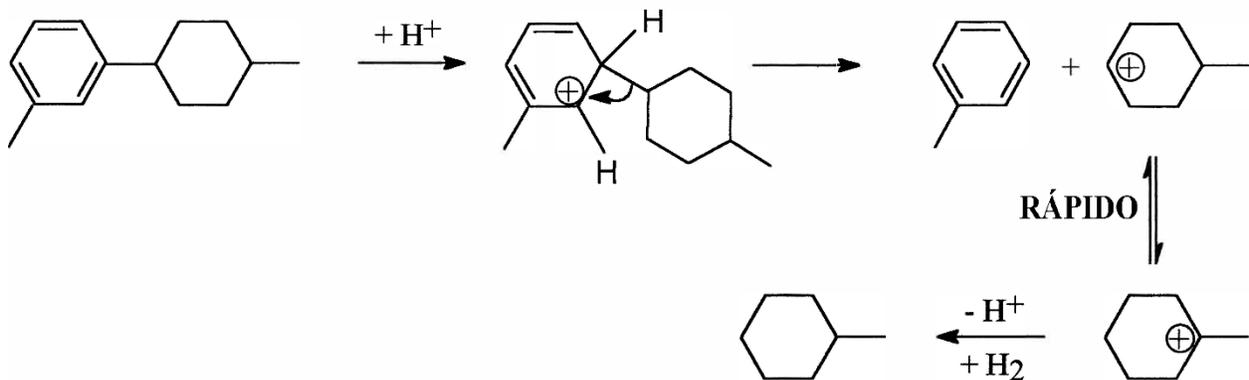


Figura 1.8 Mecanismo de reacción propuesto para el craqueo de metilciclohexiltolueno utilizando catalizadores bifuncionales de NiMo/ Al_2O_3 -zeolita Y [19].

Este mecanismo involucra la formación de carbocationes debido a la presencia de sitios ácidos de Brønsted y se denomina del tipo “ion-carbonio”. En la literatura se encuentra reportado que al utilizar materiales como zeolita-Y o zeolita (ZMS-5) como soportes en catalizadores CoMo o NiMo para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT aparecen T y MCH entre los productos y se reporta una disminución del metilciclohexiltolueno [19,20]. Las zeolitas son conocidas por tener una gran acidez de Brønsted, por lo cual es de esperarse

que sean capaces de llevar a cabo estas reacciones del tipo “ion-carbonio”. Por el contrario, los catalizadores CoMo/Al₂O₃ no son considerados como materiales con acidez de Brønsted, aunque ya se ha reportado la posible presencia de sitios ácidos de Brønsted débiles en este catalizador [21,22] y se atribuyen a la presencia de grupos SH capaces de protonar piridina [22]. Por lo que hay un interés en el estudio de estos sitios ácidos mediante diversas técnicas.

1.7 Revisión de acidez

Un ácido según Brønsted es cualquier especie que contiene hidrógeno disponible para liberar un protón y un ácido según Lewis es una especie que puede aceptar un par electrónico dando lugar a un enlace coordinado [23,24].

Los sitios ácidos de Brønsted son los responsables de las reacciones de isomerización o craqueo catalítico de los hidrocarburos debido a que permiten la formación de carbocationes. Por otra parte, los sitios ácidos de Lewis no tienen actividad en este tipo de reacciones [25].

Los catalizadores CoMo/Al₂O₃ sulfurados tienen CUS (sitios ácidos de Lewis) y grupos SH que podrían presentar acidez de Brønsted [5,22].

Massoth [26] reportó que los catalizadores CoMo/Al₂O₃ son capaces de llevar a cabo reacciones como transformación de iso-octeno a buteno y dealquilación de DIPB a cumeno. También observó una ligera dealquilación de cumeno (prueba estándar de acidez de Brønsted) en las mismas condiciones. Estas reacciones se atribuyeron a la presencia de sitios ácidos de Brønsted en el catalizador.

En otro estudio se realizó la hidrogenación de 1-hexeno con catalizadores CoMo/Al₂O₃ y se encontró la formación de pequeñas cantidades de propileno junto con el producto principal hexano [27]. También se ha reportado que los catalizadores Mo/Al₂O₃ tienen actividad en el craqueo de dodecano debido a acidez de Brønsted [28].

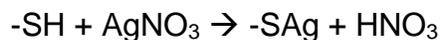
A pesar de que se parece haber un consenso en cuanto a las características ácidas que presentan los catalizadores CoMo/Al₂O₃ debido a las reacciones en las que participan, hay diferencias en cuanto a los resultados obtenidos con diversas técnicas sobre la presencia de sitios ácidos de Brønsted en estos catalizadores. Las diferentes técnicas

utilizadas para determinar la acidez de estos materiales dependen de la información buscada del catalizador.

Hay métodos que se utilizan cuando se busca una determinación de acidez total, con los cuales podemos saber la fuerza ácida y el número de sitios, pero sin poder diferenciar entre sitios ácidos de Lewis o Brønsted. Por ejemplo, la desorción a temperatura programada de amoníaco (NH₃-TPD) da información sobre la cantidad de sitios totales y sobre la fuerza ácida de estos, pero no se diferencian los sitios [29].

Por el contrario, ciertas técnicas se utilizan debido a que son más selectivas y dan información, no sólo de la fuerza ácida del sitio sino también del tipo de sitio (Lewis o Brønsted). De estas técnicas se derivó la evidencia existente sobre la presencia de sitios ácidos de Brønsted en el catalizador en forma de grupos SH.

Uno de los métodos propuestos en la literatura para la medición de los grupos SH es la titulación de estos grupos con AgNO₃ en catalizadores sulfurados y/o reducidos de CoMo/Al₂O₃. La reacción propuesta por Maternova [30] y posteriormente utilizada por Portela [31] es:



Se encontró que los catalizadores de Mo/Al₂O₃ poseen más sitios SH que los CoMo/Al₂O₃.

1.7.1 Adsorción de moléculas prueba

La adsorción de moléculas de prueba seguida por espectroscopía infrarroja (IR) es quizá la técnica más utilizada. La interacción entre la molécula de prueba y los sitios ácidos debe dar lugar a la perturbación de por lo menos una vibración en una zona adecuada del espectro y no debe estar interferida por alguna otra señal, o debe ser distinguible. Además, debe de ser lo suficientemente intensa para ser observable en el espectro.

La molécula debe interactuar con la superficie sin descomponerse y debe dar información sobre la fuerza de los sitios ácidos.

Las moléculas más utilizadas en el análisis IR de moléculas adsorbidas son: 2,6-dimetilpiridina [32–34], NO [5] y piridina (la cual se utilizó en este trabajo y de la cual se hablara más adelante). Estas moléculas tienen señales características en el espectro cuando interactúan con los sitios ácidos de los catalizadores.

Es importante obtener información adicional sobre los sitios activos del catalizador responsables de las reacciones de craqueo y su procedencia. Esta información quizá nos permita obtener un catalizador con características hidrodesulfuradoras y ácidas balanceadas.

En resumen, es importante tener información adicional sobre la procedencia de los sitios ácidos de Brønsted, ya que son los responsables de las reacciones de craqueo.

1.8 Adsorción de piridina

Como ya se mencionó, una de las moléculas más utilizadas para el análisis IR es la piridina; a continuación, se describen sus características y cómo es que se utiliza en el análisis IR para la detección de especies ácidas.

1.8.1 Características de la molécula

La piridina es la molécula básica de prueba más utilizada para la caracterización de la acidez en superficies [22,23]. Se utiliza a pesar de su toxicidad, mal olor, baja volatilidad y solubilidad en grasas y caucho, lo cual da lugar a la contaminación de las líneas donde se manipula [23].

La piridina es análoga al benceno en estructura, sólo se intercambia un CH por un N. Las diferencias derivadas de este cambio son:

- La estructura deja de ser un hexágono “perfecto” debido a que el enlace C-N es más corto que el enlace C-C (Figura 1.9).
- La diferencia de electronegatividad entre el nitrógeno y el carbono produce un dipolo permanente, por lo cual la molécula es activa en IR.
- El par libre del nitrógeno no forma parte del sistema π por lo cual la piridina es básica (Figura 1.9).

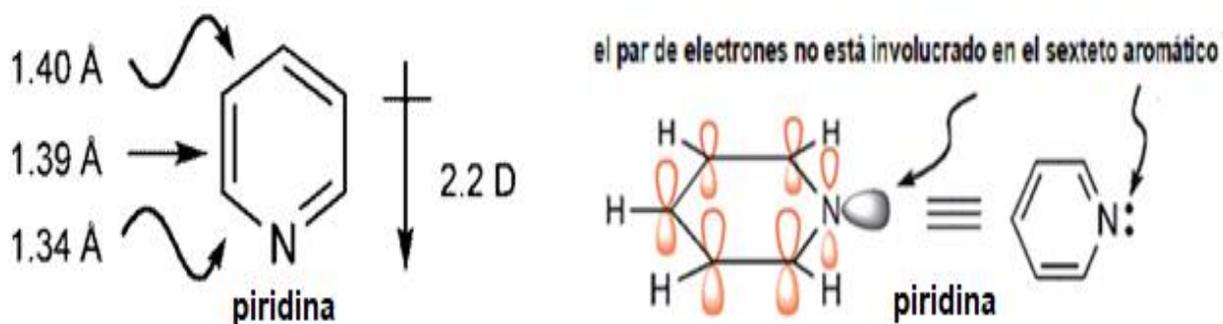


Figura 1.9 Características de la molécula de piridina [35].

1.8.2 Análisis IR

La molécula de piridina, C_5H_5N , está constituida por 11 átomos y tiene 27 modos de vibración de acuerdo con la ecuación para moléculas no lineales:

$$(3N - 6), \text{ donde } N \text{ es el número de átomos de la molécula}$$

El benceno al tener un átomo más que la piridina tiene 3 modos adicionales de vibración [23].

Dado que la piridina es estructuralmente parecida al benceno, la notación que se utiliza para referirse a los modos de vibración de la piridina se deriva del benceno. Los modos de vibración del benceno se muestran en la Figura 1.10. Hay esfuerzos de hacer la relación entre la notación de los modos de vibración de la piridina y su equivalencia en notación utilizada para el benceno.

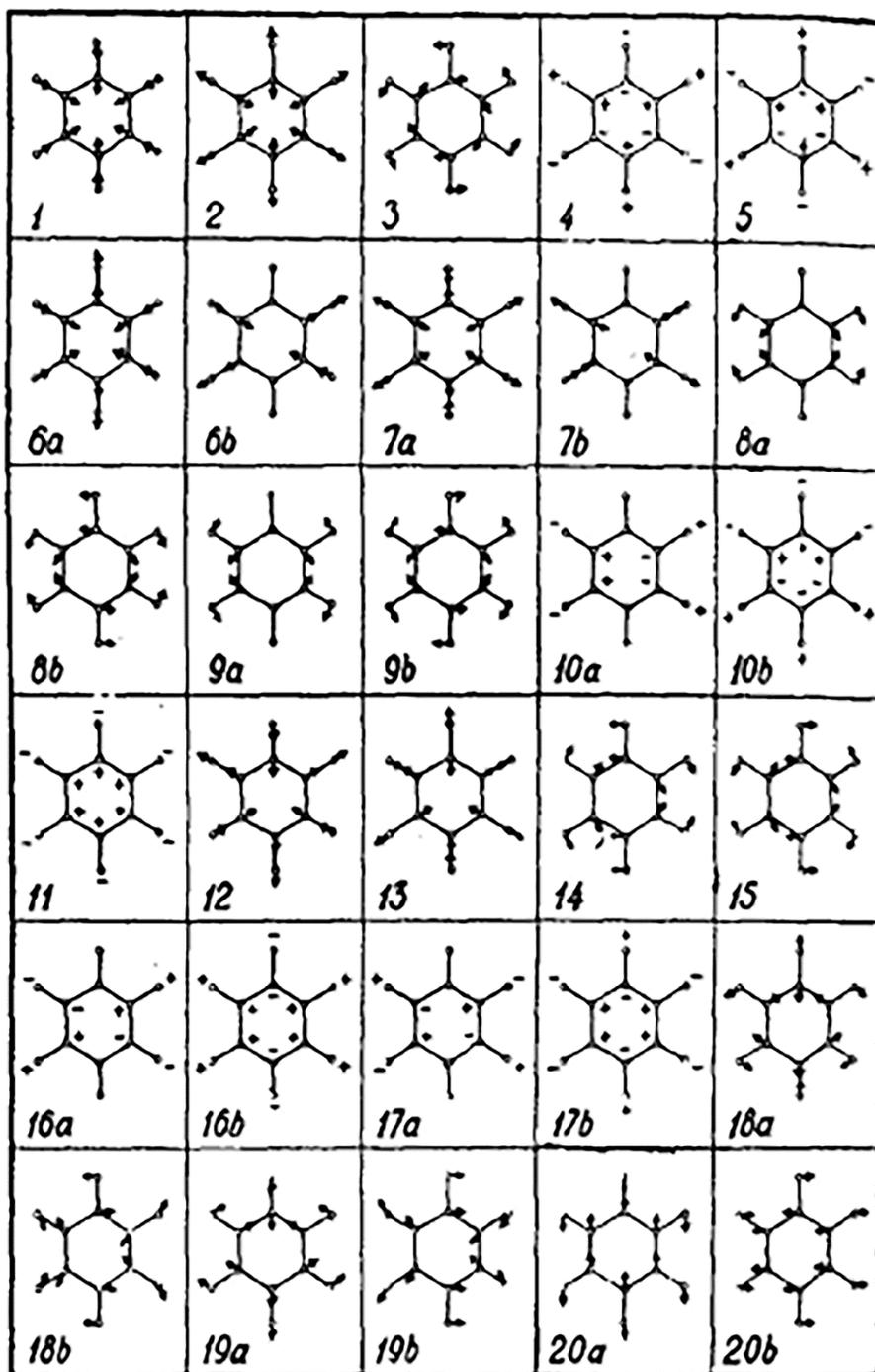


Figura 1.10 Modos normales de vibración del benceno. Los dos componentes de cada vibración degenerada se denotan con a y b. El componente a es simétrico a un eje de rotación doble a través de los átomos de para-carbono, y el componente b asimétrico [36]. En este caso el estado degenerado se refiere a que puede haber 2 o más modos normales que tienen la misma frecuencia.

De las bandas que pudieran presentarse, las que dan respuesta en IR y que se utilizan para determinar acidez de catalizadores provienen de los modos de vibración 8a, 8b, 19a y 19b. Dichos modos se presentan más a detalle en la Figura 1.11.

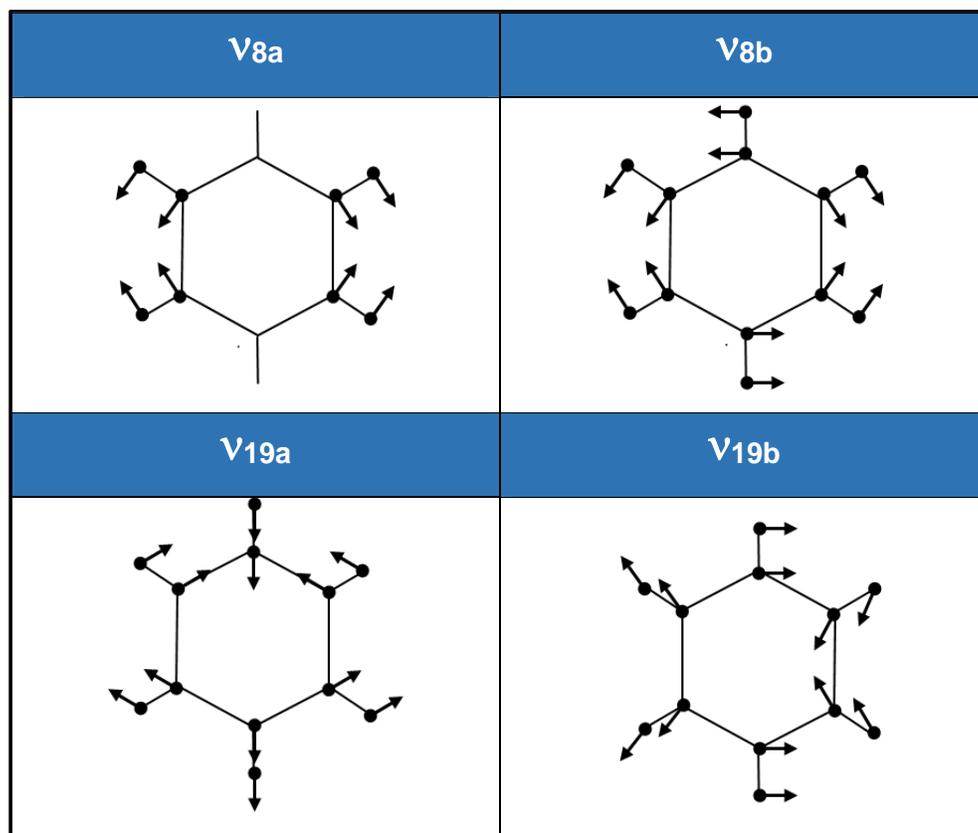


Figura 1.11 Modos de vibración 8a, 8b, 19a y 19b del benceno.

El modo 8a presenta una deformación del anillo sobre el plano y una vibración de flexión del enlace C-H.

El modo 8b es similar al 8a, salvo que incluye en este caso una vibración asimétrica. En ambos casos hay deformaciones en el anillo.

Las frecuencias en IR de las bandas provenientes de los modos de vibración de piridina se muestran en la Tabla 1.2.

Modo	Intensidad	Frecuencia (cm ⁻¹)	Descripción
1 (v ₂)	-	3090	vCH
2 (v ₁₃)	Fuerte	3078	vCH
3 (v _{20a})	-	3052	vCH
4 (v_{8a})	Fuerte	1581-1584	v anillo + δCH
5 (v_{19a})		1482-1483	v anillo + δCH
6 (v _{9a})		1216	v anillo + δCH
7 (v _{18a})		1072	v anillo + δCH
8 (v ₁₂)		1030	v anillo
9 (v ₁)		991	v anillo
10 (v _{6a})		602	v anillo
11 (v _{17a})		984	γCH
12 (v _{10a})		881	γCH
13 (v _{16a})		374	τ anillo
14 (v ₅)		1007	γCH
15 (v _{10b})		942	γCH
16 (v ₄)		748	γCH+ τ anillo
17 (v ₁₁)		701	γCH+ τ anillo
18 (v _{16b})		406	τ anillo
19 (v _{20b})		3033	vCH
20 (v _{7b})		3015	vCH
21 (v_{8b})	Fuerte	1574-1580	v anillo + δCH
22 (v_{19b})	Fuerte	1437-1442	v anillo
23 (v ₁₄)		1355	v anillo + δCH
24 (v ₃)		1227	v anillo + δCH
25 (v ₁₅)		1146	v anillo + δCH
26 (v _{18b})		1068	v anillo + δCH
27 (v _{6b})		653	v anillo

Tabla 1.2. Frecuencias en IR para la piridina en fase gas. v, estiramiento; v anillo, deformación del anillo sobre el plano; δ, doblamiento; γ, cabeceo; τ anillo, deformación del anillo fuera del plano [37–40].

1.8.3 Piridina para la caracterización de sólidos

La piridina se usa para la caracterización de sitios ácidos debido a su estabilidad en superficies oxidadas. Con la temperatura de trabajo únicamente se observan los efectos de interacción entre la piridina y la superficie sólida y no cambios químicos [39].

Las frecuencias presentadas hasta este punto son de la piridina en fase gas, sin embargo, cuando la piridina interacciona con las superficies sólidas genera desplazamientos en las frecuencias de las bandas, por lo cual es necesario saber en qué frecuencia se encuentra después del desplazamiento.

En la Figura 1.12 se muestran las 4 especies que resultan de la interacción de piridina con superficies sólidas.

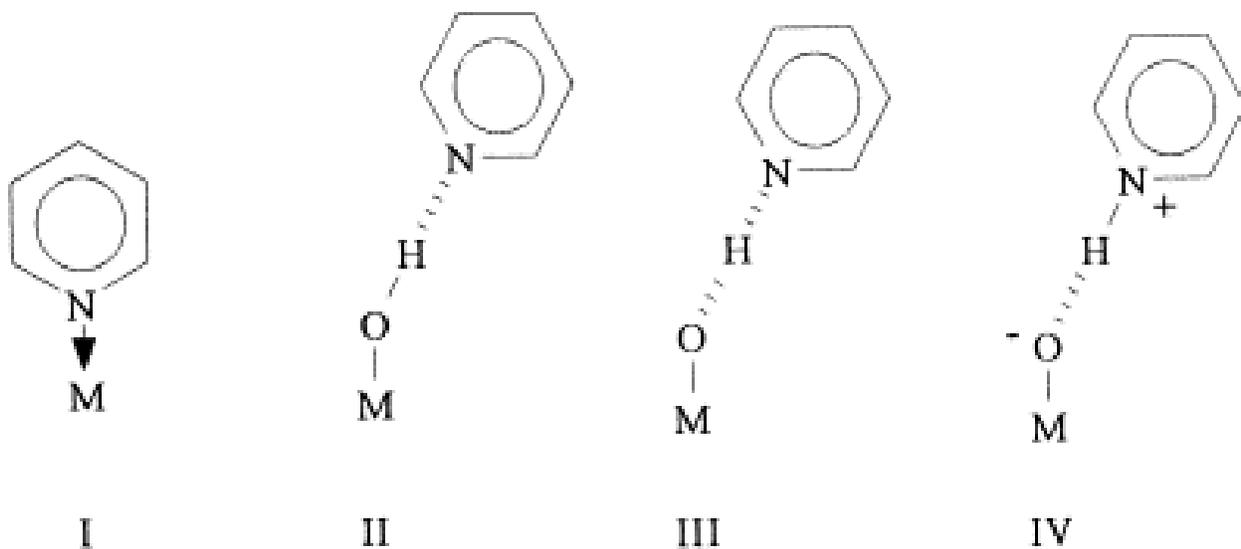


Figura 1.12 Especies formadas por la adsorción de piridina en la superficie de catalizadores [23].

- 1) La especie I se forma a partir de la interacción de la piridina con centros catiónicos M, los cuales son ácidos de Lewis.
- 2) Las especies II y III resultan de la interacción por puente de hidrógeno, entre el N de la piridina y el hidrógeno de un grupo OH unido a un centro catiónico M.
- 3) La especie IV se forma debido a la protonación de la piridina por un sitio ácido de Brønsted de la superficie, y resulta en la formación de la piridina protonada.

De las especies de la Figura 1.12, es posible diferenciar la especie I que representa piridina coordinada y la IV que representa a la piridina protonada (ion piridinio), no es posible diferenciar la especie II de la III.

Debido a la forma en la que interacciona la piridina con los sitios ácidos de Lewis para formar piridina coordinada y con sitios ácidos de Brønsted para formar piridina protonada se hicieron experimentos [41] en donde se utilizaron diferentes sistemas con piridina para asegurarse que se habían formado las siguientes especies:

- a) piridina protonada: se utilizó un sistema de piridina con HCl en cloroformo.
- b) piridina coordinada: se usó piridina con BH₃ en cloroformo.
- c) piridina enlazada por PH: con un sistema de piridina en cloroformo.

De este modo se pudieron obtener las asignaciones de las diferentes especies, las cuales son reportadas por Parry [41] como se muestra en la Tabla 1.3 a continuación.

Piridina enlazada por PH	Piridina coordinada	Piridina protonada
1440-1447 (m.f.)	1447-1460 (m.f.)	
1485-1490 (d)	1488-1503 (v)	1485-1500 (m.f.)
		1540 (f)
1580-1600 (f)	~1580 (v)	
	1600-1633 (f)	~1610
		~1640 (f)

Tabla 1.3 – Asignaciones de Parry [41] para las especies formadas de piridina en superficies sólidas. Intensidades; m.f., muy fuerte; f, fuerte; d, débil; v, variable.

La interacción con sitios ácidos de Lewis se manifiesta como un desplazamiento de las bandas hacia mayores números de onda. Por otra parte, además de las señales mencionadas pueden aparecer señales de piridina fisisorbida alrededor de 1580 cm⁻¹ [42,43].

Las vibraciones más analizadas son las que se encuentran en la zona de 1700-1400 cm⁻¹, a continuación, en la Figura 1.13, se presentan los modos de vibración de esa región con sus frecuencias.

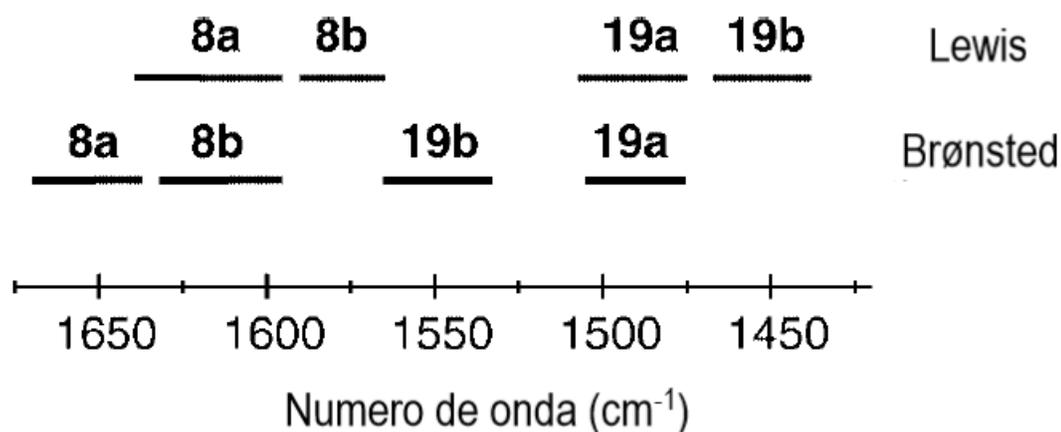


Figura 1.13 Frecuencias asignadas a los modos de vibración de piridina enlazada a sitios ácidos de Lewis y sitios ácidos de Brønsted [44].

Casi todos los modos de vibración de la piridina fuertemente acoplada son sensibles a la fuerza de la interacción que involucra el par libre del N, sin embargo, algunos son más sensibles que otros. Es por esto que los modos más utilizados para evaluar la fuerza ácida de Lewis son los modos 8a y 19b (ambos involucran vibraciones en el plano del anillo C_6) [23], sin embargo, se observan todas (8a, 8b, 19a y 19b).

En η -alúmina, los cationes Al superficiales coordinativamente insaturados son ácidos de Lewis y pueden ser medidos con ayuda de la piridina mediante análisis IR. La mayoría de los autores reportan por lo menos 3 bandas asociadas a la vibración 8a provenientes de piridina coordinada en 3 diferentes sitios ácidos de Lewis en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la Tabla 1.4 se presentan las especies que pueden encontrarse en la alúmina, con las cuales se puede coordinar la piridina asignadas por Morterra [42].

Frecuencia	Asignación	Especie
~1625 cm ⁻¹	Sitio I de adsorción. Sitio "CUS" de un aluminio en coordinación tetraédrica.	
~1613 cm ⁻¹	Sitio II de adsorción. Vacante compartida entre un Al con coordinación octaédrica y otro Al con coordinación tetraédrica.	
~1598 cm ⁻¹	Sitio III de adsorción Sitio de adsorción compartido entre dos Al, ambos con coordinación octaédrica.	
~1590 cm ⁻¹	Esta especie se atribuye piridina enlazada débilmente por puente de hidrógeno a grupos OH superficiales.	

Tabla 1.4. El "O" representa el oxígeno del "bulk" y A y B representan posiciones de ligantes no compartidos y compartidos respectivamente (ya sea "OH", "O" o "□") [42].

Se presentan a continuación más asignaciones de las bandas provenientes de sitios ácidos de Lewis.

1598 cm ⁻¹	1605-1608 cm ⁻¹	1610-1620 cm ⁻¹	1625 cm ⁻¹	Referencia
Al _{CUS} ^{VI}		Al ^{IV} – Al ^{VI}	Al _{CUS} ^{IV}	Morterra [42,43]
Py → ₆ M ⁿ⁺	Py → ₄ M ²⁺	Py → ₄ Al ³⁺ -O-□	Py → ₄ Al ³⁺	Busca [45,46]

Tabla 1.5. Asignaciones para las bandas provenientes de la interacción de piridina con Al₂O₃. Los □ representan a vacantes.

En este trabajo se realizan experimentos buscando las condiciones de adsorción de piridina en las cuales resalten las bandas en 1640 y 1540 cm⁻¹ provenientes de los sitios ácidos de Brønsted. Además, se realizan los experimentos en los diferentes catalizadores, una vez elegidas las condiciones de adsorción y por último se hacen comparaciones entre los espectros de diferentes catalizadores tratando de analizar la procedencia de los sitios ácidos.

Hipótesis

El aumento en la cantidad de cobalto como promotor en catalizadores CoMo/Al₂O₃ para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT provoca un aumento en la acidez de Brønsted que puede ser medida con análisis IR de piridina adsorbida.

Objetivo general

Caracterizar la acidez de catalizadores CoMo/Al₂O₃ con diferentes cargas de Co.

Objetivos Particulares

- Analizar los resultados cromatográficos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT desde el punto de vista de la acidez del material.
- Determinar las condiciones de adsorción de piridina que resalten las señales en IR de sitios ácidos de Brønsted.
- Determinar mediante análisis IR de piridina adsorbida la presencia de sitios ácidos de Lewis y Brønsted en catalizadores CoMo/Al₂O₃.

2 Desarrollo experimental

En este capítulo se describe brevemente la metodología utilizada para la preparación y la evaluación catalítica de catalizadores de Mo/Al₂O₃ promovidos con Co.

Se detalla además la experimentación realizada para la caracterización de los catalizadores mediante el análisis infrarrojo de piridina adsorbida.

2.1 Preparación de catalizadores

Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación incipiente simultánea.

El soporte utilizado fue alúmina (Sasol, 207 m²/g), la cual se pasa por una malla de #150. Esta alúmina se calcina a 550 °C durante 4 h, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. El V_{IMP} obtenido para la alúmina fue de 1.4 mL/g Al₂O₃.

Los precursores utilizados fueron: nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂·6H₂O) y heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)Mo₇O₂₄·4H₂O).

El catalizador fue calcinado durante 4 h a 500 °C en una corriente de aire seco ~80 mL/min. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min.

Para más información sobre la preparación de catalizadores consultar [12].

En la Tabla 2.1 se muestran los catalizadores utilizados en este trabajo y se presenta la notación que se utilizara.

Catalizador	Nombre	Carga (átomos Mo/nm ²)	% peso Mo	% peso Co	r ($\frac{Co}{Co+Mo}$)
Mo/Al ₂ O ₃	Mo/Al ₂ O ₃	2.8	8.45	0	0
CoMo/Al ₂ O ₃ r=0.1	CoMoR01	2.8	8.37	1	0.089
CoMo/Al ₂ O ₃ r=0.2	CoMoR02	2.8	8.35	1.21	0.19
CoMo/Al ₂ O ₃ r=0.3	CoMoR03	2.8	8.27	2.18	0.3
Co/Al ₂ O ₃	Co/Al ₂ O ₃	—	—	2.68	—

Tabla 2.1 Catalizadores preparados por Delgado [12].

2.2 Reacción de HDS 4,6-DMDBT

La actividad catalítica fue determinada mediante la hidrodesulfuración de la molécula modelo 4,6-DMDBT.

Ya que la fase activa del catalizador es un sulfuro, la sulfuración también se conoce como activación. La activación se realizó en las siguientes condiciones:

Sulfuración
$T_{\text{sulf}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$
$t_{\text{sulf}} = 4 \text{ h}$
$R = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Flujo H_2S (15%) / $\text{H}_2 \approx 15 \text{ mL}/\text{min}$

Tabla 2.2 Condiciones de activación de los catalizadores.

Para la reacción se utilizaron 60 mL de una disolución de 4,6-DMDBT en decano con un contenido de azufre de 1000 ppm. La disolución se introduce a un reactor por lotes (Parr), donde luego se agrega el catalizador sulfurado con tamaño de partícula de 250-425 μm . Al final se introducen 750 psia de H_2 .

Las condiciones de reacción son $T=320 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P=1200 \text{ psia}$.

Se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción y posteriormente fueron analizadas en un cromatógrafo de gases HP 6890 Series GC system.

2.3 Experimentos FTIR de adsorción de piridina

Para la caracterización de la acidez mediante adsorción de piridina analizada por infrarrojo es necesario hacer pastillas del material a caracterizar, en este caso nuestro catalizador. Las pastillas se colocan en un portamuestras (Figura 2.1) que nos ayuda a mover la muestra dentro de la celda sin que se caiga y evita la contaminación de la muestra al entrar en contacto con el ambiente.

Es muy importante controlar y analizar todos los factores que pueden afectar el resultado. Si se tiene cuidado se pueden obtener buenos resultados de laboratorio que además sean reproducibles.



Figura 2.1 Portamuestras de pastillas para IR.

2.3.1 Preparación de pastillas

La pastilla debe ser homogénea y debe tener un espesor determinado. Las pastillas utilizadas tuvieron un espesor de $6.9 \pm 0.5 \text{ mg/cm}^2$, aunque se evaluó el efecto del espesor con una pastilla de 9.4 mg/cm^2 . El tamaño debe de encontrarse entre 201 mm^2 y 254 mm^2 , debido a que son las dimensiones del portamuestras.

La homogeneidad es la tonalidad del color que presenta la pastilla, mientras que el espesor es una medida de la cantidad de material por área de la pastilla. El espesor se calcula dividiendo la masa de la pastilla entre su tamaño, mientras que la homogeneidad sólo se evalúa visualmente. Una buena homogeneidad se logra distribuyendo bien el catalizador sobre la matriz compresora (Figura 2.2) antes de pasarlo a la prensa hidráulica (Figura 2.3). El procedimiento completo para la preparación de pastillas se presenta en el Diagrama 2.1.

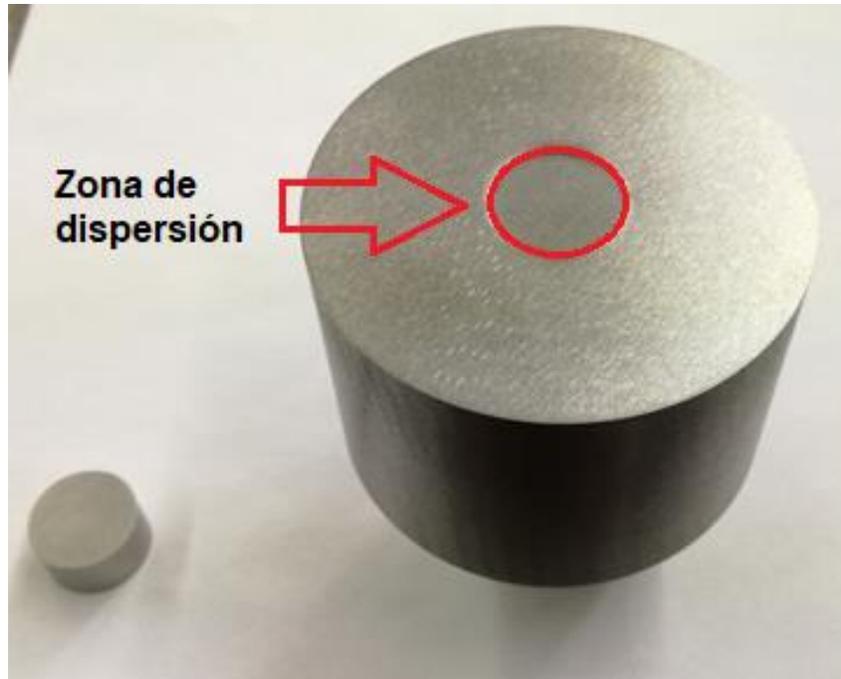


Figura 2.2 Matriz compresora.



Figura 2.3 Prensa hidráulica.

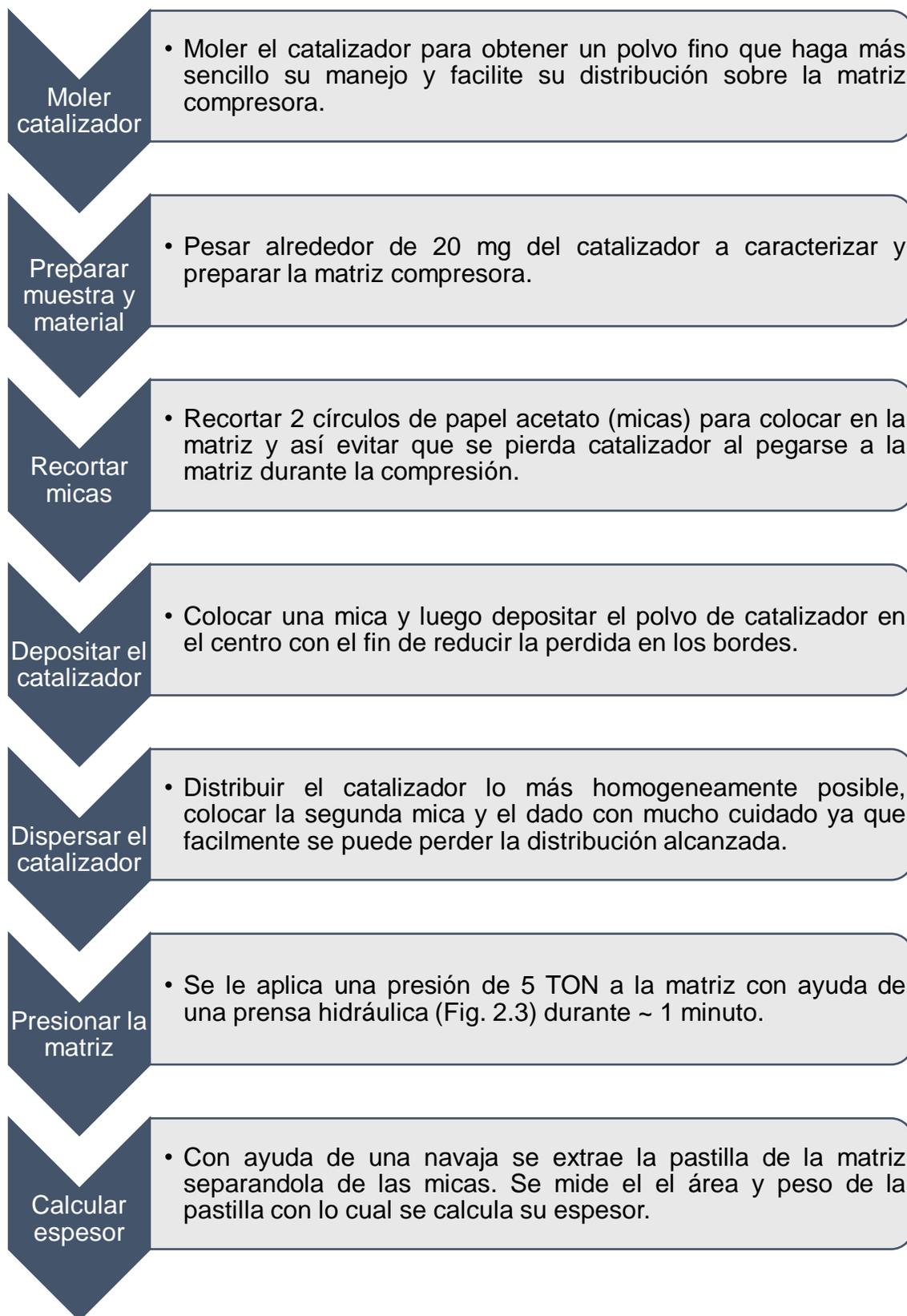


Diagrama 2.1 Procedimiento de preparación de pastillas para IR.

Algo que ocasionalmente llega a suceder es que el catalizador se encuentra húmedo, lo cual dificulta su distribución sobre la matriz compresora. Para retirar la humedad se introduce al horno a 100-120 °C durante un par de horas para eliminar la humedad y facilitar su manipulación. La importancia en la preparación de la pastilla radica en que, si tenemos una buena homogeneidad podemos pensar que el espesor es el mismo en cualquier parte de la pastilla y el espesor tiende a ser importante porque de esto depende la intensidad de los espectros.

2.3.2 Calcinación o sulfuración de catalizadores

El portamuestras se coloca dentro de una celda de vidrio con ventanas de CaF_2 (Figura 2.4). Este sistema nos permite realizar la calcinación o sulfuración y posteriormente la adsorción sin que la muestra se contamine entrando en contacto con el ambiente, como ya se mencionó. La pastilla se puede mover relativamente fácil, gracias al portamuestras, lo cual facilita los tratamientos y la toma de espectros de infrarrojo.

La caracterización se llevó a cabo en catalizadores sulfurados y un catalizador calcinado. Se partió de catalizadores oxidados en ambos casos. En el diagrama 2.2 se muestra el esquema simplificado de cómo se lleva a cabo la sulfuración o la recalcinación de las pastillas previo a la adsorción de piridina.



Figura 2.4 Celda de IR en línea de sulfuración.

Procedimiento para sulfuración de pastillas

Se introduce una pastilla en el portamuestras.

El portamuestras se coloca dentro de la celda. Se ensambla la celda.

Se conecta la celda al sulfurador y se pasa un flujo de ~ 15 mL/min de H_2S (15%)/ H_2 durante 15 minutos.

Sulfuración

$T_s = 400$ °C, $R = 5$ °C/min, $t_{\text{sulf}} = 4$ horas

Se enfría la celda paulatimamente hasta T_{amb} . Por último se cierra y permanece así durante la noche y al día siguiente se realiza la adsorción.

Las condiciones de la recalcinación son:

$T_c = 500$ °C, $R = 5$ °C/min $t_c = 4$ h horas
 $f_{\text{aire seco}} = 50$ mL/min

Diagrama 2.2 Procedimiento y condiciones de sulfuración o recalcinación.

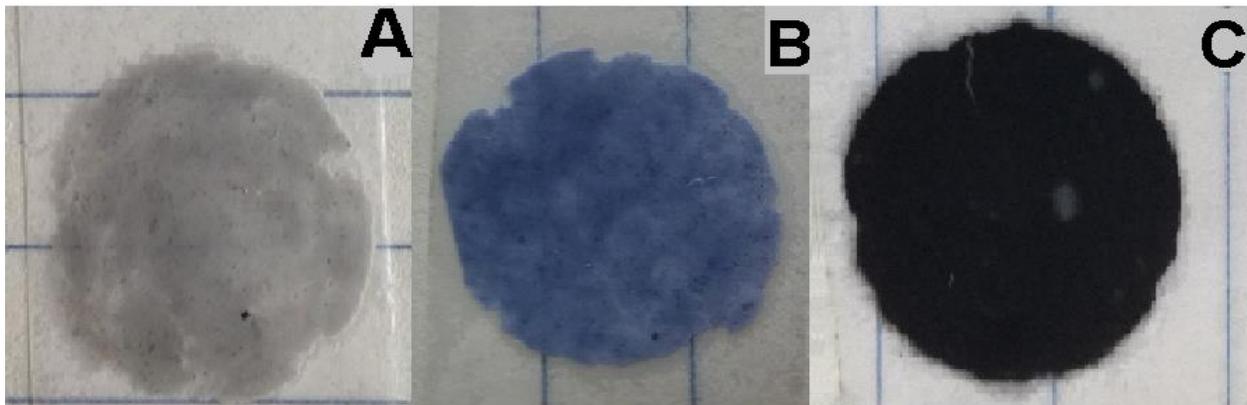


Figura 2.5 Pastilla del catalizador CoMoR03: A) sin tratamiento, B) calcinada a 500 °C, C) sulfurada a 400 °C.

2.3.3 Tratamiento previo a la adsorción

Este tratamiento tiene como objetivo desorber del catalizador sustancias ajenas (por ejemplo, agua) que pudiera contener. Estas sustancias podrían generar señales en el espectro IR, lo que puede llevar a realizar un mal análisis o podrían impedir la adsorción de la piridina ocupando los sitios de adsorción.

Para hacer este tratamiento hacemos uso de una línea de vacío (Figura 2.6). La línea opera con una bomba mecánica de vacío, una bomba difusora de aceite y un dedo frío. La medición de vacío se realiza con un medidor de cátodo frío que reporta la presión en Torr.

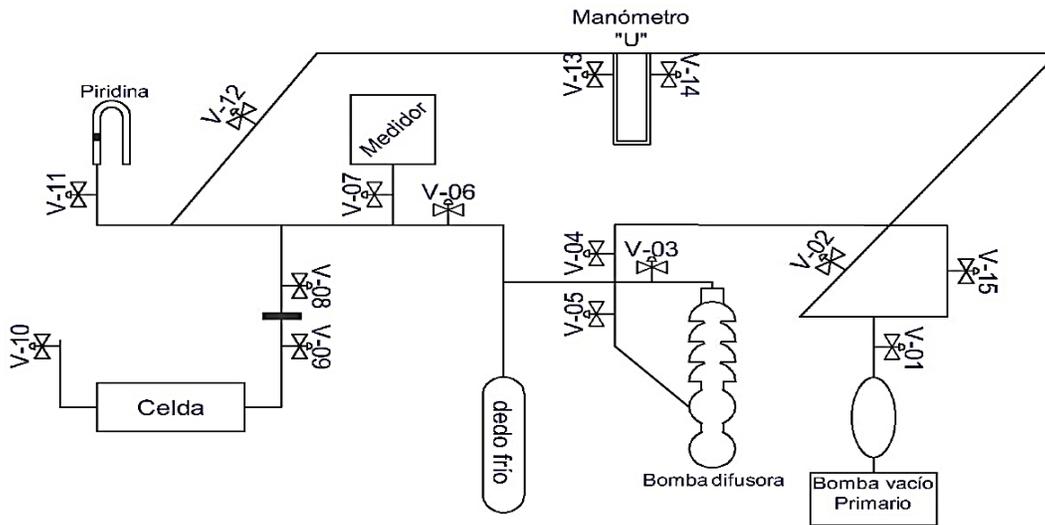


Figura 2.6 Sistema de vacío para la adsorción de piridina.

En este sistema se puede realizar vacío en la celda de dos niveles:

- Únicamente con la bomba mecánica o bomba de vacío (vacío bajo $\approx 10^{-3}$ Torr) o
- Utilizar además de la bomba mecánica, la bomba difusora y el dedo frío (alto vacío) en donde se alcanzan presiones de hasta 4×10^{-5} Torr.

Se utiliza el vacío bajo para retirar el aire que queda en la unión al conectar la celda y para retirar el gas dentro de la misma, ya sea H_2S/H_2 o aire en el caso de la calcinación.

Se probaron 5 diferentes tratamientos para la obtención de un espectro que resaltara las bandas de interés.

- a. Se retira el gas de la celda y posteriormente se calienta en alto vacío hasta 450 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, la pastilla permanece a esa temperatura por 2 horas. Después de este tratamiento se deja enfriar lentamente.
- b. Se evacua el gas de la celda con vacío bajo y luego se hace alto vacío, dejando la muestra 1 hora en esta condición.
- c. Se aplica vacío bajo únicamente durante ~0.5 minutos para retirar el gas de la celda.
- d. Se somete a la muestra a vacío bajo durante 1 hora.
- e. No se realizó tratamiento antes de la adsorción, ni para retirar el gas de sulfuración.

Una vez realizado el tratamiento se procede a la adsorción de la molécula prueba, en este caso la piridina.

2.3.4 Adsorción de piridina

La adsorción de piridina se realizó de 4 formas distintas:

- a. Introduciendo 10 Torr de piridina a Tamb en la celda dejando en contacto ~1 min.
- b. Con 10 Torr de piridina a Tamb, dejando en contacto unos minutos y luego calentando a 150 °C durante 1 h.
- c. Calentando la muestra a 150 °C y posteriormente introducir 10 Torr de piridina en la celda, permaneciendo a esa temperatura 1 h.
- d. A Tamb y una presión ~200 Torr de H₂S/H₂ con piridina, dejando en contacto 1 h.

2.3.5 Desorción de piridina

La desorción de la piridina se realiza para obtener información adicional sobre la distribución y fuerza de los sitios ácidos. Se llevaron a cabo 3 etapas de desorción:

1. Se realiza una desorción a Tamb con vacío bajo únicamente.
2. Hacemos una evacuación a 150 °C durante 15 minutos en alto vacío.
3. Evacuamos a 320 °C durante 15 minutos en alto vacío.

2.3.6 Toma de espectros

Por último, la toma de espectros se realizó en cada una de las siguientes etapas:

1. Se toma el espectro de la muestra recién calcinada o sulfurada antes de recibir el tratamiento, aun con el gas dentro de la celda.
2. En el caso de las muestras que recibieron tratamiento, se recolecta un espectro después de llevar a cabo dicho tratamiento.
3. Luego de introducir la piridina en la celda y dejar en contacto el tiempo indicado.
4. Si se lleva a cabo la desorción, se toma un espectro para cada temperatura de desorción.

Todos los espectros se recolectaron a temperatura ambiente en un espectrómetro FTIR Thermo Scientific Nicolet Avatar 380.

Los espectros se recolectaron en diferentes puntos de la pastilla verificando que fueran similares entre sí. Esto, ya que como se mencionó, la intensidad del espectro depende del espesor de la pastilla, así nos aseguramos de que los espectros presentados realmente tienen esa forma e intensidad.

3 Resultados y Análisis

En esta sección se presentarán los resultados de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT exponiendo la naturaleza ácida del catalizador. Se presentarán y analizarán los experimentos de piridina adsorbida realizados para obtener las condiciones de adsorción que resaltarán las bandas provenientes de sitios ácidos de Brønsted y por último se presentarán los resultados del análisis IR de piridina adsorbida obtenidos usando el procedimiento elegido para los diferentes catalizadores oxidados o sulfurados.

3.1 Resultados de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT

Los resultados cromatográficos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT realizada por Delgado [12] con un catalizador de molibdeno soportado en alúmina ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y una serie de catalizadores de Mo en alúmina promovidos con diferentes cantidades de Co (CoMoR01, CoMoR02 y CoMoR03) mostraron la formación de tolueno (T) y metilciclohexano (MCH). Conforme aumenta la cantidad de cobalto en el catalizador se observa también una mayor producción de componentes ligeros (T y MCH).

La presencia de estos compuestos indica que el catalizador tiene acidez de Brønsted, debido a que ambos compuestos son productos de la reacción de rompimiento de metilciclohexiltolueno (Fig. 1.8).

Se retomaron los datos cromatográficos de la reacción para exponer la naturaleza ácida que presentan estos catalizadores.

Se presentan a continuación las gráficas de conversión de 4,6-DMDBT contra rendimiento obtenido en la HDS de 4,6-DMDBT de los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 3.1), CoMoR01 (Fig. 3.2), CoMoR02 (Fig. 3.3) y CoMoR03 (Fig. 3.4). Se muestra el rendimiento de 3,3'-DMBF, compuestos parcialmente hidrogenados, MCH, T y compuestos totalmente hidrogenados (Fig. 1.7).

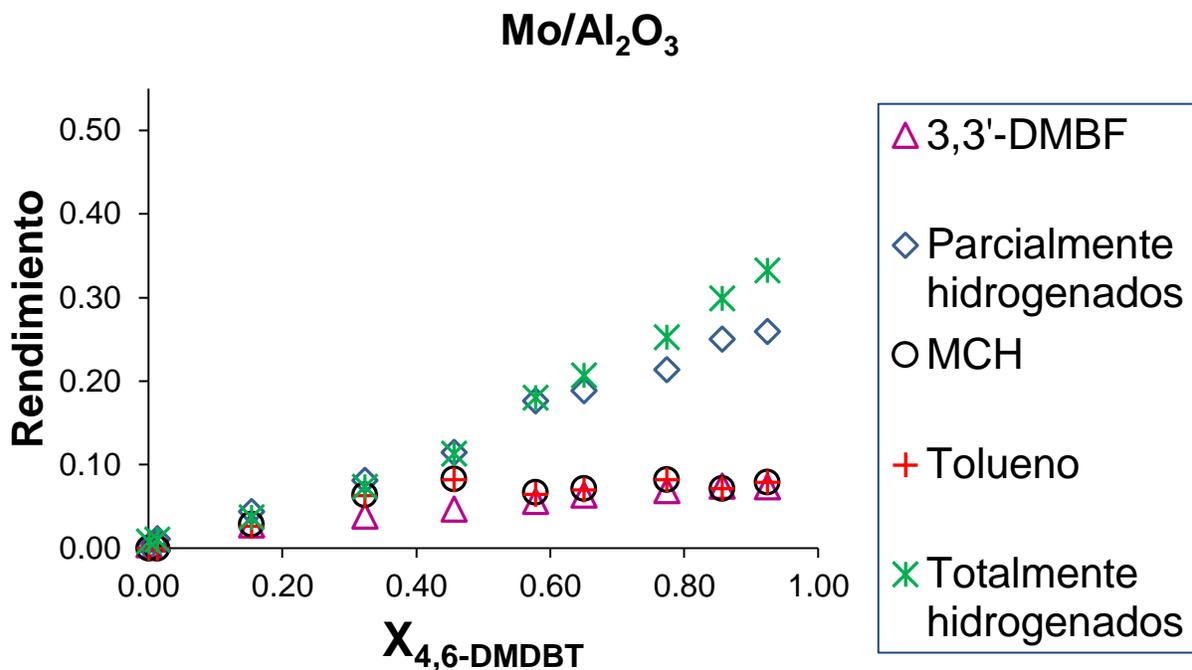


Figura 3.1 Rendimientos para Mo/Al₂O₃ en la HDS de 4,6-DMDBT vs. Conversión de 4,6-DMDBT.

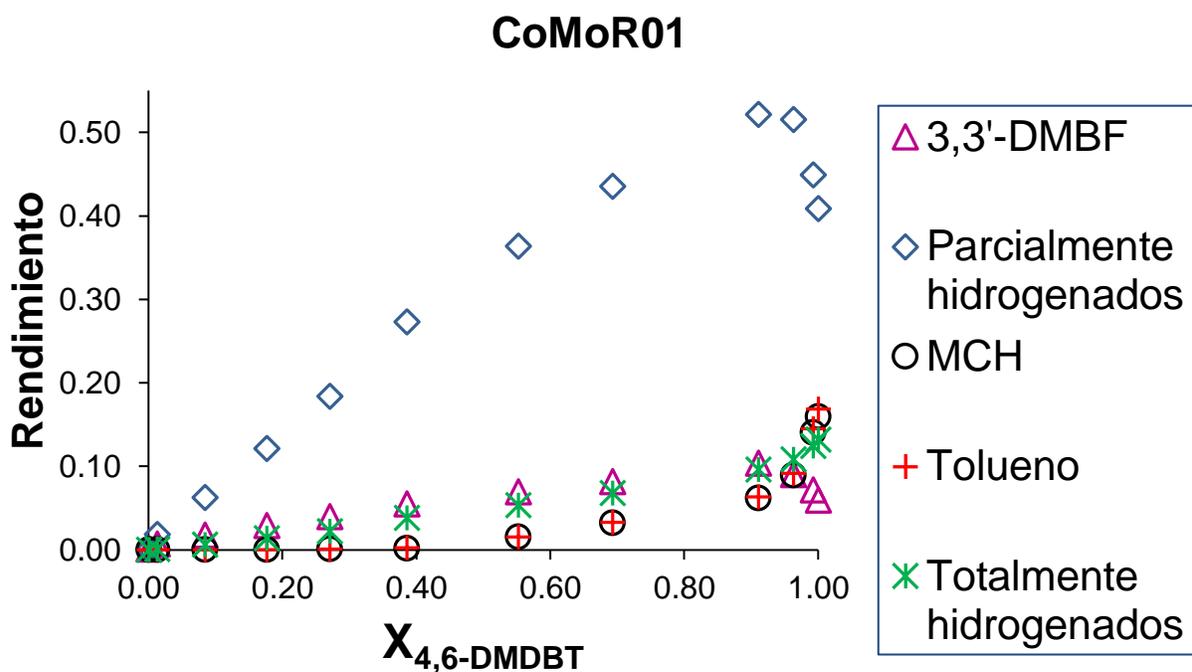


Figura 3.2 Rendimientos para CoMoR01 en la HDS de 4,6-DMDBT vs. Conversión de 4,6-DMDBT.

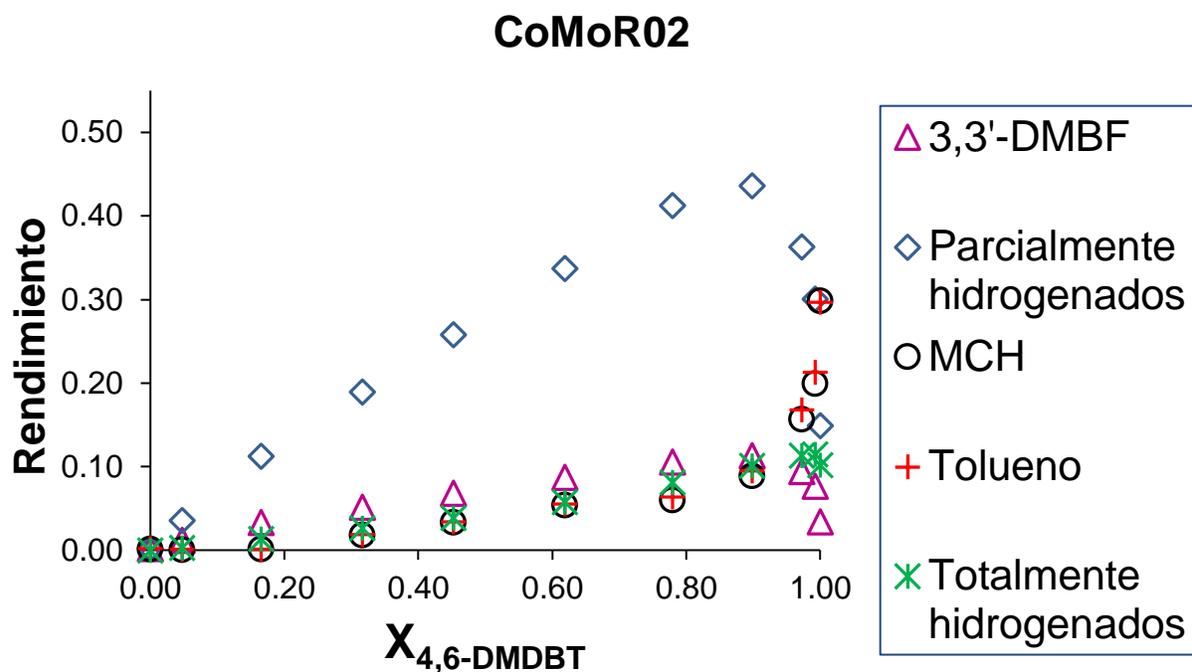


Figura 3.3 Rendimientos para CoMoR02 en la HDS de 4,6-DMDBT vs. Conversión de 4,6-DMDBT.

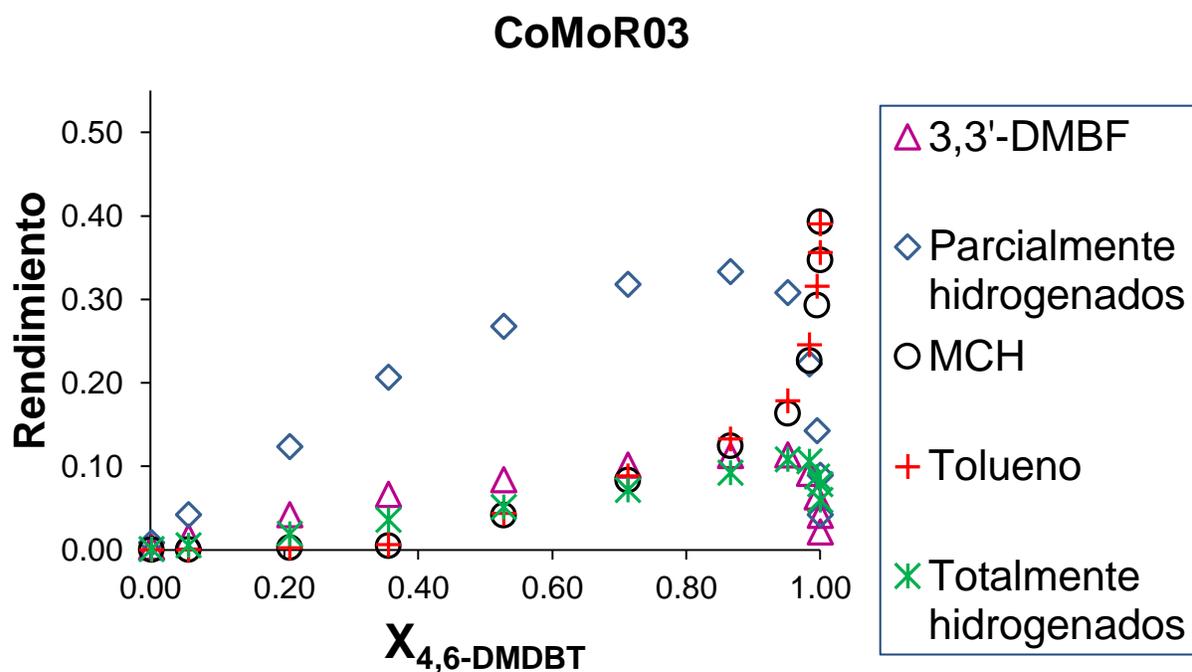


Figura 3.4 Rendimientos para CoMoR03 en la HDS de 4,6-DMDBT vs. Conversión de 4,6-DMDBT.

Se puede observar en las Figuras (3.1-3.4) que de las dos rutas posibles de desulfuración del 4,6-DMDBT (Fig. 1.7), la molécula se convierte principalmente por la ruta de HYDS-ISO ya que hay poca formación de 3,3'-DMBF (producto de la DDS).

De acuerdo con el esquema de reacción (Figura 1.7) la disminución del rendimiento de 3,3'-DMBF al final de la conversión del 4,6-DMDBT en los catalizadores promovidos (Figuras 3.2-3.4) se debe a que se hidrogena uno de los anillos de la molécula. Esto contribuye al aumento del rendimiento de los compuestos parcialmente hidrogenados.

Aunque en la literatura se considera la posibilidad de craqueo de 3,3'-DMBF, lo cual resultaría en la formación de dos moléculas de T [47], no se reporta que esto suceda. Esto reafirma que sólo el metilciclohexiltolueno es el que se craquea, lo que coincide con los resultados experimentales, ya que el rendimiento de tolueno es parecido al rendimiento de metilciclohexano. Se puede observar en las gráficas (Figuras 3.1-3.4) que la relación entre los rendimientos de T y MCH es 1 o algún valor cercano, por lo que la opción del craqueo de 3,3'-DMBF no es probable y la hidrogenación de este compuesto resulta más factible.

En la Figura 3.1 ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) se observa que todos los rendimientos presentados muestran ligeros aumentos y ninguno disminuye aparentemente. Sin embargo, hay pequeñas cantidades de productos ligeros, pero su procedencia no es evidente. De lo contrario, se observaría un descenso en el rendimiento de otro compuesto indicando su transformación.

Los productos parcialmente hidrogenados, de acuerdo con el esquema de la reacción (Fig. 1.7), pueden hidrogenarse nuevamente o romperse formando T y MCH. En el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observa una preferencia de los metilciclohexiltoluenos por la hidrogenación, ya que el rendimiento de los productos totalmente hidrogenados es significativamente mayor que el de T y MCH.

En la Fig. 3.2 (CoMoR01) se observa que mientras el rendimiento de tolueno, metilciclohexano y los compuestos totalmente hidrogenados sólo aumenta, el de los otros compuestos (3,3'-DMBF y productos parcialmente hidrogenados) primero aumenta, luego alcanza un máximo y finalmente disminuye.

La producción de T y MCH comienza a subir cuando la conversión vale ~0.5, pero el mayor aumento se observa cuando ya se convirtió casi todo el 4,6-DMDBT. Este aumento corresponde con el descenso de los compuestos parcialmente hidrogenados.

Para el catalizador CoMoR02 (Fig. 3.3) los rendimientos de T y MCH sólo aumentan, mientras que los rendimientos de los demás compuestos disminuyen cuando la conversión es alta. En este caso el rendimiento de los productos totalmente hidrogenados disminuye ligeramente al final de la reacción.

Por último, en el caso del catalizador CoMoR03 (Fig. 3.4) se observa un gran aumento en el rendimiento de T y MCH casi al final de la conversión del 4,6-DMDBT, donde estos productos se vuelven los principales de la reacción.

El comportamiento descrito señala que los catalizadores de Mo promovidos con Co son capaces de craquear a los compuestos parcialmente hidrogenados dando lugar a la formación de tolueno y metilciclohexano. Esta capacidad aumenta con el contenido de Co. Lo anterior expone la naturaleza ácida de los catalizadores y también surge el interés por el estudio de la acidez de estos catalizadores.

3.2 Espectros obtenidos a diferentes condiciones de adsorción de piridina

En esta sección se presentan los resultados de los experimentos realizados con el objetivo de obtener un procedimiento que permitiera la obtención de espectros en donde las bandas provenientes de los sitios ácidos de Brønsted fueran claramente observables. Se utilizó el catalizador CoMoR03 sulfurado en los experimentos realizados debido a que en la literatura se ha reportado que el máximo en la rapidez de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores sulfurados de CoMo/Al₂O₃ se alcanza con una relación $(\frac{Co}{Co+Mo})$ entre 0.3 y 0.54 [28,48].

Se utilizó un procedimiento diferente al convencional, con el objetivo de obtener un espectro en donde las bandas provenientes de sitios ácidos de Brønsted fueran las predominantes. Las condiciones de adsorción de piridina se modificaron tratando de obtener una mejor visualización de los sitios ácidos de Brønsted, los cuales se caracterizan por presentar bandas de absorción ~1640 y ~1540 cm⁻¹ [5,23,39,41,49,50].

El recuento de las condiciones evaluadas buscando la obtención de espectros donde predominaran las bandas de interés se muestra en la Tabla 3.1.

Experimento	Catalizador	Gas de sulfuración	Tratamiento antes de adsorción	Adsorción de piridina			Comentarios
				Presión	T _{ads}	Tiempo	
E01	CoMoR03	H ₂ S/H ₂	Tamb, alto vacío 1h	10 Torr	150 °C	1 h	
E02	CoMoR03	H ₂ S/H ₂	Tamb, vacío bajo ~1 min	10 Torr	T _{amb}	~1 min	
E03	CoMoR03	H ₂ S/H ₂	Tamb, vacío bajo ~1 min	10 Torr	150 °C	1 h	Se calentó con piridina en la celda
E04	CoMoR03	H ₂ S/H ₂	Tamb, vacío bajo 1 h	10 Torr	150 °C	1 h	
E05	CoMoR03	H ₂ S/H ₂	Tamb, vacío bajo 1 h	10 Torr	150 °C	1 h	E04 evaluando el efecto del espesor.
E06	CoMoR03	H₂S/N₂	Tamb, vacío bajo 1 h	10 Torr	150 °C	1 h	E04 evaluando el efecto del gas de sulfuración.
E07	CoMoR03	H ₂ S/H ₂	Sin tratamiento	200 Torr	T _{amb}	~1 min	Adsorción a presión

Tabla 3.1 Resumen de condiciones evaluadas en los experimentos de adsorción de piridina.

En la literatura se ha reportado la presencia de sitios ácidos de Brønsted en catalizadores sulfurados $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no promovidos y promovidos con cobalto o níquel cuando la adsorción se hace a altas temperaturas 150 °C [49] y 400 °C [22].

Topsøe reportó que al realizar la adsorción de piridina a 400 °C se logra su protonación debido a que los sitios ácidos de Brønsted en estos catalizadores son débiles y la alta temperatura dona la energía necesaria para realizar la transferencia del protón a la piridina [22].

En el interés de observar los sitios ácidos de Brønsted del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se realizaron en este trabajo experimentos en donde se realizó la adsorción de piridina a 150 °C buscando la protonación de la piridina.

Wang [49] reportó un estudio de adsorción de piridina a 150 °C, en el que menciona que los grupos SH presentes en los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurados pueden ser afectados por el alto vacío al que se somete el catalizador durante el tratamiento previo a la adsorción. La explicación del autor es que en condiciones de alto vacío los grupos OH^- o SH^- pueden reasociarse con iones H^+ para luego desorberse. Si en lugar de aplicar vacío a la muestra para retirar el gas de sulfuración se utiliza gas He a 500 °C los sitios ácidos de Brønsted tampoco son observables.

Lo anterior resulta ser una dificultad en la detección de sitios ácidos de Brønsted cuando se trata al catalizador en condiciones de alto vacío o a altas temperaturas al previamente a la adsorción de piridina.

Por estas razones se decidió modificar las condiciones de presión y temperatura del tratamiento previo a la adsorción y el tiempo del tratamiento en los experimentos.

En la literatura se encuentra reportado que al utilizar una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ en lugar de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ para sulfurar catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es posible observar una proporción mayor de sitios ácidos de Brønsted respecto a sitios ácidos de Lewis [51]. Se consideró la posibilidad de que la atmósfera de hidrógeno que contiene el gas de sulfuración ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$), con el cual se realizan las activaciones, estuviera reduciendo los grupos SH del catalizador, lo cual no permitiría observar las bandas de piridina protonada en los espectros.

Por esta razón en un experimento se utilizó una mezcla de H_2S/N_2 como gas de sulfuración, así los grupos SH que se formaran no serían reducidos y se podrían observar en los espectros.

Se evaluó el espesor de la pastilla utilizada para la adsorción ya que la cantidad de piridina adsorbida por la muestra depende de este espesor y quizá la razón por la cual no se observaban claramente los sitios ácidos Brønsted era porque no eran suficientes. Debido a que no se quería aplicar vacío a la muestra en un experimento se realizó la adsorción a presión (E07). En este experimento no se retiró el gas de sulfuración de la celda y se puso en contacto directamente con 10 Torr de piridina. La presión resultante en la línea de vacío fue de ~200 Torr de una mezcla de piridina/gas de sulfuración.

En la Figura 3.5 se presentan los espectros de CoMoR03 sulfurado obtenidos en los diferentes experimentos. Los espectros se tomaron con piridina en la celda luego de dejar en contacto la piridina con la muestra el tiempo indicado en la Tabla 3.1 y enfriando súbitamente a temperatura ambiente en los casos donde se realizó la adsorción a 150 °C.

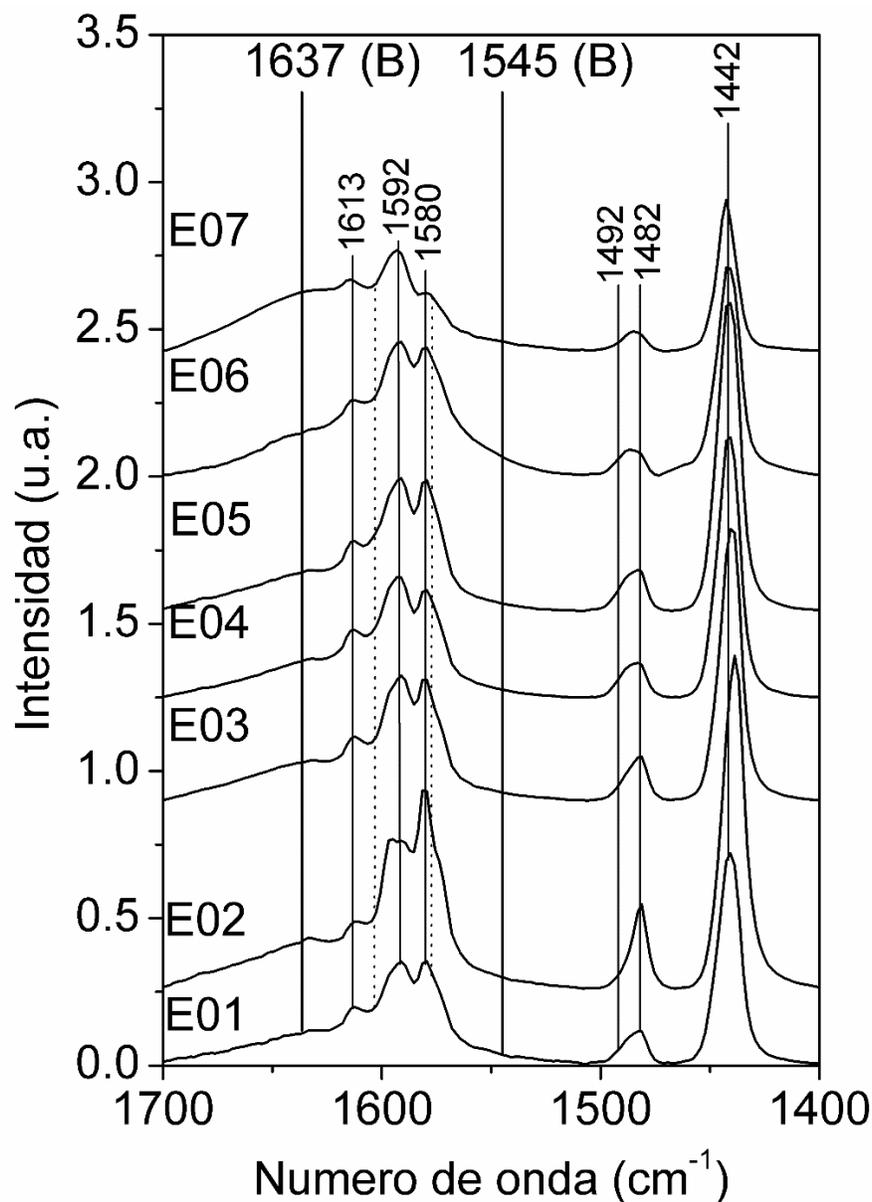


Figura 3.5 Espectros de CoMoR03 tomados con 10 Torr de piridina en celda de los experimentos realizados variando las condiciones de adsorción. Se señalan con líneas punteadas las bandas en 1603 y 1577 cm^{-1} , mismas que se observan al evacuar.

En la Figura 3.5 se observan en los espectros señales de sitios ácidos de Lewis, piridina enlazada por PH con los grupos OH y piridina fisisorbida. Las bandas de sitios ácidos de Brønsted (bandas de interés) en 1637 y 1545 cm^{-1} no son las predominantes en ninguno de los espectros. Se señalan las bandas en 1603 cm^{-1} (cuya asignación se discutirá posteriormente) y en 1577 cm^{-1} (sitios ácidos de Lewis tipo II). Estas bandas se aprecian

mejor cuando se realiza un tratamiento exhaustivo a la muestra y luego de evacuar la piridina.

En los experimentos donde la adsorción de piridina se hizo a 150 °C (E01, E03, E04, E05, E06) se obtienen espectros más parecidos entre sí ya que las posiciones de las bandas observadas en 1613, 1592, 1580, 1492, 1482 y 1442 cm^{-1} coinciden entre los experimentos.

La señal en 1613 cm^{-1} del sitio ácido de Lewis tipo II de alúmina se observa como una banda bien definida que no se desplaza y aparentemente mantiene su intensidad respecto al resto del espectro.

La banda observada en 1592 cm^{-1} es de piridina enlazada por PH con los grupos OH y la banda en 1580 cm^{-1} es de piridina fisisorbida. En los espectros de los experimentos realizados a 150 °C estas dos bandas tienen intensidades muy similares y en ciertos casos hasta iguales.

Las señales observadas en 1492 y 1482 cm^{-1} , que tienen una contribución mixta de sitios ácidos de Lewis y de sitios ácidos de Brønsted, se observan parecidas entre los experimentos donde la adsorción se hizo a 150 °C, siendo la banda en 1482 cm^{-1} ligeramente más intensa, ya que el máximo observable está en 1482 cm^{-1} . En el caso del E06, la banda en 1492 cm^{-1} tiene una intensidad similar a la banda en 1482 cm^{-1} lo que ocasiona el desplazamiento del máximo observable a $\sim 1488 \text{ cm}^{-1}$.

Por último, la banda en 1442 cm^{-1} que es la señal más intensa de todo el espectro, proviene de la interacción de la piridina por PH con los grupos OH. La posición de la banda coincide entre los espectros de los experimentos de adsorción a 150 °C.

Los experimentos cuya adsorción se llevó a temperatura ambiente fueron el E02 y E07. En el E02 se observan ciertas diferencias respecto a los espectros de adsorción a 150 °C recién descritos. Primero la banda de piridina fisisorbida es más intensa que la banda de piridina enlazada por PH con los OH's en 1592 cm^{-1} . Luego, de las bandas con contribución de sitios ácidos de Lewis y sitios ácidos de Brønsted, en este caso la banda en 1482 cm^{-1} es mucho más intensa que la banda en 1492 cm^{-1} .

En el E07 no se hizo tratamiento al catalizador antes de la adsorción y se puede observar una señal $\sim 1637 \text{ cm}^{-1}$ la cual aparece en el espectro del catalizador recién sulfurado antes de la adsorción de piridina y provoca un gran levantamiento de la línea espectral

pareciendo una contribución de sitios ácidos de Brønsted. No obstante, la señal $\sim 1545 \text{ cm}^{-1}$ que también proviene de sitios ácidos de Brønsted no se observa tan intensa, por lo que se puede descartar que la banda observada en 1637 cm^{-1} provenga de sitios ácidos de Brønsted.

Esta señal $\sim 1637 \text{ cm}^{-1}$ se elimina realizando un tratamiento severo con temperatura y alto vacío previo a la adsorción ($450 \text{ }^\circ\text{C}$ y alto vacío por 2 h).

Realizando una pequeña comparación para determinar el efecto de los cambios realizados en el tratamiento previo a la adsorción (Tabla 3.1) no se observaron diferencias.

Por ejemplo, entre el E01 y el E04 en donde se sometió a los catalizadores a vacío durante 1 h y lo que se modificó fue el tipo de vacío aplicado al catalizador (alto o bajo) no se observan grandes diferencias ya que las posiciones de las bandas coinciden y la intensidad no cambia entre los espectros. Tampoco el tiempo del tratamiento parece ser un factor cuando se aplica vacío bajo a la muestra debido a que no se observan diferencias entre los espectros del E03 y E04.

En el espectro del E05 que fue donde se evaluó el espesor, no se observa un incremento de las bandas de sitios ácidos de Brønsted y las otras bandas coinciden a las de los otros espectros.

Por último, en el espectro E06 que fue donde se evaluó el gas de sulfuración parece haber un ligero aumento en las señales de sitios ácidos de Brønsted respecto a los otros espectros observables en la Figura 3.5.

- En general el catalizador CoMoR03 muestra pocos sitios ácidos de Brønsted utilizando piridina como molécula prueba y con adsorción a $150 \text{ }^\circ\text{C}$
- En ninguno de los espectros se observa con claridad la señal en 1603 cm^{-1} que si aparece cuando se le realiza un tratamiento exhaustivo ($450 \text{ }^\circ\text{C}$, alto vacío durante 2 h) antes de la adsorción y posteriormente se realiza la adsorción de piridina a temperatura ambiente.
- El aumento ligero en el espesor, desde 6.9 mg/cm^2 hasta 9.4 mg/cm^2 , no tiene un efecto sobre la posibilidad de observar en el espectro los sitios ácidos de Brønsted.

- Se puede concluir que cuando no se realiza un tratamiento severo previo a la adsorción con temperatura y alto vacío aparece una contribución $\sim 1637 \text{ cm}^{-1}$, la cual se ha reportado es una contribución de agua presente en el catalizador [39]. Entre más severo sea el tratamiento previo a la adsorción más disminuye esta banda.

Se decidió después de variar las condiciones de adsorción y tratamiento que las bandas asociadas a sitios ácidos de Brønsted se veían mejor cuando el experimento se realizaba en las siguientes condiciones:

- Realizando un tratamiento a la pastilla a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h en alto vacío (4×10^{-5} Torr) después de la sulfuración.
- Adsorción de la piridina a T_{amb} durante 5 minutos aproximadamente, introduciendo 10 Torr de piridina gas.
- Desorción a T_{amb} con vacío bajo (10^{-3} Torr) durante 5 minutos.
- Desorción a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ en alto vacío durante 15 minutos.
- Desorción a $320 \text{ }^\circ\text{C}$ en alto vacío durante 15 minutos.

3.3 Espectros de todos los catalizadores

A continuación, se presentan los resultados obtenidos con cada uno de los catalizadores sulfurados y el catalizador calcinado, con el procedimiento general que se presenta a continuación:

Sulfuración – Se realizó la sulfuración a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h en un flujo de $\sim 15 \text{ mL/min}$ de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, la rampa de calentamiento fue de $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

Tratamiento – Se calentó la muestra a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ en alto vacío durante 2 h, con una rampa de calentamiento de $\sim 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

Adsorción – Se introducen 10 Torr de piridina a T_{amb} dejando en contacto ~ 5 minutos.

Desorción a T_{amb} – Se realiza la desorción de piridina a T_{amb} en vacío bajo durante 5 minutos.

Desorción a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ – La muestra se calienta en alto vacío y a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos.

Desorción a 320 °C– Por último, se calienta la pastilla a 320 °C, a esa temperatura permanece 15 minutos.

En todos los procedimientos donde se realiza un calentamiento, el enfriamiento se realiza paulatinamente.

En el caso del catalizador calcinado, en lugar de la sulfuración se realiza una recalcinación del catalizador previamente oxidado. Las condiciones de la recalcinación son: T=500 °C por 4 h, rampa de calentamiento de 5 °C/min y un flujo de ~50 mL/min de aire seco.

3.3.1 Espectros IR de piridina adsorbida en Al_2O_3

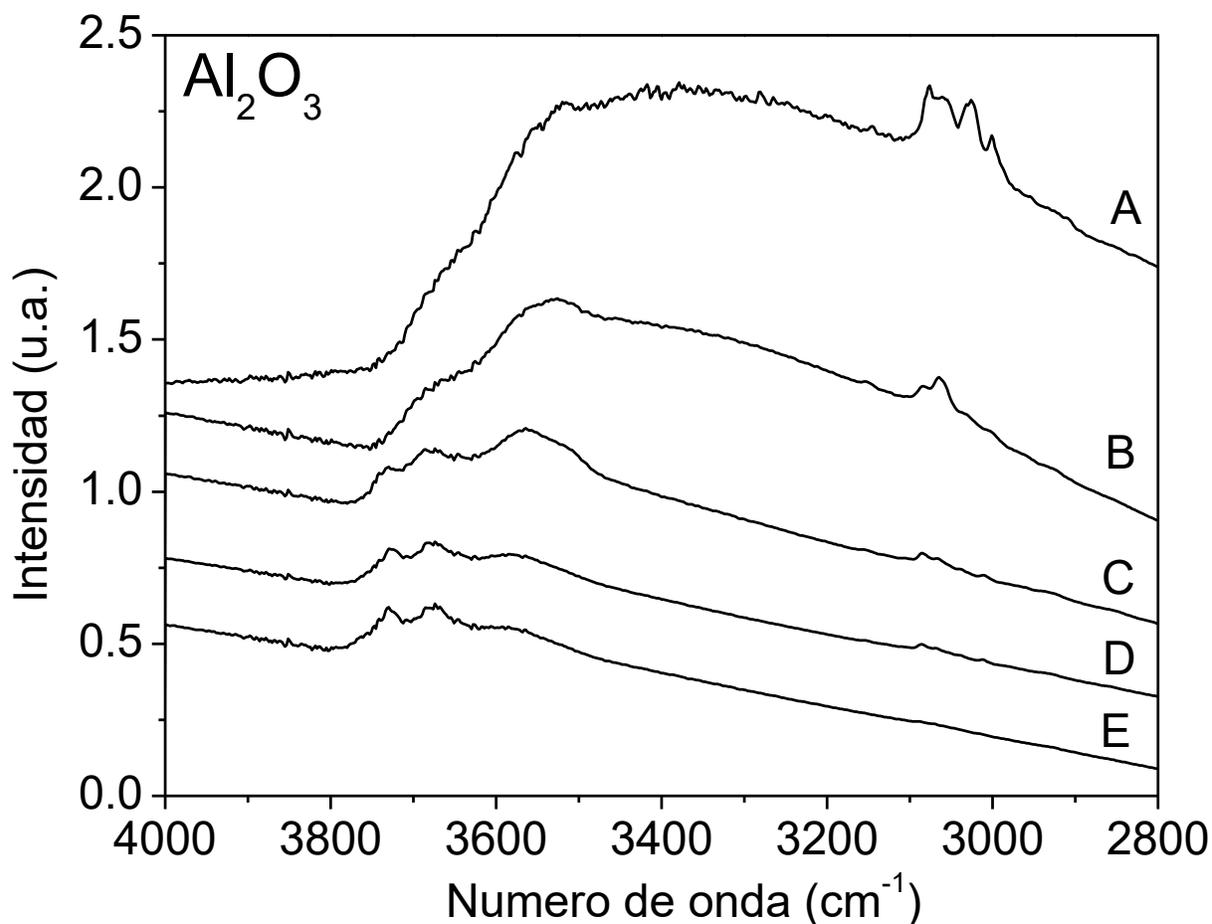


Figura 3.6. Espectros de alúmina en la región de hidroxilos a diferentes condiciones. A- 10 Torr de piridina en celda, B- evacuado a T_{amb} 5 min, C- evacuado a 150 °C por 15 min, D- evacuado a 320 °C por 15 min, E- superficie evacuada a 450 °C por 2 h antes de adsorción de piridina.

En la Figura 3.6 se muestran los espectros IR de alúmina en la región de los hidroxilos. Se pueden apreciar en los espectros A, B y C de la Fig. 3.6 señales en la región de 3200-3000 cm^{-1} provenientes de la piridina en fase gas [37,38]. Dichas señales disminuyen con la aplicación de vacío (10^{-3} Torr) y finalmente desaparecen con la evacuación en alto vacío (10^{-5} Torr) y temperatura.

La región de 3500-3800 cm^{-1} corresponde a las señales provenientes de diferentes grupos OH de la Al_2O_3 , con máximos en 3772, 3731, 3674 y 3590 cm^{-1} . Dichas señales

se pueden apreciar claramente en el espectro E (superficie evacuada a 450 °C por 2 h en alto vacío).

Cuando se introduce la piridina en la celda, estas bandas se ven perturbadas, es decir, las bandas desaparecen y en su lugar se observan bandas anchas e intensas a menores frecuencias. Esto es debido a que la piridina interacciona con estos grupos OH's a través de puentes de hidrógeno (PH), de tal manera que el espectro pierde su forma, como puede observarse en la Fig. 3.6 (espectros A, B y C). La interacción de piridina con los grupos OH's superficiales de la alúmina da lugar a nuevas bandas en la región de 1700-1400 cm^{-1} que se analizará posteriormente.

Cuando se introducen 10 Torr de piridina en la celda (Fig. 3.6) las únicas señales que se observan con claridad son las de piridina en fase gas en la región de 3200-3000 cm^{-1} .

Se puede observar que la evacuación a Tamb (Fig. 3.6.B) disminuye notablemente las señales provenientes de piridina en fase gas. En esta condición también disminuye la línea espectral en la región de los OH's y el espectro empieza a retomar la forma que tenía antes de la adsorción de piridina, aunque aún hay una fuerte perturbación de los grupos OH por parte de la piridina en esta condición.

En el espectro luego de evacuar a 150 °C (Fig. 3.6.C) se observa que este recupera la forma que tenía después de realizar el tratamiento (Fig. 3.6.E) casi en su totalidad, debido a que se observan las señales de los OH's más básicos. En esta condición los OH's más ácidos aún se encuentran perturbados por la piridina.

Con la evacuación a 320 °C, se pierde completamente la perturbación que generaba la piridina sobre los OH's, lo cual se puede confirmar comparando los espectros D y E de la Fig. 3.6. En esta comparación se observa que los espectros son iguales, indicando que con la evacuación a 320 °C los grupos OH se encuentran como estaban antes de la adsorción ya que se eliminó por completo la piridina que se encontraba interaccionando con los grupos OH.

El análisis de los espectros hace evidente que en condiciones de evacuación a Tamb existe piridina interactuando con grupos OH de la alúmina. También que con la evacuación a 150 °C este tipo de interacción ha disminuido notoriamente, y que la evacuación a 320 °C elimina por completo la interacción por puentes de hidrógeno.

En la Fig. 3.7 se presentan 4 gráficas con los espectros de alúmina en la región 1700-1400 cm^{-1} , en donde se pueden observar las contribuciones al espectro de la interacción de la piridina con los diferentes sitios en la superficie de la alúmina, señales de piridina fisisorbida y piridina enlazada por puente de hidrógeno. A continuación, se detalla la asignación de cada una de las bandas presentes en los espectros.

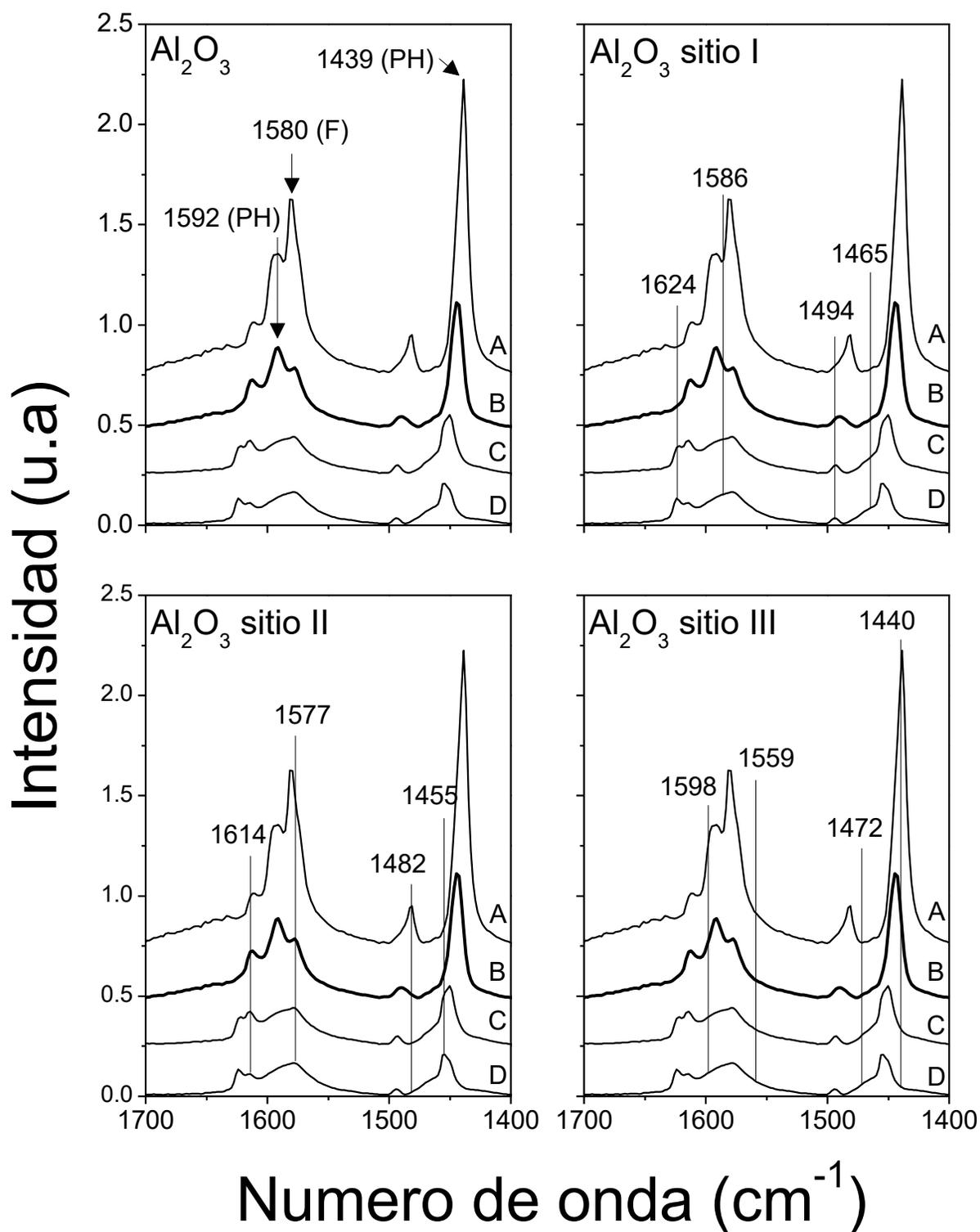


Figura 3.7 Piridina adsorbida en Al_2O_3 : A- 10 Torr de piridina en celda, B- evacuado a Tamb 5 min, C- evacuado a 150 °C por 15 min, D- evacuado a 320 °C por 15 min.

Piridina fisisorbida y enlazada por puente de hidrógeno.

La señal en 1580 cm^{-1} se asocia a piridina fisisorbida [41,42,44,50].

Las señales de piridina formando puentes de hidrógeno entre el N de la piridina y grupos OH de la alúmina se encuentran en 1439 cm^{-1} y 1592 cm^{-1} [39,41,50].

Estas señales son muy intensas, especialmente la banda en 1439 cm^{-1} que es bastante intensa y asimétrica, y dominan el espectro de alúmina con 10 Torr de piridina en la celda. La aplicación de vacío (10^{-3} Torr) a temperatura ambiente ocasiona la desaparición de piridina fisisorbida (banda con máximo en 1580 cm^{-1}), y genera la disminución más no la desaparición de piridina enlazada por puentes de hidrógeno (bandas en 1592 cm^{-1} y 1439 cm^{-1}), como se puede corroborar por la perturbación observada en la región en donde se observan los OH's superficiales de la alúmina ($3800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$). Por ello, el espectro después de evacuar a temperatura ambiente tiene contribuciones importantes que provienen de piridina enlazada por PH.

La disminución o desaparición de estas bandas de piridina fisisorbida o enlazada por puentes de hidrógeno con la evacuación a temperatura ambiente permite observar con claridad otras bandas que provienen de la interacción de piridina con sitios ácidos de Lewis presentes en el soporte. Por ejemplo, hay una banda con máximo en 1577 cm^{-1} que se observa solamente cuando se elimina la piridina fisisorbida. También, la banda en 1614 cm^{-1} se observa mejor cuando el pico proveniente de PH disminuye.

La evacuación a 150 °C aparentemente genera la desaparición de la interacción por PH debido a que las bandas asociadas disminuyen notoriamente. Sin embargo, hay que recordar que el análisis de la región de OH's indica que en esta condición todavía existe una ligera perturbación de los grupos OH's más ácidos, indicando que hay piridina residual enlazada por puentes de hidrógeno.

Por último, la evacuación a 320 °C provoca la desaparición de la piridina residual enlazada por PH dejando únicamente los sitios ácidos superficiales provenientes de alúmina, de los cuales se hablará a continuación.

Piridina coordinada en sitio Lewis tipo I.

También existen señales en los espectros provenientes de la interacción de la piridina con sitios superficiales ácidos de Lewis.

Las bandas asociadas a las vibraciones de la piridina cuando esta se coordina en el sitio ácido de Lewis tipo I, el cual es una vacante formada en un aluminio con coordinación tetraédrica (Al^{IV}), se encuentran en 1624, 1586, 1494 y 1465 cm^{-1} .

La señal en 1624 cm^{-1} es la que generalmente se reporta cuando se habla de este tipo de sitio [42,43,45] y está asociada a la vibración 8a de la piridina cuando esta se coordina al sitio Lewis. Sin embargo, analizando los espectros se encuentran otras señales que pueden ser atribuidas a la contribución de los otros modos de vibración de la piridina coordinada en el mismo sitio Lewis tipo I, es decir, las 8b, 19a y 19b, como se discute a continuación.

- a. La banda en 1624 cm^{-1} no se observa en los espectros A y B. Esta señal aparece después de la evacuación a 150 °C y permanece aún después de la evacuación a 320 °C, indicando la presencia de un sitio ácido de Lewis fuerte como se puede apreciar por la resistencia térmica y al vacío. Se asigna a la vibración 8a de la piridina coordinada.
- b. La banda en 1586 cm^{-1} se observa claramente hasta que se evacua a alta temperatura, ya que, si bien en esta posición no se observa un máximo de la banda bien definido, se observa un hombro dado que la línea espectral no disminuye hasta la línea base, sino que permanece elevada. Esta banda se traslapa con las bandas adyacentes, que se discutirán más adelante. Se asigna a la vibración 8b de la piridina coordinada.
- c. En 1494 cm^{-1} se puede apreciar una banda proveniente de un sitio ácido de Lewis. Esta banda claramente se traslapa con la banda en 1482 cm^{-1} en los espectros A, B y un poco en el espectro C. Es hasta que se evacua a 320 °C que se define el máximo en 1494 cm^{-1} de un pico pequeño y simétrico. Se asigna a la vibración 19a de la piridina coordinada.

La banda en esta región se encuentra asignada en la literatura a la presencia tanto de sitios ácidos de Lewis como de sitios ácidos de Brønsted [23,41,49,52].

Ya que en el soporte no se detectan sitios ácidos tipo Brønsted y únicamente se encuentran las señales provenientes de sitios ácidos de Lewis, esta contribución fue asignada aquí como un sitio ácido de Lewis.

- d. Por último, en 1465 cm^{-1} se ve claramente un hombro en los espectros C y D, que en los espectros A y B no es claro ya que la señal de PH $\sim 1439\text{ cm}^{-1}$ es muy intensa, y domina estos espectros. Este hombro correspondería a la banda de la vibración 19b de la piridina coordinada.

Piridina coordinada en sitio Lewis tipo II.

Las bandas asociadas a las vibraciones de la piridina cuando esta se coordina en un sitio ácido de Lewis tipo II (vacante compartida formada entre un aluminio tetraédrico y uno octaédrico, $\text{Al}^{\text{IV}} - \text{Al}^{\text{VI}}$) se encuentran en 1614 , 1577 , 1482 y 1455 cm^{-1} (ver Fig. 3.7). En estas frecuencias se observan claramente los máximos de las bandas en el espectro obtenido después de evacuar a temperatura ambiente, y provienen de las vibraciones de la piridina coordinada 8a, 8b, 19a y 19b, respectivamente. Al examinar el espectro luego de evacuar a temperatura ambiente observamos que existe una gran proporción del sitio ácido de Lewis tipo II en la superficie dado que las bandas son intensas.

La banda en 1614 cm^{-1} es la que usualmente se encuentra reportada en la literatura como piridina coordinada en el sitio ácido de Lewis tipo II [42,43,45] y corresponde a la vibración 8a de la piridina. Sin embargo, es posible distinguir y asignar cuatro bandas a la piridina coordinada en este tipo de sitio, como se describe a continuación:

- a) La señal en 1614 cm^{-1} , se observa claramente desde el primer espectro tomado con piridina dentro de la celda en la Fig. 3.7, en donde la banda se traslapa con la señal que proviene de la interacción con los OH's a través de PH. Después de evacuar a T_{amb} se puede observar que la banda se define aún más, debido a que la señal aledaña proveniente de piridina interaccionando por PH disminuye en intensidad.

Cuando se lleva a cabo la evacuación a 150 °C y a 320 °C la banda sigue siendo observable, indicando que la interacción de la piridina con el sitio ácido de Lewis tipo II nunca desaparece en este tipo de experimentos, debido a que se trata de

un sitio ácido de Lewis fuerte, aunque de menor fortaleza que el tipo I, y únicamente disminuye su intensidad con la evacuación y la temperatura. Esta banda pertenece a la vibración 8a de la piridina.

b) En 1577 cm^{-1} se observa una banda que en la literatura se encuentra generalmente reportada a un sitio ácido de Lewis sin especificar a cual [39,42,49,50,52], y en este trabajo se asigna a la vibración 8b de la piridina adsorbida en sitios tipo II. Esta banda no se aprecia en el espectro A de la Fig. 3.7 debido a que la contribución de la piridina fisisorbida es muy grande, pero el máximo se define después de evacuar a temperatura ambiente, ya que desaparece la banda de piridina fisisorbida como puede observarse en el espectro B. Se puede observar que con las evacuaciones a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (espectro C) y $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ (espectro D), la intensidad de esta banda disminuye, pero no desaparece por completo ya que se sigue observando.

c) En 1482 cm^{-1} se observa una banda en el espectro con piridina en la celda (Fig. 3.7.A), y pertenece a la vibración 19a de la piridina en interacción con sitios ácidos de Lewis. En el espectro con piridina en la celda se observa que esta banda es asimétrica debido a la contribución de la banda en 1492 cm^{-1} , proveniente de piridina coordinada en el sitio ácido de Lewis tipo I. En los espectros tomados después de desorber a temperatura ambiente o a 150 o $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, la presencia de esta banda se manifiesta solamente a través del desplazamiento del máximo observable hacia menores números de onda debido al traslape entre contribuciones de piridina adsorbida en sitios tipo I y tipo II.

Este tipo de vibración 19a es de baja intensidad, y por eso la banda es pequeña.

d) En 1455 cm^{-1} se observa una banda sólo después de remover la piridina que interacciona por PH con los grupos OH. En los espectros A y B de la Figura 3.7 no se observa la señal, debido a que la banda se encuentra traslapada con la intensa señal proveniente de piridina interaccionando con OH's.

Cuando se evacua a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa el máximo de esta banda ligeramente desplazado a menor frecuencia (1451 cm^{-1}), debido a la presencia de piridina residual interaccionando con los grupos OH. Es hasta que se evacua a $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se observa el máximo de la banda en 1455 cm^{-1} , cuando ya no hay interacción de

piridina por PH. Esta banda corresponde a la vibración 19b de la piridina coordinada.

Las señales provenientes de este tipo de sitio son claramente observables en el espectro tomado después de evacuar a la piridina a temperatura ambiente. Las bandas que tienen un máximo en este espectro corresponden a piridina adsorbida en sitios tipo II.

Piridina coordinada en sitios Lewis tipo III.

Las bandas asociadas a las vibraciones de la piridina (8a, 8b, 19a y 19b) cuando se coordina en un sitio ácido de Lewis superficial tipo III pueden observarse en: 1598, 1559, 1472 y 1440 cm^{-1} , en los espectros C y D de la Fig. 3.7. Se observan una vez que se han perdido las contribuciones más intensas provenientes de la interacción de piridina con los grupos OH por medio de PH.

El sitio ácido de Lewis superficial tipo III ha sido reportado en la literatura [42,43] como una vacante compartida entre dos aluminios, ambos con coordinación octaédrica (Al^{VI} - Al^{VI}). La señal en 1598 cm^{-1} perteneciente a la vibración 8a de la piridina es la que se reporta en la literatura al hablar de este sitio ácido de Lewis tipo III, sin embargo, es posible observar y asignar otras señales observadas en la Fig. 3.7 a los otros modos de vibración de la piridina (8b, 19a y 19b) cuando esta se coordina con un sitio ácido de Lewis tipo III.

En los espectros presentados en la Fig. 3.7 todas las señales provenientes de la interacción de piridina con este tipo de sitio no están bien definidas con máximos precisos, pero su presencia se nota por hombros en el espectro.

La señal en 1598 cm^{-1} no se observa en los espectros A y B de la Fig. 3.7 debido a presencia de piridina interaccionando por PH con los OH's, con la cual se traslapa. En el espectro después de evacuar a 150 °C se puede observar y distinguir esta señal como un hombro de la banda en 1577 cm^{-1} del sitio ácido de Lewis tipo II. No se observa un cambio al evacuar a 320 °C.

La señal en 1559 cm^{-1} es observable en todos los espectros de la Fig. 3.7 como una asimetría de la banda de 1577 cm^{-1} . La banda nunca se define como un máximo, pero es distinguible de la banda en 1577 cm^{-1} correspondiente al sitio ácido de Lewis tipo II.

En 1472 cm^{-1} se observa un hombro a partir del espectro tomado después de evacuar a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este hombro se puede distinguir de la señal en 1455 cm^{-1} del sitio ácido tipo II, con la cual se encuentra traslapada. La banda pertenece a la vibración 19a de la piridina. Finalmente, en 1440 cm^{-1} se observa un hombro en el espectro después de evacuar a $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la Fig. 3.7. La banda pertenece a la vibración 19b de la piridina.

Sitios Brønsted en Al_2O_3 .

En los espectros de la Figura 3.7 no se observan las bandas características provenientes de sitios ácidos de Brønsted alrededor de 1640 cm^{-1} y 1545 cm^{-1} por lo que se concluye que con la técnica aplicada en ese trabajo no se observan, lo cual concuerda con la literatura [22,41,42,49].

En la Fig. 3.8 se presentan las regiones asignadas por Morterra [44] para la aparición de las 4 bandas provenientes de las vibraciones (8a, 8b, 19a y 19b) de piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis o en sitios ácidos de Brønsted en la región de 1700-1400 cm^{-1} . Se marcan en la figura algunas posiciones reportadas en la literatura de las bandas que se observan en el espectro de piridina en fase gas [37–40]. Se señalan las posiciones de las bandas de los sitios ácidos de Lewis de tipo I, II y III.

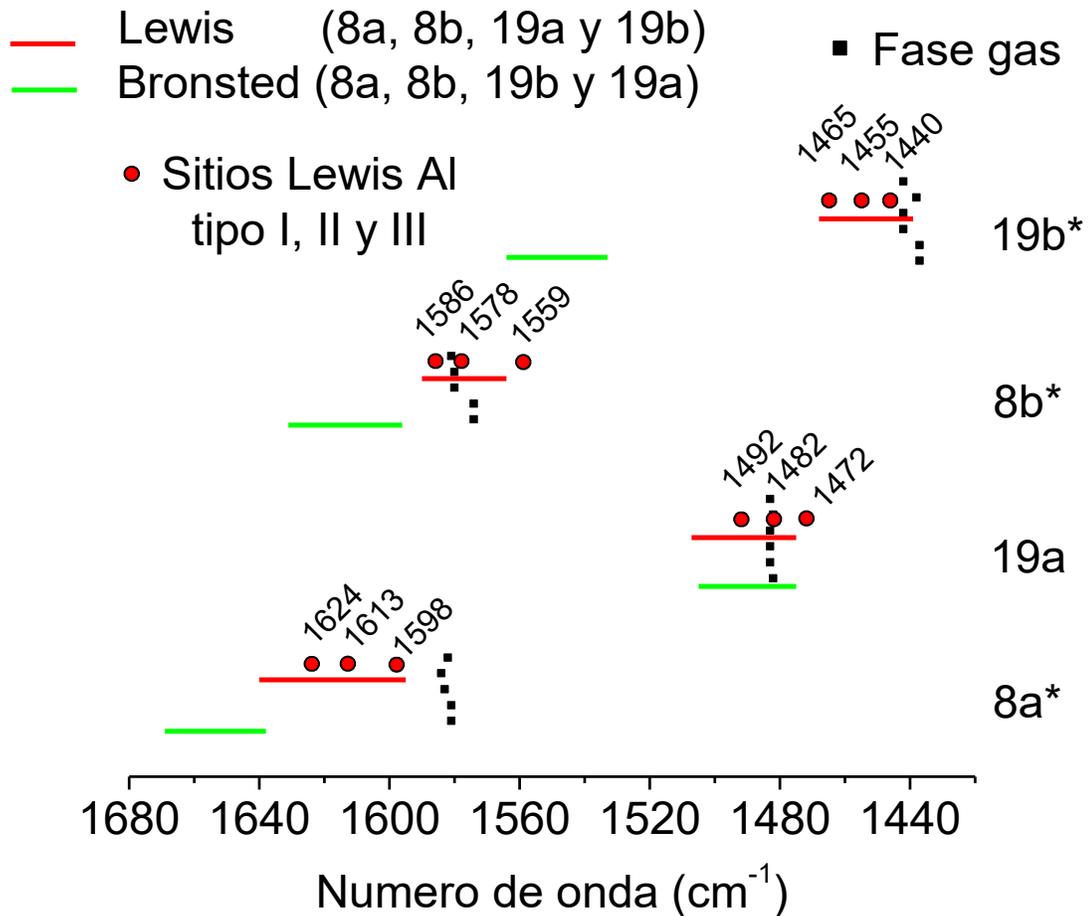


Figura 3.8 Regiones de aparición de las bandas piridina provenientes de las vibraciones (8a, 8b, 19a y 19b) adsorbida en sitios Lewis y sitios Brønsted, adaptado de [44]. Intensidad fuerte en la fase gas (*). Se señalan las posiciones de las bandas de piridina en fase gas [37–40]. Se señala la posición de las 4 bandas de piridina adsorbida en los 3 sitios ácidos de Lewis de alúmina (tipo I, II y III).

Como puede observarse en la Fig. 3.8 las posiciones aquí asignadas a las bandas provenientes de las 4 vibraciones de la piridina adsorbida en los 3 tipos de sitios ácidos de Lewis provenientes de Al_2O_3 aparecen en las regiones de piridina coordinada reportadas en la literatura.

En resumen, en alúmina se observa la presencia de tres tipos de sitios ácidos de Lewis superficiales, los cuales tienen una fortaleza ácida bastante similar, aunque aumenta ligeramente en el siguiente orden: Tipo I > tipo II > tipo III. No se observa acidez de Brønsted cuando se utiliza piridina como molécula prueba en las condiciones experimentales aplicadas en este trabajo. El espectro tomado después de evacuar la piridina a temperatura ambiente es el adecuado para el análisis comparativo de las muestras ya que se observan claramente las señales provenientes de todos los sitios ácidos en forma de bandas, asimetrías y hombros. En todas las condiciones aquí evaluadas y presentadas en la Fig. 3.7 hay señales provenientes de alúmina.

3.3.2 Espectros de piridina adsorbida en $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

En la Figura 3.9 se presentan los espectros de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se observan las bandas provenientes de las 4 vibraciones de la piridina coordinada en un sitio ácido de Lewis tipo II de alúmina, cuyas posiciones se señalan con líneas (—), que de hecho son las bandas predominantes en el espectro tomado luego de evacuar a temperatura ambiente. En los espectros tomados después de evacuar la piridina a 150 °C y 320 °C se observan las señales de sitios ácidos de Lewis tipo I de alúmina, sobre todo las vibraciones 8a y 19a de piridina (las posiciones están señaladas con asteriscos en la gráfica). Los espectros de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentados en la Fig. 3.9 son parecidos a los obtenidos solamente con alúmina.

Respecto a la posible adsorción a temperatura ambiente de piridina en sitios ácidos de Lewis de Mo, en la literatura se ha reportado el estudio de adsorción de piridina a temperatura ambiente para sílice y para un catalizador de molibdeno soportado en sílice (Mo/SiO_2) sulfurado-reducido [32,33]. El análisis IR se hace en 2 condiciones: luego de evacuar a temperatura ambiente y luego de evacuar a 150 °C. Cuando se realiza la adsorción en el soporte (SiO_2) se observan 2 bandas en el espectro recolectado luego de

evacuar a temperatura ambiente. Estas bandas están atribuidas a la interacción por PH de la piridina con los OH's y aparecen en 1444 y 1596 cm^{-1} . Luego de evacuar la piridina a 150 °C estas bandas ya no son observables, por lo que se concluye que en esta condición ya no hay interacciones entre la piridina y el soporte (SiO_2) a través de PH. Cuando la adsorción se realiza en Mo/SiO_2 se observa alrededor de 1600 cm^{-1} una señal muy pequeña en el espectro tomado después de evacuar la piridina a 150°C, pero que sin embargo se asigna a sitios ácidos de Lewis provenientes de molibdeno. Es decir, los autores asignan una señal pequeña en 1600 cm^{-1} a piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis de Mo.

La búsqueda bibliográfica no arroja más resultados de sitios ácidos de Lewis en molibdeno y la banda que se encuentra reportada en la literatura en 1600 cm^{-1} no es observable en los espectros de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ de la Fig. 3.9.

Por otro lado, respecto a la posible presencia de sitios ácidos de Brønsted interactuando con piridina (piridina protonada) en $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$, en la literatura se han reportado estudios de adsorción de piridina a 400 °C para $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ sulfurado [22,53] y a temperatura ambiente para $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ calcinado [21,54]. Cuando la adsorción se hace a 400 °C se observa la presencia de una banda en 1540 cm^{-1} (piridina protonada) en el espectro de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ sulfurado luego de evacuar la piridina durante 1 h (no se especifica la temperatura de desorción). Y cuando se realiza la adsorción a temperatura ambiente en $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ calcinado se observa la banda en 1540 cm^{-1} en el espectro tomado luego de evacuar la piridina a 150 °C. Esta banda desaparece al evacuar a 250 °C. Esto quiere decir que en experimentos en donde la adsorción se hace a alta temperatura se pone en evidencia la presencia de sitios ácidos de Brønsted en el catalizador.

La banda reportada en la literatura para catalizadores de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ sulfurado o calcinado en 1540 cm^{-1} proveniente de piridina protonada tampoco es observable en los espectros.

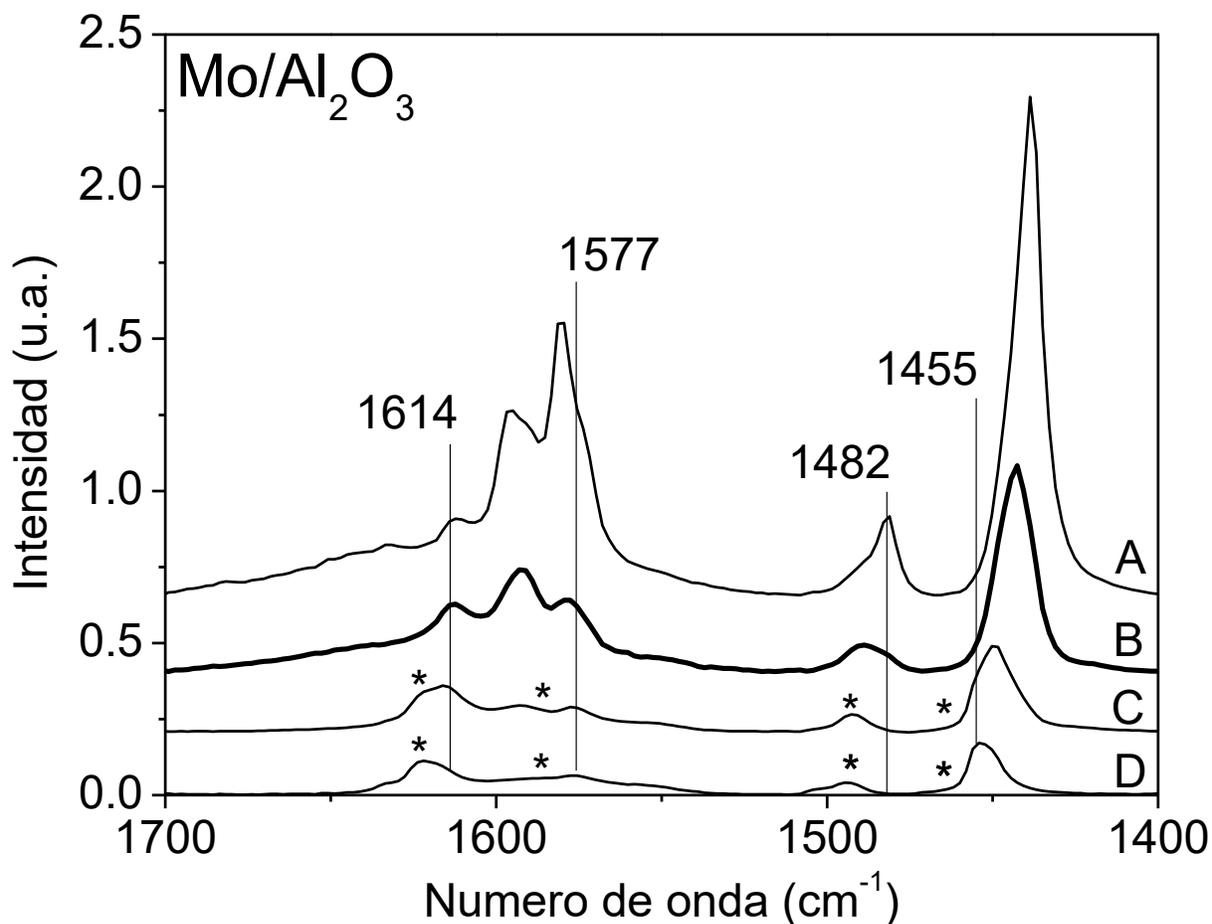


Figura 3.9 Piridina adsorbida en Mo/Al₂O₃: A- con 10 Torr de piridina en celda, B- después de evacuar a Tamb por 5 minutos, C- después de evacuar a 150 °C por 15 minutos, D- después de evacuar a 320 °C por 15 minutos. Los asteriscos corresponden a la posición de los sitios ácidos tipo I de alúmina y las líneas marcan la posición de los sitios ácidos tipo II.

Buscando el efecto que produce el molibdeno sobre la acidez se realizó una comparación entre los espectros de Mo/Al₂O₃ presentados en la Fig. 3.9 y los espectros de alúmina presentados en la Fig. 3.7. Tras realizar la comparación se determinó que no existen diferencias observables, ya que no hay aparición de nuevas bandas ni desplazamientos de las encontradas previamente en alúmina. Esto lleva a concluir que las señales observadas en la Fig. 3.9 provienen únicamente de las contribuciones de los sitios ácidos de alúmina y que la presencia de Mo no contribuye a la observación de los sitios ácidos de Brønsted o de Lewis asociados a Mo.

3.3.3 Espectros de piridina adsorbida en Co/Al₂O₃

En la Figura 3.10 se muestran los espectros de Co/Al₂O₃, no se presenta el espectro tomado después de evacuar a 320 °C. Se observa que los espectros tienen ruido, no obstante, es posible distinguir las señales provenientes de la interacción de piridina con los sitios ácidos superficiales. Se observan las bandas provenientes de las 4 vibraciones de la piridina adsorbida en un sitio ácido de Lewis tipo II de alúmina (sus posiciones están marcadas con líneas), estas bandas son las predominantes en los espectros, sobre todo en el espectro luego de evacuar a temperatura ambiente.

Se observan las bandas de piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis de tipo I, especialmente las señales de las vibraciones 8a y 19a (posiciones marcadas con asteriscos en el espectro después de evacuar a 150 °C). Los espectros de Co/Al₂O₃ presentados en la Fig. 3.10 son parecidos a los obtenidos con alúmina únicamente.

Con relación a la posible adsorción de piridina a temperatura ambiente en sitios ácidos de Lewis de Co, se encuentra reportado el estudio de adsorción a temperatura ambiente de piridina en un catalizador de Co/SiO₂ sulfurado-reducido [32,33]. En este estudio se analizan los espectros tomados luego de evacuar a temperatura ambiente y luego de evacuar a 150 °C. En el espectro tomado luego de evacuar a temperatura ambiente se observa una banda un poco ancha en 1601 cm⁻¹. Esta banda se desplaza a 1606 cm⁻¹ después de evacuar la piridina a 150 °C, cuando ya no hay contribuciones provenientes de la sílice, por lo que los autores atribuyen esta banda a la presencia de un sitio ácido de Lewis en cobalto.

La banda reportada en la literatura de sitios ácidos de Lewis de Co en 1606 cm⁻¹ no es observable en los espectros obtenidos en la Fig. 3.10 en las condiciones aquí utilizadas. La búsqueda bibliográfica no arroja ninguna evidencia de sitios ácidos Brønsted en Co/Al₂O₃. Esto concuerda con los espectros obtenidos en la Fig. 3.10 ya que no se observa la presencia de las bandas características de piridina protonada en 1640 cm⁻¹ y 1545 cm⁻¹.

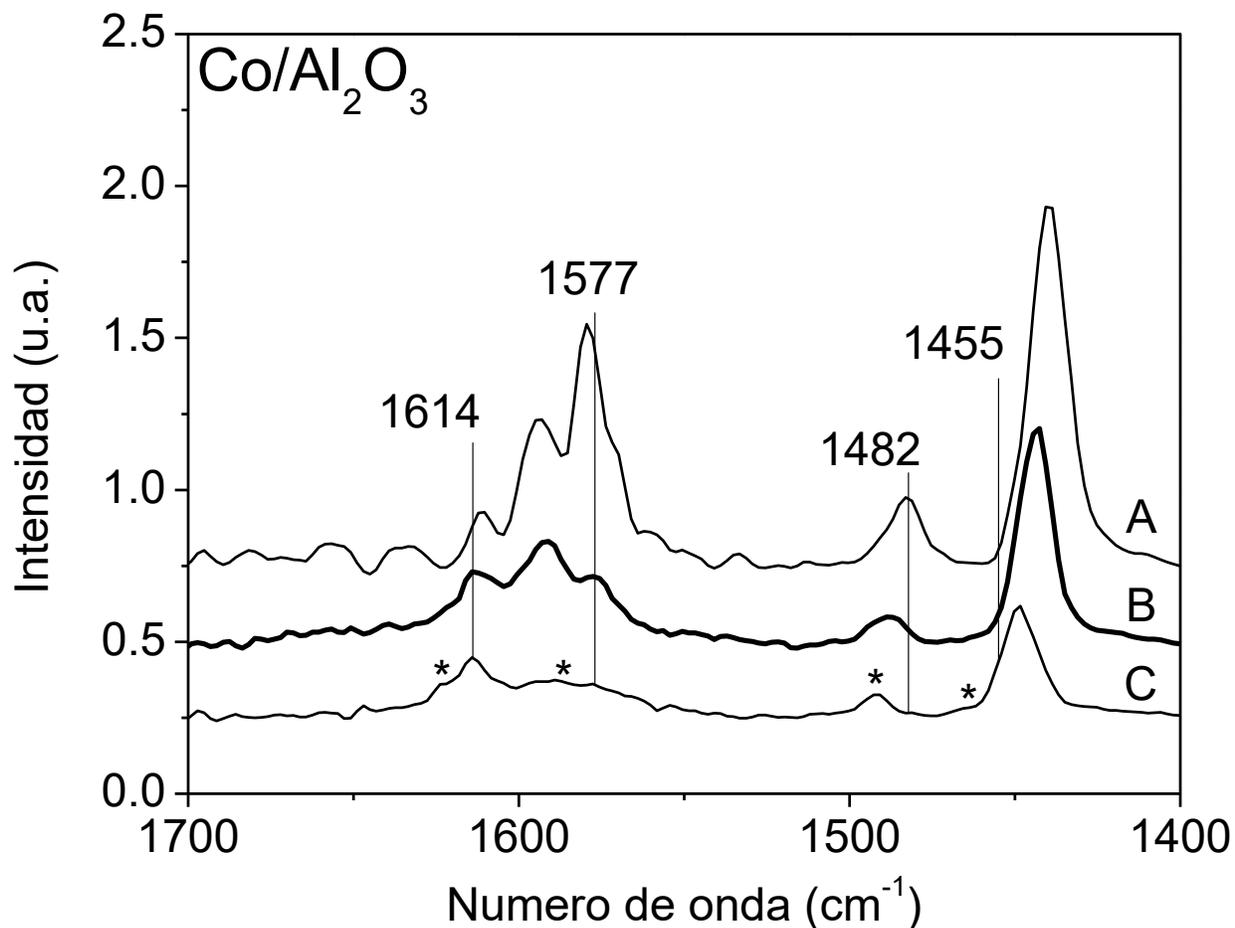


Figura 3.10 Piridina adsorbida en Co/Al₂O₃: A- con 10 Torr de piridina en celda, B- después de evacuar a T_{amb} por 5 minutos, C- después de evacuar a 150 °C por 15 minutos. Los asteriscos corresponden a la posición de los sitios ácidos tipo I de alúmina y las líneas marcan la posición de los sitios ácidos tipo II.

Al comparar y analizar los espectros de Co/Al₂O₃ (Fig. 3.10) y los espectros de alúmina (Fig. 3.7) se puede identificar claramente que las señales observadas en el espectro de Co/Al₂O₃ provienen del soporte y no es posible observar una contribución o efecto generado por la presencia de cobalto en alúmina.

3.3.4 Espectros de piridina adsorbida en CoMoR01

A continuación, se presentan los espectros del catalizador CoMoR01 en la Figura 3.11. Se observan en los espectros después de evacuar a 150 °C y 320 °C las bandas asociadas a las 4 vibraciones de la piridina adsorbida en un sitio ácido de Lewis tipo I de alúmina, especialmente las bandas que provienen de las vibraciones 8a y 19a (las posiciones están señaladas con asteriscos). También se observan las bandas asociadas al sitio ácido de Lewis tipo II de alúmina, las cuales son las señales predominantes de los espectros, sobre todo del espectro tomado luego de evacuar la piridina a temperatura ambiente (su posición se indica con líneas). Los espectros del catalizador CoMoR01 presentados en la Fig. 3.11 son parecidos a los presentados de alúmina.

En cuanto a la posible presencia de sitios ácidos de Lewis provenientes de la fase CoMoS, en la literatura se encuentra reportado el estudio de adsorción de piridina a temperatura ambiente en CoMo/SiO₂ sulfurado-reducido con una relación ($\frac{Co}{Co+Mo} = 0.3$) [32,33]. En este estudio se analizan los espectros en 2 condiciones: luego de evacuar a temperatura ambiente y luego de evacuar a 150 °C. En el espectro obtenido después de evacuar la piridina a Tamb se observan dos bandas: una en 1609 cm⁻¹ y otra en 1598 cm⁻¹, siendo esta última la más intensa. Luego de evacuar a 150 °C cuando se reporta que ya no hay contribución del soporte, se siguen observando ambas señales en la misma posición, aunque esta vez la señal más intensa es la de 1609 cm⁻¹ y la señal en 1598 cm⁻¹ se observa como un hombro. Al no aparecer la banda en 1609 cm⁻¹ en los espectros de los catalizadores sin promover de molibdeno ni de cobalto, los autores concluyen que proviene de la fase CoMoS.

En otro estudio de adsorción de piridina a temperatura ambiente en catalizadores CoMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂ sulfurados-reducidos con relación ($\frac{Co}{Co+Mo} = 0.3$) se presentan los espectros del catalizador luego de evacuar la piridina a 50, 100, 150 y 200 °C [5]. En todos los espectros se observa una banda en 1609 cm⁻¹, la cual se atribuye a sitios ácidos de Lewis de la fase CoMoS. Esta banda resiste la temperatura y la evacuación, y de hecho se va definiendo conforme aumenta la temperatura de evacuación, por lo que se menciona que es un sitio ácido fuerte.

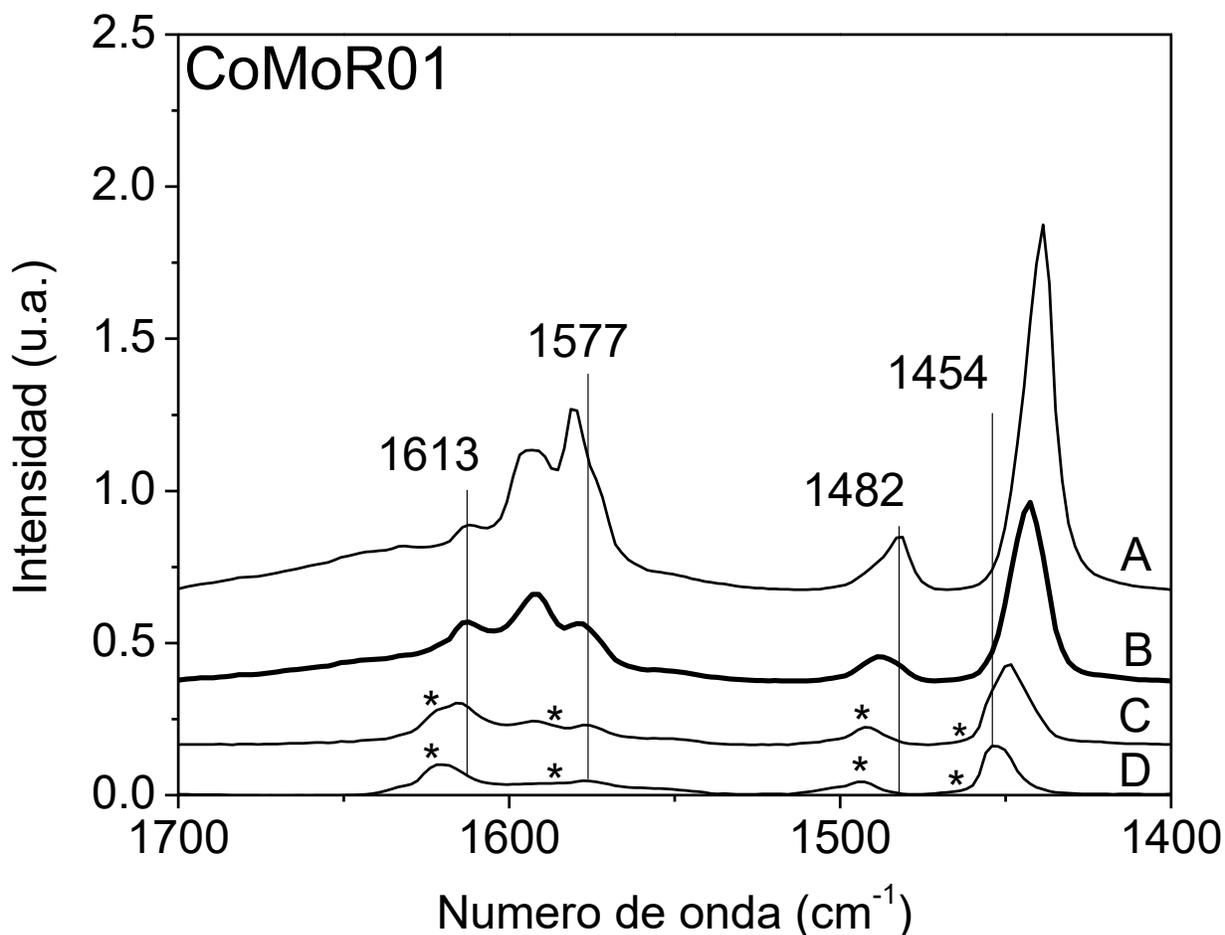


Figura 3.11 Piridina adsorbida en CoMoR01: A- con 10 Torr de piridina en celda, B- después de evacuar a Tamb por 5 minutos, C- después de evacuar a 150 °C por 15 minutos, D- después de evacuar a 320 °C por 15 minutos. Los asteriscos corresponden a la posición de los sitios ácidos tipo I de alúmina y las líneas marcan la posición de los sitios ácidos tipo II.

En la Fig. 3.11 no se observa la banda en 1609 cm⁻¹ reportada en la literatura, aunque en este catalizador ya hay una presencia importante de la fase CoMoS. Prueba de esto último es que el catalizador promovido (CoMoR01) es mucho más activo en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT que el catalizador sin promover (Mo/Al₂O₃).

En cuanto a la presencia de sitios ácidos de Brønsted en este catalizador, en la literatura se encuentra reportado un estudio de adsorción de piridina a temperatura ambiente en CoMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂ sulfurados-reducidos con relación ($\frac{Co}{Co+Mo} = 0.3$). En este

estudio se analizan los espectros obtenidos luego de evacuar a: 50, 100, 150 y 200 °C. Los autores reportan que en los espectros se observan dos bandas en 1640 y 1545 cm^{-1} asociadas a la presencia de sitios ácidos de Brønsted [5]. Sin embargo, sobre todo en el caso de CoMo/SiO₂, las bandas son en realidad pequeñas y se confunden con el ruido de la línea base.

En un estudio de adsorción de piridina a 150 °C en CoMo/Al₂O₃ sulfurado, donde se analiza el espectro luego de adsorber la piridina y drenar con He a 150 °C por 16 h, se reporta la presencia de la banda en 1540 cm^{-1} en el espectro [21].

Otras referencias en la literatura reportan que al realizar la adsorción a alta temperatura (400°C) en CoMo/Al₂O₃ sulfurado [22,53], se observa la banda en 1540 cm^{-1} proveniente de sitios ácidos de Brønsted. Esta banda no se observa cuando la adsorción se realiza a temperatura ambiente.

En resumen, en la literatura hay reportes que señalan la presencia de sitios ácidos de Brønsted en el catalizador CoMo sulfurado cuando la adsorción de piridina se realiza a temperatura ambiente [5] y a 400 °C [22]. También hay estudios en donde no se encuentran señales provenientes de este tipo de sitios al adsorber piridina a temperatura ambiente [22] y a 150 °C [21].

En los espectros de la Fig. 3.11 no es posible observar bandas en 1640 cm^{-1} ni en 1545 cm^{-1} .

A pesar de que este catalizador ya se encuentra promovido no es posible observar alguna diferencia en cuanto a la acidez al utilizar piridina como molécula prueba en las condiciones evaluadas en este trabajo.

No se observan diferencias en los espectros de la Fig. 3.11 respecto a los espectros de alúmina y los otros catalizadores de Mo y Co soportados (Figuras 3.7, 3.9 y 3.10). Las posiciones de las bandas coinciden y no aparecen señales nuevas, por lo que nuevamente las contribuciones parecen provenir de la alúmina.

3.3.5 Espectros de piridina adsorbida en CoMoR03

Se presentan en la Figura 3.12 los espectros del catalizador CoMoR03 sulfurado. Se observan señales provenientes del sitio ácido de Lewis tipo I de alúmina, sobre todo las señales de las vibraciones 8a y 19a, en los espectros después de evacuar a 150 °C y 320 °C (posiciones señaladas con asteriscos). También se observan las señales de los sitios ácidos de Lewis tipo II, las cuales son las predominantes en los espectros, sobre todo en el espectro tomado después de evacuar la piridina a temperatura ambiente (posiciones indicadas con líneas). Esto quiere decir que en los espectros del catalizador CoMoR03 se observan señales provenientes de la alúmina.

Se observan diferencias en los espectros del catalizador CoMoR03 sulfurado (Fig. 3.12) respecto a los espectros de alúmina y los otros catalizadores presentados previamente.

En este catalizador aparecen bandas nuevas en 1637, 1603 y 1545 cm^{-1} que no aparecían en los espectros de las figuras anteriores, las cuales modifican la forma del espectro. En la Fig. 3.13 se presentan nuevamente los espectros de CoMoR03 sulfurado, señalando las posiciones de las bandas nuevas que a continuación se describen.

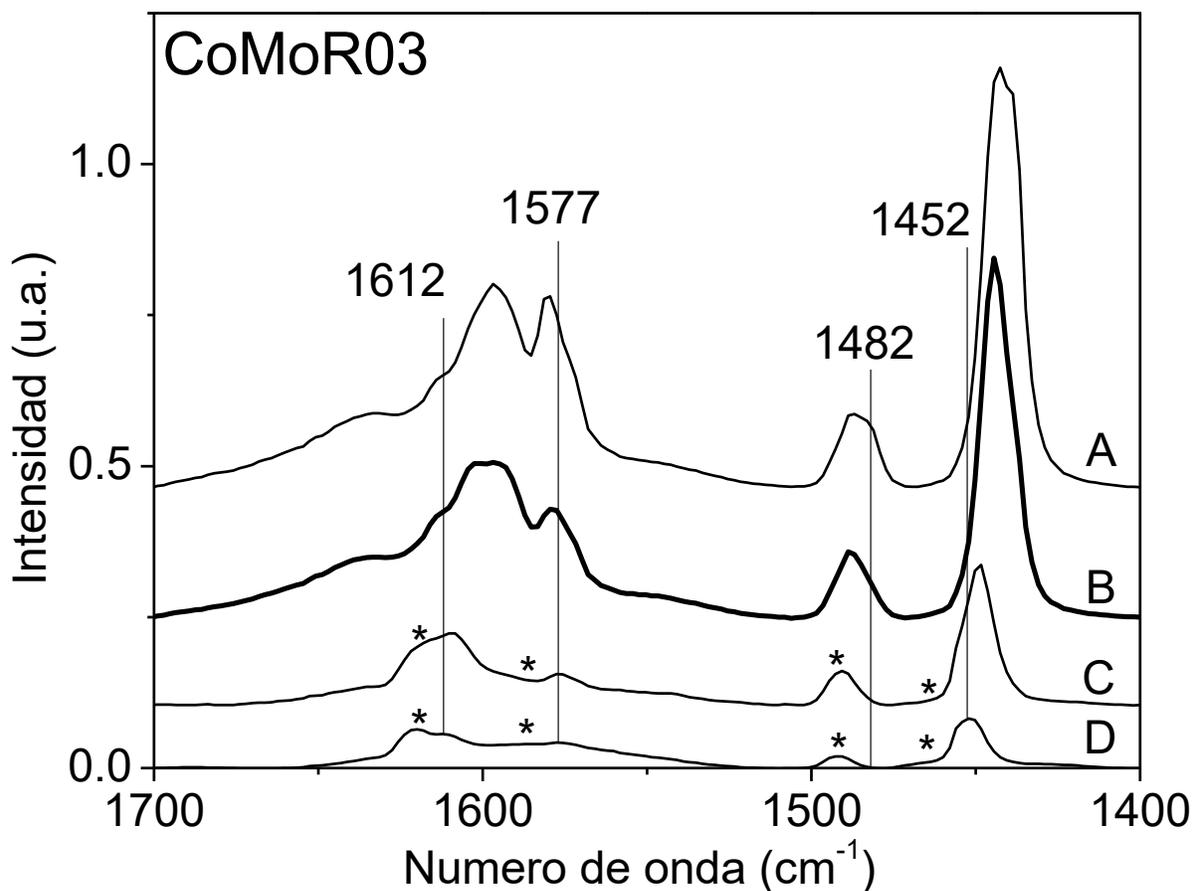


Figura 3.12 Piridina adsorbida en CoMoR03 sulfurado: A- con 10 Torr de piridina en celda, B- después de evacuar a T_{amb} por 5 minutos, C- después de evacuar a 150 °C por 15 minutos, D- después de evacuar a 320 °C por 15 minutos. Los asteriscos corresponden a la posición de los sitios ácidos tipo I de alúmina y las líneas marcan la posición de los sitios ácidos tipo II.

La banda en 1637 cm⁻¹ se observa en la Fig. 3.13 desde el espectro tomado con piridina dentro de la celda, es una banda bastante ancha a diferencia de las otras bandas observables en el espectro, las cuales son más angostas. Cuando se realiza la evacuación a temperatura ambiente la banda disminuye un poco su intensidad. Al evacuar a 150 °C y 320 °C esta banda disminuye tanto en intensidad, que ya casi no se observa en el espectro, aunque se observa que la línea espectral permanece elevada, indicando aún hay una contribución de esta banda.

La señal en 1603 cm^{-1} se observa como un hombro en el espectro tomado con piridina en la celda. Debido a su presencia la banda en 1612 cm^{-1} no se define tan bien como en los espectros de los catalizadores anteriores, quedando solamente como un hombro. En el espectro tomado después de evacuar la piridina a temperatura ambiente, se puede observar claramente el máximo de esta banda, debido a la desaparición de algunas contribuciones de piridina interaccionando con grupos OH a través de PH en 1592 cm^{-1} . Cuando se realiza la evacuación a 150 °C y a 320 °C , en el espectro hay una gran disminución de su intensidad.

La banda ancha y poco intensa cuyo máximo se encuentra $\sim 1545\text{ cm}^{-1}$ también se observa desde el primer espectro con piridina dentro de la celda y disminuye conforme aumenta la temperatura de evacuación. Parece que esta banda no se traslapa con ninguna otra señal del espectro.

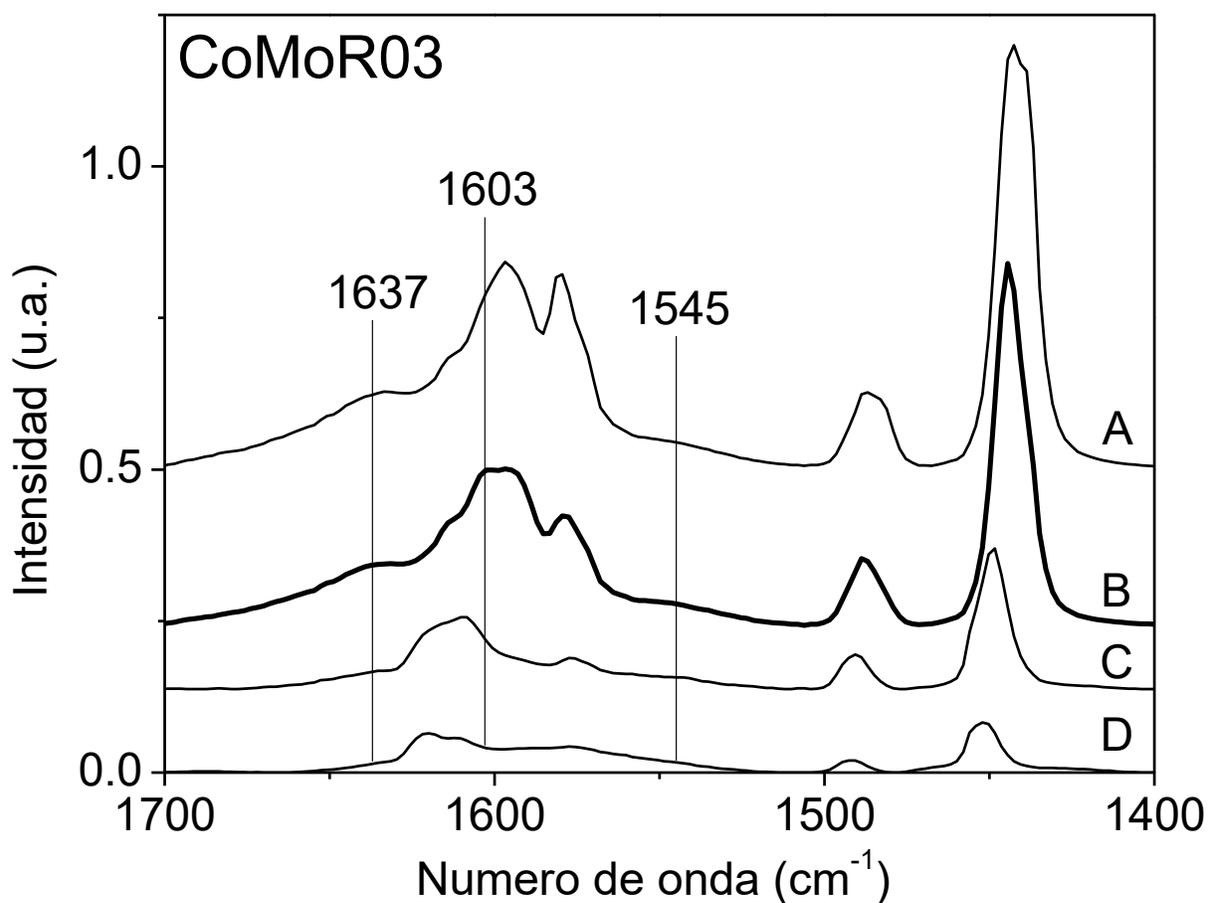


Figura 3.13 Piridina adsorbida en CoMoR03 sulfurado: A- con 10 Torr de piridina en celda, B- después de evacuar a T_{amb} por 5 minutos, C- después de evacuar a 150 °C por 15

minutos, D- después de evacuar a 320 °C por 15 minutos. Se indica la posición de las bandas nuevas que aparecen en este catalizador.

No se observa la banda en 1609 cm^{-1} proveniente de sitios ácidos de Lewis de la fase CoMoS [5,32,33]. La banda en 1603 cm^{-1} podría ser la banda reportada en la literatura de sitios ácidos de Lewis de Co, las cuales aparecen en 1601 y 1606 cm^{-1} . Sin embargo, en los espectros de piridina adsorbida en el catalizador Co/Al₂O₃ que se describieron anteriormente la banda no se observa.

Las bandas en 1637 y 1545 cm^{-1} concuerdan con las observadas en la literatura provenientes de piridina protonada [5,22].

Las tres bandas señaladas en la Fig. 3.13 aparecen al mismo tiempo, por lo que probablemente provienen del mismo sitio de adsorción de la fase soportada.

3.3.6 Espectros de piridina adsorbida en CoMoR03 calcinado

En la Figura 3.14 se presentan los espectros del catalizador CoMoR03 calcinado. Se observan en los espectros tomados luego de evacuar a 150 °C y 320 °C las bandas provenientes de las vibraciones, principalmente 8a y 19a, de piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis tipo I de alúmina (posiciones señaladas con asteriscos). También se observan las bandas asociadas a sitios ácidos de Lewis tipo II, las cuales son las bandas predominantes en los espectros, sobre todo en el espectro tomado luego de evacuar a temperatura ambiente. Esto quiere decir que es posible observar señales provenientes de alúmina. Estos espectros son similares a los del catalizador sulfurado.

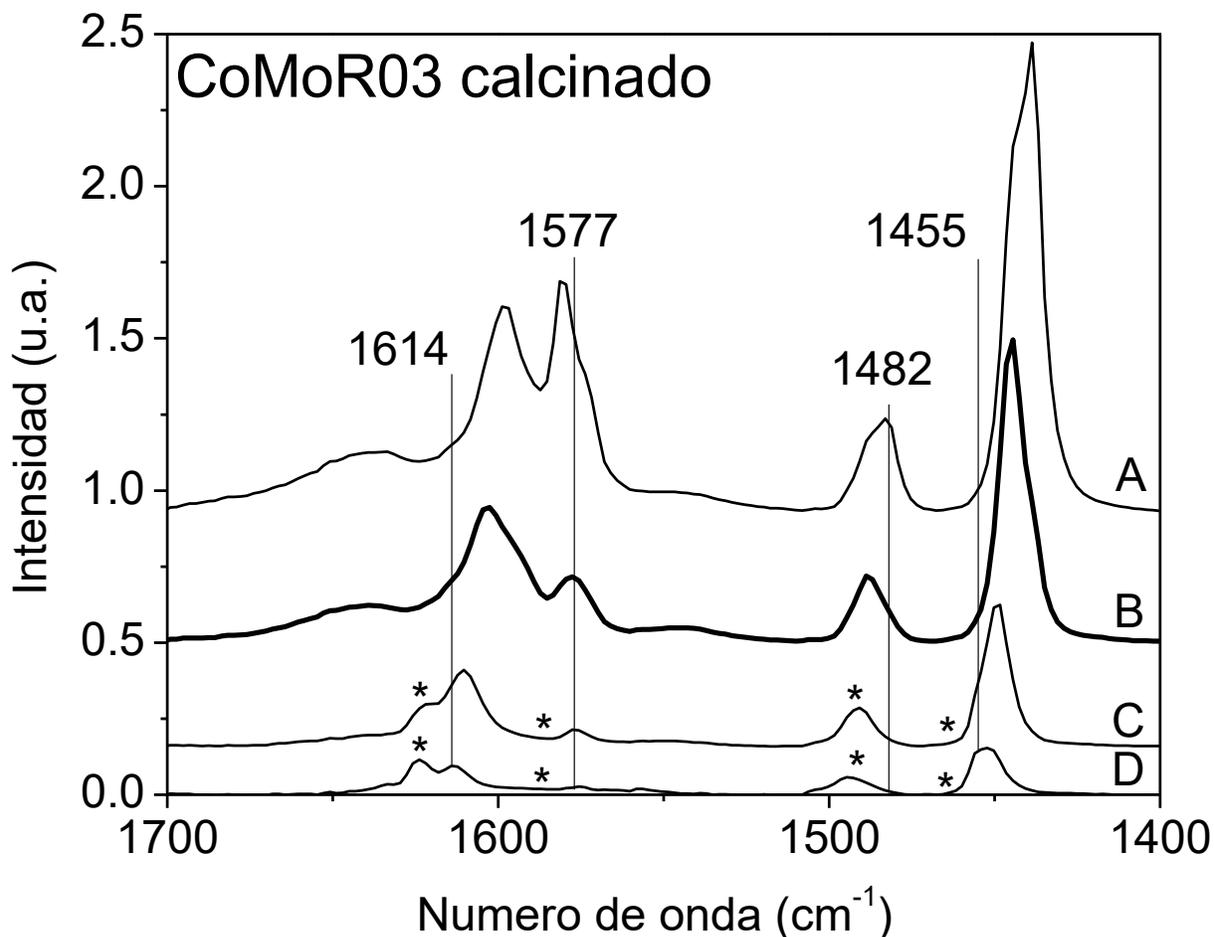


Figura 3.14 Piridina adsorbida en CoMoR03 calcinado: A- con 10 Torr de piridina en celda, B- después de evacuar a T_{amb} por 5 minutos, C- después de evacuar a 150 °C por 15 minutos, D- después de evacuar a 320 °C por 15 minutos. Los asteriscos corresponden a la posición de los sitios ácidos tipo I de alúmina y las líneas marcan la posición de los sitios ácidos tipo II.

En la Fig. 3.15 se muestran nuevamente los espectros de CoMoR03 calcinado, señalando exclusivamente las posiciones de las nuevas bandas que aparecen en el espectro. Es importante señalar que las posiciones de las bandas coinciden con las posiciones de las bandas del catalizador sulfurado. En el espectro tomado con piridina dentro de la celda se observa el máximo de una banda en 1637 cm^{-1} . Esta banda es bastante ancha y es más intensa que en los catalizadores sulfurados. Luego de evacuar a temperatura ambiente la banda reduce su intensidad, pero aún es claramente observable. Al realizar las evacuaciones a 150 °C y 320 °C esta banda disminuye mucho

en intensidad y ya casi no es observable, aunque la línea espectral se mantiene elevada indicando una contribución.

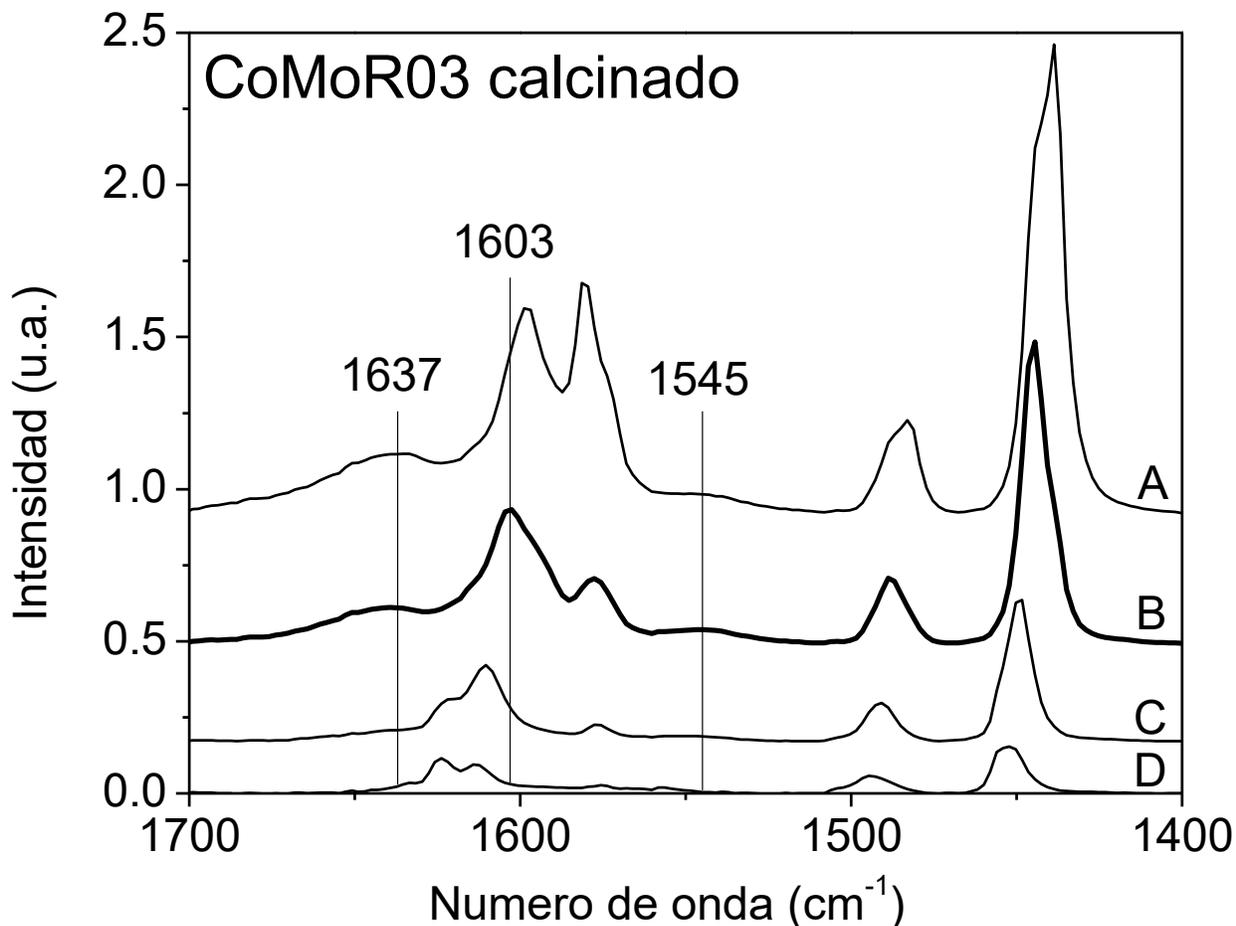


Figura 3.15 Piridina adsorbida en CoMoR03 calcinado: A- con 10 Torr de piridina en celda, B- después de evacuar a Tamb por 5 minutos, C- después de evacuar a 150 °C por 15 minutos, D- después de evacuar a 320 °C por 15 minutos. Se señalan las posiciones de las bandas que no aparecían en los otros catalizadores.

En el espectro tomado con piridina en la celda se observa un hombro en 1603 cm⁻¹. Adicionalmente la banda en 1614 cm⁻¹ proveniente de los sitios ácidos de Lewis tipo II en alúmina no se alcanza a definir más que como un hombro muy tenue, debido a la presencia de la banda en 1603 cm⁻¹. Al evacuar a temperatura ambiente se define el máximo de esta banda, debido a la disminución de la contribución de piridina interaccionando por PH con los grupos OH en 1592 cm⁻¹. En los espectros tomados luego

de evacuar a 150 °C y 320 °C, se observa una gran disminución en la intensidad de esta banda.

La señal en 1545 cm⁻¹ es una banda bastante ancha y poco intensa. Se observa desde el espectro tomado con piridina dentro de la celda y disminuye conforme aumenta la temperatura de evacuación.

En un estudio de adsorción de piridina a temperatura ambiente en CoMo/Al₂O₃ calcinado, se analizan los espectros obtenidos después de evacuar a 150 °C y 250 °C [21,54]. Se observa la presencia de una banda pequeña y ancha en 1540 cm⁻¹ en el espectro tomado luego de evacuar a 150 °C. Luego de evacuar a 250 °C la banda ya no es observable en el espectro.

La banda observada en ~1545 cm⁻¹ en la Fig. 3.15 podría ser la banda de sitios ácidos de Brønsted que se está reportada en la literatura ~1540 cm⁻¹.

En la siguiente sección se compararán los espectros obtenidos luego de evacuar la piridina a temperatura ambiente de los diferentes catalizadores tratando de asignar las bandas nuevas que aparecen en el espectro CoMoR03.

3.4 Comparación entre catalizadores

En esta sección se comparan los espectros tomados después de evacuar la piridina a temperatura ambiente de los diferentes catalizadores. Se trata de asignar las bandas nuevas que aparecen en 1637, 1603 y 1545 cm⁻¹ en el catalizador CoMoR03.

En los espectros tomados en esta condición hay una gran disminución en la intensidad de las bandas de piridina enlazada por puentes de hidrógeno en 1592 cm⁻¹ y 1439 cm⁻¹ respecto a los espectros tomados con gas en la celda. En estos espectros ya no se observa la señal de piridina fisisorbida y predominan las señales provenientes de los sitios ácidos de Lewis tipo II de alúmina, los que aparentemente se encuentran en una mayor proporción.

3.4.1 Bandas provenientes de sitios Brønsted

Debido a que las 3 señales mencionadas, provenientes aparentemente de sitios ácidos de la fase soportada, aparecen simultáneamente en el catalizador CoMoR03 sulfurado es posible pensar que provienen de un mismo tipo de sitio de adsorción. Una posible asignación para este sitio de adsorción es un sitio ácido de Brønsted.

Es importante recordar que son 4 las bandas esperadas de piridina enlazadas al sitio ácido de Brønsted, debido a que son 4 los modos de vibración en la región analizada. Las bandas observadas en 1637, 1603, 1545 y 1488 cm^{-1} pueden ser asignadas a las vibraciones 8a, 8b, 19b y 19a de la piridina protonada respectivamente [5,23,39,41,49,50].

En la literatura se encuentra reportada una banda intensa y ligeramente ancha en $\sim 1635 \text{ cm}^{-1}$ que se asigna a la vibración 8a de la piridina adsorbida en sitios Brønsted [5,23,39,41,49,50].

Se encuentra poca información en la literatura concerniente a la banda proveniente de la vibración 8b de piridina protonada. Lo que casi siempre se reporta es la posición esperada de la banda que es entre 1610-1620 cm^{-1} [23,49,50]. Sin embargo, hay un espectro de piridina protonada reportado en donde sí se observa una banda intensa y ligeramente ancha en $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ [41].

La banda de piridina protonada proveniente de la vibración 19b se encuentra reportada en la literatura entre 1540-1545 cm^{-1} . La banda observada es intensa y ancha, de hecho es la más ancha de todas las bandas de piridina protonada [5,23,39,41,49,50].

La banda $\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$ se asigna a la vibración 19a de la piridina protonada y a la vibración 19a de la piridina coordinada en sitios Lewis es una banda intensa y estrecha [41,49,50].

En la Figura 3.16 se presentan los espectros de alúmina, Mo/Al₂O₃, CoMoR01 y CoMoR03 sulfurados tomados después de evacuar la piridina a temperatura ambiente.

La dirección de las flechas señala la evolución de los sitios ácidos de Brønsted en el catalizador desde el espectro donde no se observa acidez de Brønsted (alúmina) hasta donde la acidez de Brønsted se ve claramente en el espectro (CoMoR03). Hay que resaltar que la banda en 1488 cm^{-1} se observa más intensa (en proporción al resto del espectro) conforme aumenta la carga de Co en los catalizadores y considerando que los

sitios ácidos de Lewis observables en el espectro presumiblemente provienen solo de Al^{3+} el aumento de intensidad implicaría un aumento en la acidez de Brønsted.

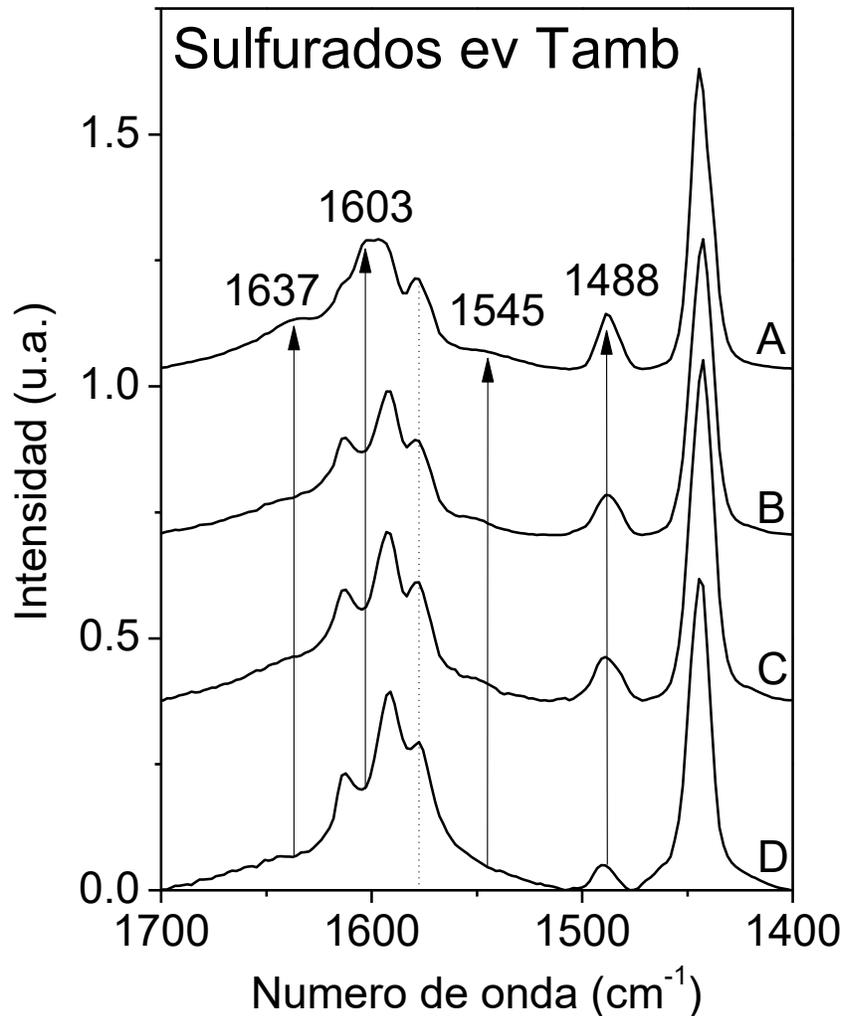


Figura 3.16 Espectros tomados después de evacuar a temperatura ambiente en: A- CoMoR03, B- CoMoR01, C- Mo/Al₂O₃ y D- alúmina. Se señalan las posiciones de los sitios ácidos de Brønsted con flechas. La línea punteada marca la posición 1577 cm⁻¹ de la vibración 8b de piridina adsorbida en un sitio ácido de Lewis tipo II de alúmina.

A continuación, en la Tabla 3.2, se presenta un cálculo de relación de intensidades entre una banda en 1577 cm⁻¹ de sitios ácidos de Lewis tipo II de alúmina que se toma como referencia y las bandas provenientes de sitios ácidos de Brønsted.

Se eligió esta banda de referencia porque las otras bandas de sitios Lewis observables en el espectro se encuentran interferidas con otras señales. Debido a que esta banda no traslapa significativamente con otras se observa siempre en la misma posición, sin desplazamientos.

Los espectros utilizados para el cálculo son los que se presentaron en la Figura 3.16. El cálculo se realizó dividiendo el valor de la intensidad de la banda de referencia en 1577 cm^{-1} entre el valor de la intensidad de cada una de las 4 bandas provenientes de sitios ácidos de Brønsted.

Relación de intensidades				
Catalizador	8a (1637 cm^{-1}) Intensidad de la banda Lewis/Intensidad de la banda Brønsted)	8b (1603 cm^{-1}) Intensidad de la banda Lewis/Intensidad de la banda Brønsted)	19b (1545 cm^{-1}) Intensidad de la banda Lewis/Intensidad de la banda Brønsted)	19a (1488 cm^{-1}) Intensidad de la banda Lewis/Intensidad de la banda (Lewis+Brønsted)
Al_2O_3	4.5	1.4	6.4	6.0
Mo/ Al_2O_3	2.7	1.3	7.1	2.7
CoMoR01	2.6	1.1	8.8	2.4
CoMoR03	1.8	0.7	5.2	1.6

Tabla 3.2 Relación de intensidades de los catalizadores sulfurados. La banda Lewis de referencia está en 1577 cm^{-1} .

Se observa una tendencia de disminución en la relación de intensidades calculada para las bandas provenientes de la vibración 8a (1637 cm^{-1}), 8b (1603 cm^{-1}) y 19a (1488 cm^{-1}) que va desde alúmina hasta CoMoR03. Esto se puede traducir como una disminución proporcional de los sitios ácidos de Lewis respecto a los sitios ácidos de Brønsted, o, dicho de otra forma, un aumento de sitios ácidos de Brønsted. En el caso de la banda 19b (1545 cm^{-1}) no se observa una tendencia de aumento o disminución.

La evolución de los sitios Brønsted en la serie de catalizadores presentada señala que este tipo de acidez empieza a desarrollarse desde el catalizador Mo/Al₂O₃ donde las bandas mencionadas aún no se observan en el espectro y tiene un incremento gradual hasta llegar al catalizador CoMoR03, en donde los sitios ácidos de Brønsted están claramente presentes en el espectro como bandas nuevas.

En la Figura 3.17 se presentan las regiones asignadas por Morterra [44] para la aparición de las 4 bandas provenientes de las vibraciones (8a, 8b, 19a y 19b) de piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis o en sitios ácidos de Brønsted en la región de 1700-1400 cm⁻¹. Se marcan en la figura algunas posiciones reportadas en la literatura de las bandas que se observan en el espectro de piridina en fase gas [37–40]. Se señalan las posiciones de las bandas de sitios ácidos de Brønsted que aparecen en el catalizador CoMoR03 con puntos verdes.

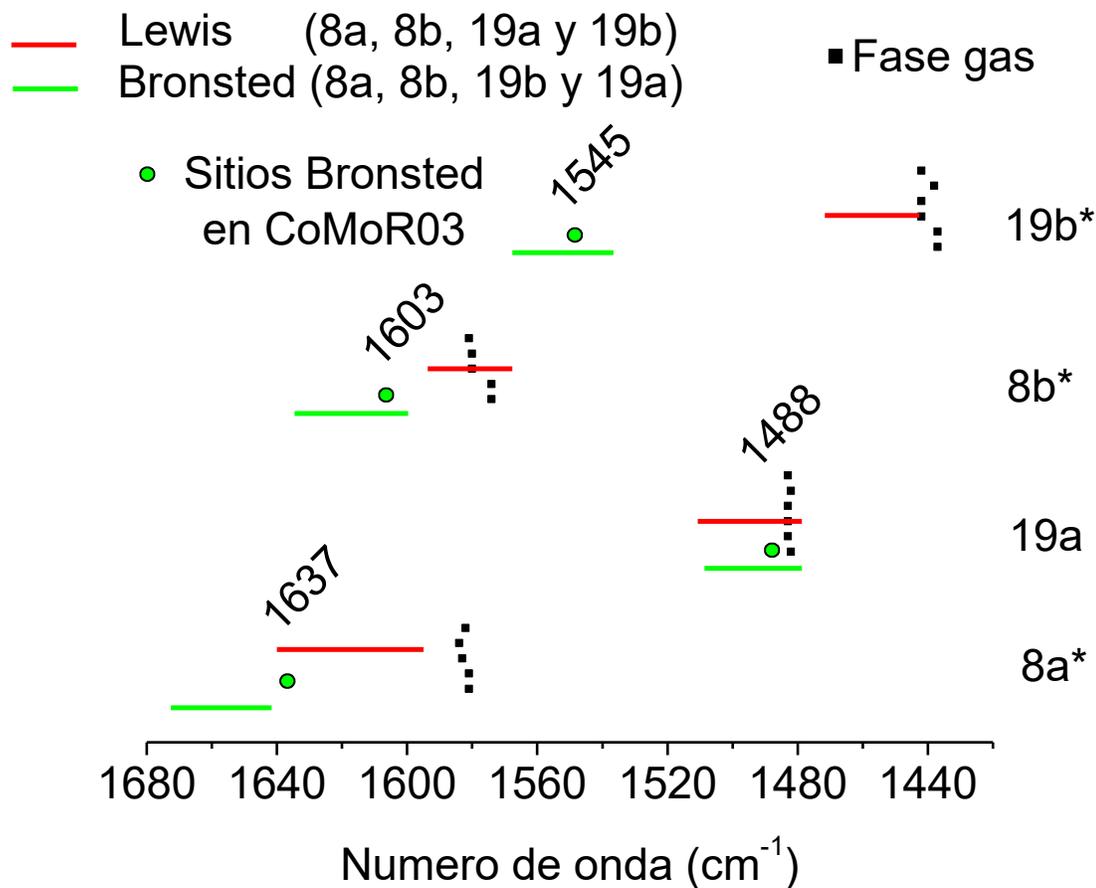


Figura 3.17 Regiones de aparición de las bandas piridina provenientes de las vibraciones (8a, 8b, 19a y 19b) adsorbida en sitios Lewis y sitios Brønsted, adaptado de [44]. Intensidad fuerte en la fase gas (*). Los cuadros negros representan las posiciones de las bandas de piridina en fase gas reportadas en la literatura [37–40]. Se marcan las posiciones de los sitios ácidos de Brønsted del catalizador CoMoR03 con círculos verdes.

En la Figura 3.17 se puede observar claramente que las posiciones aquí asignadas a sitios a sitios ácidos de Brønsted con puntos verdes corresponden claramente con las regiones asignadas por Morterra [44] para la aparición de estas bandas.

Comparando las bandas del catalizador CoMoR03 (Fig.3.10) con las reportadas en la literatura de sitios ácidos de Brønsted [5,23,39,41,49,50] se puede observar que:

La banda en 1637 cm^{-1} es un poco más ancha de lo que se reporta en la literatura, pero su posición claramente aparece dentro de la región de la vibración 8a de piridina.

Es complicado realizar una buena comparación de la banda observada en 1603 cm^{-1} en la Fig. 3.16 ya que no se define por completo y además no se encuentra tan reportada en la literatura. Sin embargo, es posible mencionar que la señal en 1603 cm^{-1} es intensa como la reportada en 1610 cm^{-1} en la literatura ya que de otra forma no se vería tan claramente en el espectro. La banda en 1603 cm^{-1} aparece dentro de la región del modo 8b de la piridina adsorbida en sitios Brønsted (Fig. 3.17). Su aparición concuerda con la aparición de otras bandas provenientes de sitios ácidos de Brønsted.

La banda en 1545 cm^{-1} es menos intensa, pero igual de ancha que las bandas que regularmente se reportan en la literatura. El máximo de esta banda cae dentro de la región del modo de vibración 19b de piridina protonada (Fig. 3.17).

Por último, la banda en 1488 cm^{-1} , es muy similar a la banda observada en la literatura ya que es una banda que se vuelve más intensa (respecto al resto del espectro) cuando aumentan las otras bandas de sitios ácidos de Brønsted. Esta banda también cae dentro de la región de sitios ácidos de Brønsted mostrada en la Fig. 3.17.

En espectros de piridina protonada reportados en la literatura se han observado bandas adicionales a las bandas analizadas en este trabajo, las cuales aparecen en 1540 , 1327 , 1295 y 1250 cm^{-1} . De estas 4 bandas las últimas tres no son observables en los espectros obtenidos este trabajo.

Estas bandas normalmente no se analizan o discuten en la literatura, por lo que hay poca información de la intensidad o forma que tienen.

De acuerdo con lo antes mencionado la presencia de sitios ácidos de Brønsted en el catalizador resulta probable debido a la aparición de las bandas en 1637 , 1603 y 1545 cm^{-1} y al aumento en la intensidad de la banda en 1488 cm^{-1} respecto a la intensidad del resto del espectro.

3.4.2 Bandas provenientes de sitios ácidos de Lewis

Existe además la posibilidad de que las nuevas señales en 1637 y 1603 cm^{-1} que aparecen en el espectro del catalizador CoMoR03 puedan ser asignadas a sitios ácidos de Lewis de la fase soportada.

Se ha reportado en experimentos realizados con diferentes complejos de Co, el cual funciona como sitio ácido de Lewis, la presencia de bandas en 1633-1647 y 1604-1599 cm^{-1} provenientes de los modos de vibración (1+6b o 6a+12) y 8a respectivamente [55]. Otros estudios de adsorción de piridina sobre catalizadores CoMo sulfurados-reducidos soportados en alúmina o sílice reportan la presencia de una banda en 1609 cm^{-1} la cual se asigna a sitios ácidos de Lewis de la fase CoMoS [5,32,33].

En un estudio de adsorción de piridina realizado sobre aluminato de cobalto (CoAl_2O_4) se observa una banda intensa y estrecha en 1608 cm^{-1} . Esta banda resiste la evacuación a 250 °C, ya que no se desplaza ni disminuye su intensidad.

En la literatura no se encuentra más información que haga referencia a la asignación de sitios ácidos de Lewis ~1637 cm^{-1} .

En la Figura 3.18 se muestran las regiones donde aparecen las señales provenientes de piridina coordinada o protonada [42] y ahí se señalan las posiciones de las bandas en 1637 y 1603 cm^{-1} que aparecen en el catalizador CoMoR03 como sitios ácidos de Lewis. Se puede observar que la banda en 1637 cm^{-1} aparece en la región 8a de la piridina coordinada (según el esquema). Por otro lado, la banda en 1603 cm^{-1} se observa más desplazada respecto a la región donde se esperan las señales de la vibración 8b de la piridina coordinada. Además, estas bandas no se desplazan tanto respecto al gas.

Debido a la cercanía que tiene la banda en 1603 cm^{-1} con la banda reportada en 1609 cm^{-1} podría ser posible que proviniera del sitio ácido de Lewis de la fase CoMoS.

La banda en 1603 cm^{-1} también podría ser asignada a un sitio Lewis de cobalto como esta reportado en la literatura entre 1608-1599 cm^{-1} [45,55] en este caso la cercanía es mayor.

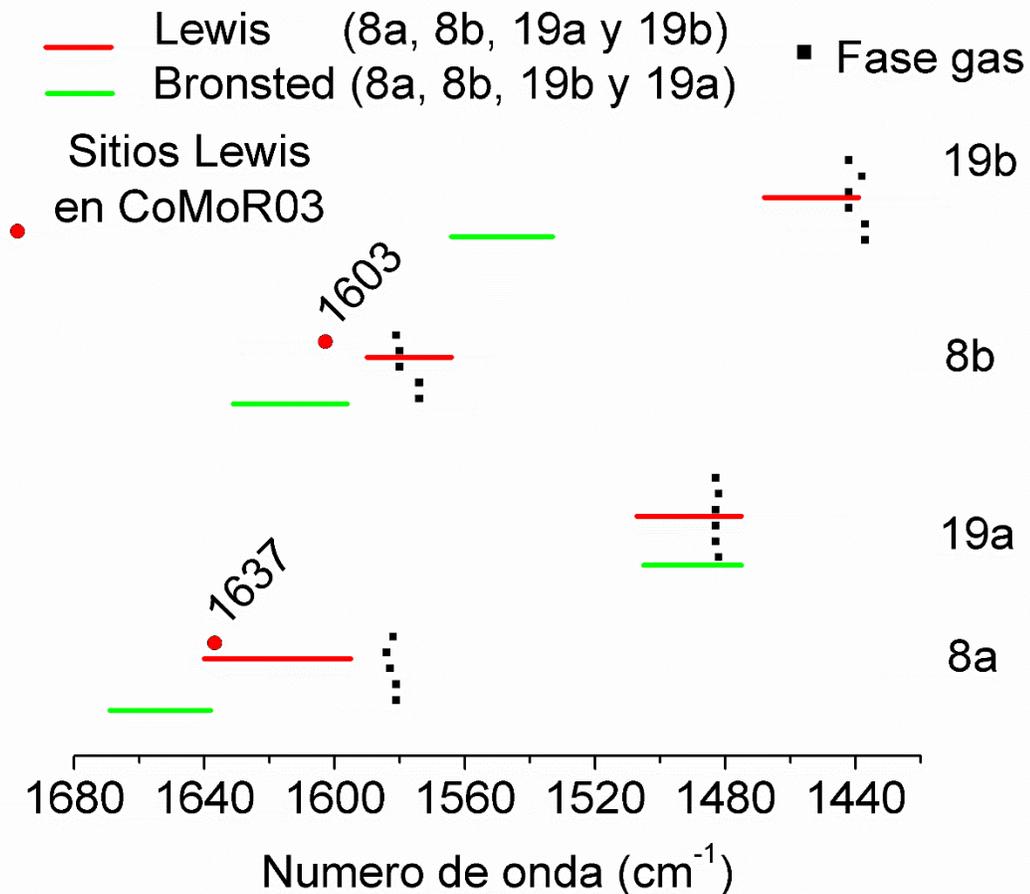


Figura 3.18 Regiones de aparición de las bandas piridina provenientes de las vibraciones (8a, 8b, 19a y 19b) adsorbida en sitios Lewis y sitios Brønsted, adaptado de [44]. Los cuadros negros representan las posiciones de las bandas de piridina en fase gas reportadas en la literatura [37–40]. Intensidad fuerte en la fase gas (*). Los círculos rojos marcan las posiciones de los sitios ácidos de Lewis del catalizador CoMoR03.

La asignación de estas bandas a sitios ácidos de Lewis parece no funcionar debido a que la banda en 1637 cm⁻¹ está demasiado desplazada y en la literatura se encuentra reportado que la banda más desplazada de la vibración 8a se observa en 1627 cm⁻¹ con fluoruro de aluminio (AlF₃) [45]. Por lo que la banda en 1637 cm⁻¹ no podría ser asignada a un sitio ácido de Lewis. Respecto a la banda en 1603 cm⁻¹ si es posible que provenga de un sitio ácido de Lewis de cobalto, ya que concuerda con la posición reportada en la literatura para sitios ácidos de Lewis de cobalto [45,55] y con la región donde se espera aparezca esa banda de acuerdo con la Fig. 3.18.

Las otras dos bandas esperadas (provenientes de las vibraciones 19a y 19b) de piridina coordinada no se observan en el espectro por lo que podrían no aparecer o estar encimadas con otras señales por lo cual no se localizan.

Todo lo anterior respecto a la posible acidez de Lewis hace más probable la asignación de las bandas a sitios ácidos de Brønsted.

3.4.3 Bandas provenientes de sitios Lewis y de sitios Brønsted

La última opción que se consideró para tratar de asignar estas señales de sitios ácidos que aparecen en el catalizador CoMoR03 en 1637, 1603 y 1545 cm^{-1} es que las señales provinieran de sitios ácidos de Lewis y sitios ácidos de Brønsted.

Como se mencionó las bandas en 1637 y 1545 cm^{-1} son características de piridina protonada, además de lo que ya se mencionó que la banda en 1637 cm^{-1} no puede ser acidez de Lewis. Esto hace más probable la asignación de estas bandas a un sitio ácido del tipo Brønsted.

La banda restante por asignar sería la que aparece en 1603 cm^{-1} . Esta banda podría corresponder entonces a piridina adsorbida en un sitio ácido de Lewis, el cual posiblemente proveniente de cobalto (Co^{2+}) [45].

A continuación en la Figura 3.19 se muestran las regiones donde se observan las señales provenientes de piridina coordinada o protonada [42]. Están señaladas las posiciones de sitios ácidos de Brønsted con puntos verdes y el sitio ácido de Lewis se señala con un punto rojos.

Se puede observar que todas las bandas señaladas aparecen dentro de las regiones esperadas. La banda en 1637 cm^{-1} se observa en la región de la vibración 8^a de la piridina protonada. La banda en 1603 cm^{-1} se observa dentro de la región de la vibración 8a de la piridina coordinada. Y la banda en 1545 cm^{-1} se observa en la región 19b de la piridina protonada.

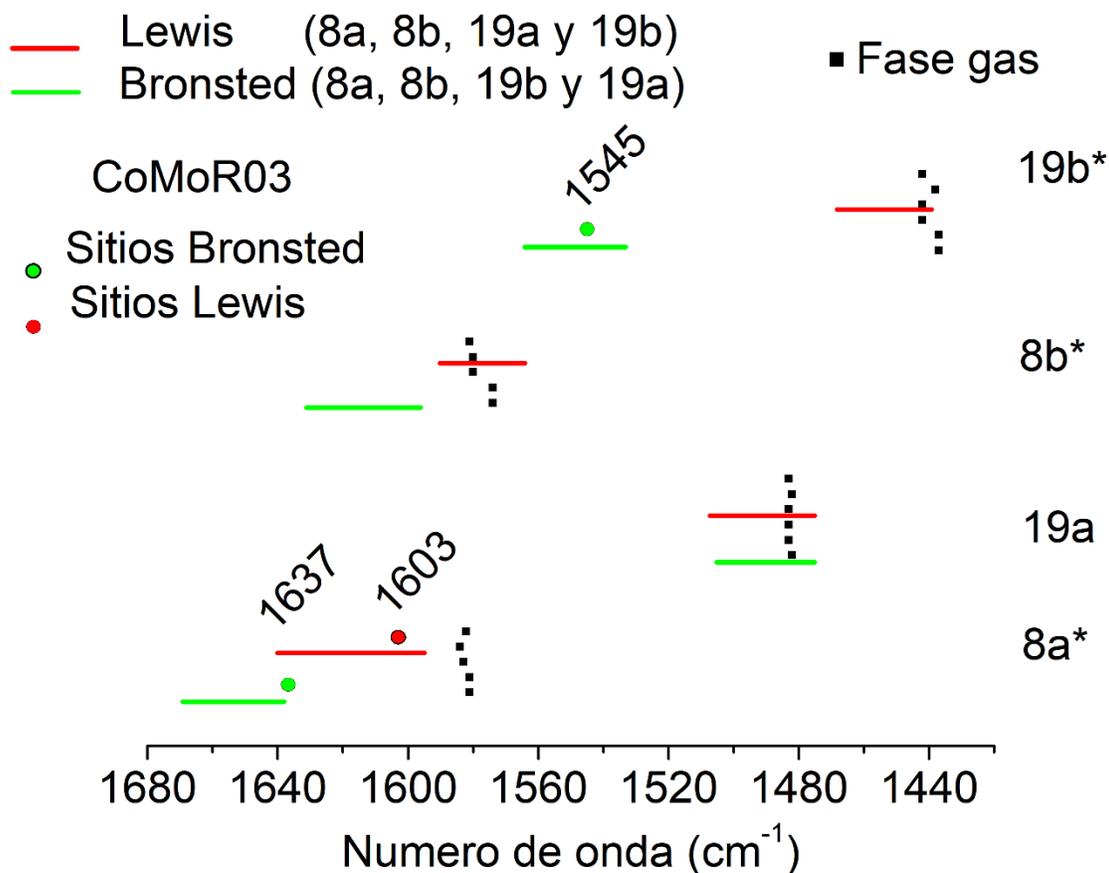


Figura 3.19 Regiones de aparición de las bandas piridina provenientes de las vibraciones (8a, 8b, 19a y 19b) adsorbida en sitios Lewis y sitios Brønsted, adaptado de [44]. Los cuadros negros representan las posiciones de las bandas de piridina en fase gas reportadas en la literatura [37–40]. Intensidad fuerte en la fase gas (*). Los círculos rojos marcan las posiciones de los sitios ácidos de Lewis del catalizador CoMoR03 y los verdes las posiciones de los sitios ácidos de Brønsted.

En resumen, los espectros IR de piridina adsorbida son complejos y hay que ser cuidadoso al asignar las bandas observadas a sitios ácidos de Lewis o sitios ácidos de Brønsted.

3.4.4 Procedencia de las señales observadas en el catalizador CoMoR03

La siguiente comparación mostrada en la Figura 3.20 es entre los espectros de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y CoMoR03 sulfurados. Se observan las bandas provenientes de los sitios ácidos del soporte en los casos de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y en el caso del espectro de CoMoR03 se observan además las nuevas bandas provenientes de la fase soportada, las cuales se señalan en el espectro. Los espectros de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentan una gran similitud en su forma y su intensidad. La diferencia más notable entre los 3 espectros es la banda en 1603 cm^{-1} que se observa en el espectro del catalizador CoMoR03 , pero no en los otros dos espectros.

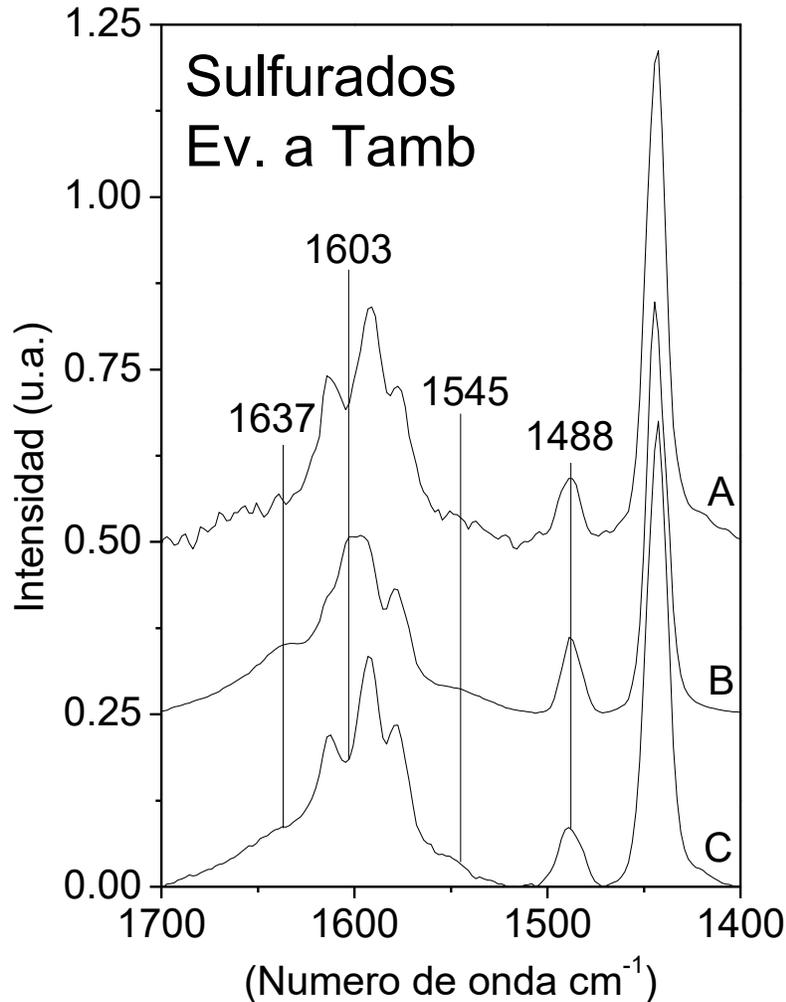


Figura 3.20 Espectros tomados después de evacuar a temperatura ambiente de: A- $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, B- CoMoR03 , C- $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Esta banda en 1603 cm^{-1} no aparece en los espectros de los catalizadores sulfurados de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por lo que no se puede asignar a la fase sulfurada.

Como conclusión no se observan bandas en los catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que correspondan con las bandas nuevas encontradas en el catalizador CoMoR03 , por lo que parece no haber sitios ácidos Lewis provenientes de los CUS de Co ni de Mo .

No parece haber un cambio en los espectros de la Fig. 3.20 que indique tampoco que las bandas de sitios ácidos de Brønsted observadas en el catalizador CoMoR03 provengan de alguno de los otros dos catalizadores.

La comparación no parece dar información adicional sobre la procedencia de los sitios ácidos en el catalizador.

En la Figura 3.21 se presentan los espectros tomados luego de evacuar la piridina a temperatura ambiente para el catalizador CoMoR03 sulfurado y calcinado.

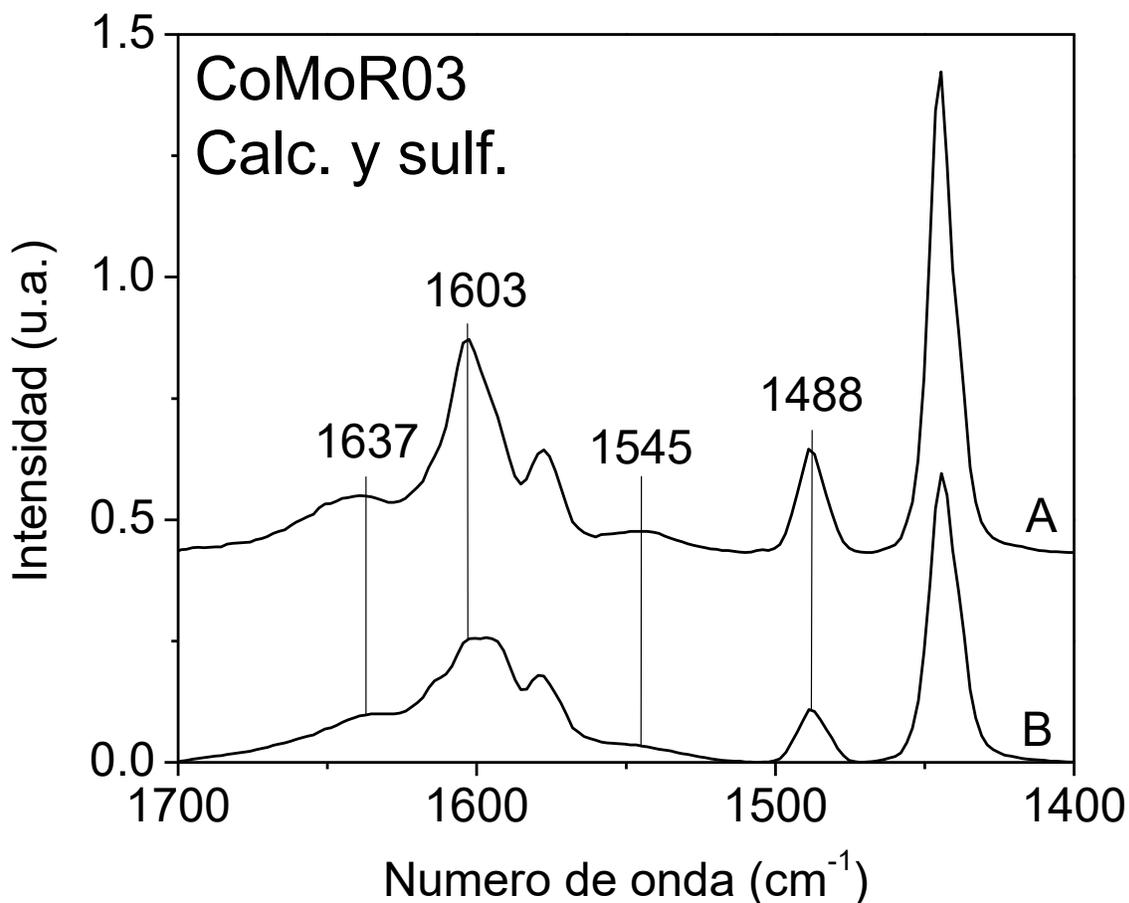


Figura 3.21 Espectros tomados luego de evacuar la piridina a temperatura ambiente de CoMoR03 : A- calcinado, B- sulfurado.

En un estudio de adsorción de piridina a 150 °C sobre catalizadores NiMo/Al₂O₃, donde la piridina en fase gas es retirada haciendo pasar un flujo de He a la misma temperatura, se observó que las posiciones de las bandas corresponden entre el catalizador calcinado, sulfurado y reducido. En cuando a la intensidad, decrece en el orden calcinado>reducido>sulfurado [49].

Esto corresponde con los resultados obtenidos para el catalizador CoMoR03 presentados en la Figura 3.21. ya que las bandas observadas en el catalizador sulfurado corresponden con las bandas observadas en el catalizador calcinado, aunque en el calcinado son más intensas. Cómo se observó en la Fig. 3.20 estas bandas no parecen provenir de cobalto o molibdeno sulfurados ya que no se observan en los catalizadores sulfurados. Pero ya que éstas bandas aparecen en el CoMoR03 calcinado y son más intensas es posible pensar que éstas bandas provienen de una fase oxidada, que en el caso del catalizador sulfurado es un remanente que no fue posible sulfurar.

4 Conclusiones

- Los catalizadores sulfurados de Mo promovido con cantidades crecientes de Co tienen una acidez de Brønsted significativa para llevar a cabo la reacción de craqueo, fundamentalmente de los productos parcialmente hidrogenados.
- La variación de la presión de vacío durante el tratamiento a T_{amb} ($10^{-3} - 4 \times 10^{-5}$ Torr), del tiempo de tratamiento (5 min – 1 h), la ausencia de tratamiento previo a la adsorción, del cambio de gas de sulfuración (H_2S/H_2 vs H_2S/N_2), del espesor de la pastilla ($6.8 - 9.4$ mg/cm²), del tiempo de contacto de la piridina gaseosa con la muestra (1 min – 1 h), de la temperatura de adsorción ($T_{amb} - 150$ °C), no favorecen la aparición o desarrollo de bandas de piridina adsorbida que puedan ser asociadas claramente a sitios ácidos de Brønsted en el catalizador CoMoR03.
- Las mejores condiciones para analizar la evolución de sitios ácidos de Brønsted en estos catalizadores son: tratamiento a 450 °C, 4×10^{-5} Torr, 2 h.
- Los espectros de piridina adsorbida en los catalizadores sulfurados Co/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ y CoMoR01 están dominados por señales de sitios ácidos de Lewis de alúmina.
- Las señales observables en 1637, 1603, 1545 y 1488 cm⁻¹ se desarrollan en los espectros de piridina adsorbida en los catalizadores sulfurados a medida que se incrementa el contenido de Co. Estas señales provienen de la interacción de piridina con la fase soportada y pueden indicar que la acidez de Brønsted se desarrolla en la serie.
- La comparación de los espectros de piridina adsorbida en el catalizador CoMoR03 calcinado y sulfurado indica que las bandas en 1637, 1603, 1545 y 1488 cm⁻¹ son más intensas en el catalizador calcinado. Es probable entonces que la acidez presente en los catalizadores sulfurados provenga de la presencia de especies de Mo oxidado resistentes a la sulfuración.
- La banda de piridina observada en 1603 cm⁻¹ se puede deber también a la interacción coordinativa con especies de Co²⁺.

5 Referencias

- [1] SENER, Consumo Final Energético Total Por Combustible, Secr. Energía (SENER), Sist. Inf. Energética. (2015). <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=IE7C01> (consultado el 1 de agosto de 2018).
- [2] Balance nacional de petrolíferos, 2004-2016, Secr. Energía (SENER), Sist. Inf. Energética. (2016).
- [3] C. Song, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catal. Today*. 86 (2003) 211–263.
- [4] A.S. A., Los crudos mexicanos, sus características, Inst. Nac. Electr. y Energías Limpias. (1998). <https://www.ineel.mx/publica/bolmj98/secmj98.htm> (consultado el 1 de agosto de 2018).
- [5] T. Mochizuki, H. Itou, M. Toba, Effects of acidic properties on the catalytic performance of CoMo sulfide catalysts in selective hydrodesulfurization of gasoline fractions, *Energy & Fuels*. 15 (2008) 1456–1462.
- [6] Topsøe, Henrik, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Catalysis-Science and Technology*, *Catal. Technol.* (1996) 4-24,29-35.
- [7] Especificaciones de la calidad de los petrolíferos, Norma Of. Mex. NOM-016-CRE-2016. http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5450011&fecha=29/08/2016 (consultado el 1 de agosto de 2018).
- [8] B. Mueller, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, H. Knoezinger, Characterization of sulfided molybdenum/alumina catalysts by temperature-programmed reduction and low-temperature Fourier transform infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 9028–9033.
- [9] P.J. Mangnus, A. Riezebos, A.D. Vanlangeveld, J.A. Moulijn, Temperature-Programmed Reduction and HDS Activity of Sulfided Transition Metal Catalysts: Formation of Nonstoichiometric Sulfur, *J. Catal.* 151 (1995) 178–191.
- [10] M. Trueba, S.P. Trasatti, γ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 3393–3403.

- [11] G. Busca, Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas, en: *Adv. Catal.*, 1a ed., Elsevier Inc., 2014: pp. 319–404.
- [12] J. Delgado, Estudio de la promoción de catalizadores CoMo/Al₂O₃ mediante la variación en la relación de promotor y su efecto en la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT (Tesis de Licenciatura), Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [13] J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, Atomic-scale structure of Co-Mo-S nanoclusters in hydrotreating catalysts, *J. Catal.* 197 (2001) 1–5.
- [14] H. Topsøe, B. Hinnemann, J.K. Nørskov, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, P.L. Hansen, G. Hytoft, R.G. Egeberg, K.G. Knudsen, The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts, *Catal. Today*. 107–108 (2005) 12–22.
- [15] H. Topsøe, The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 322 (2007) 3–8.
- [16] J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, Cluster-support interactions and morphology of MoS₂ nanoclusters in a graphite-supported hydrotreating model catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13950–13958.
- [17] H. Topsøe, B.S. Clausen, Importance of Co-Mo-S Type Structures in Hydrodesulfurization, *Catal. Rev.* 26 (1984) 395–420.
- [18] F. Bataille, J.L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism, *J. Catal.* 191 (2000) 409–422.
- [19] P. Michaud, J. Lemberton, G. Pérot, Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 169 (1998) 343–353.
- [20] Q. Yu, L. Zhang, R. Guo, J. Sun, W. Fu, T. Tang, T. Tang, Catalytic performance of CoMo catalysts supported on mesoporous ZSM-5 zeolite-alumina composites in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Fuel Process. Technol.* 159 (2017) 76–87.

- [21] S.M. Riseman, S. Bandyopadhyay, F.E. Massoth, E.M. Eyring, Photoacoustic spectroscopy of pyridine chemisorbed on calcined and sulfided molybdenum catalysts, *Appl. Catal.* 16 (1985) 29–37.
- [22] N.Y. Topsøe, H. Topsøe, F.E. Massoth, Evidence of Brønsted acidity on sulfided promoted and unpromoted Mo Al₂O₃ catalysts, *J. Catal.* 119 (1989) 252–255.
- [23] G. Busca, Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts, *Catal. Today.* 41 (1998) 191–206.
- [24] G. Busca, Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry, *Chem. Rev.* 107 (2007) 5366–5410.
- [25] R.M. Claramunt Vallespí, S.S. Esteban, Catalizadores solidos con características acidas.pdf, en: *Catálisis en Química Orgánica*, 1^o edición, UNED, 2017: pp. 78–92.
- [26] G. Muralidhar, F.E. Massoth, J. Shabtai, Catalytic functionalities of supported sulfides. II. Effect of support on Mo dispersion, *J. Catal.* 85 (1984) 53–62.
- [27] R. Ramachandran, F.E. Massoth, The effect of H₂S on the hydrogenation and cracking of hexene over a CoMo catalyst, *J. Catal.* 67 (1981) 248–249.
- [28] H. Topsøe, B.S. Clausen, N.-Y. Topsøe, J.K. Nørskov, C. V. Ovesen, C.J.H. Jacobsen, The Bond Energy Model for Hydrotreating Reactions: Theoretical and Experimental Aspects, *Bull. des Sociétés Chim. Belges.* 104 (1995) 283–291.
- [29] R. Huirache-Acuña, T.A. Zepeda, E.M. Rivera-Muñoz, R. Nava, C. V. Loricera, B. Pawelec, Characterization and HDS performance of sulfided CoMoW catalysts supported on mesoporous Al-SBA-16 substrates, *Fuel.* 149 (2015) 149–161.
- [30] J. Maternová, Sulfhydryl groups on the surface of molybdenum desulfurization catalysts, *Appl. Catal.* 3 (1982) 3–11.
- [31] L. Portela, P. Grange, B. Delmon, Structural Characteristics of Alumina-Supported Activated Hydrodesulfurization Catalysts. an XPS, no Adsorption and Sulphydryl Group Study, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75 (1993) 559–569.
- [32] G. Berhault, M. Lacroix, M. Breyse, F. Maugé, J.C. Lavalley, H. Nie, L. Qu, Characterization of acidic sites of silica-supported transition metal sulfides by pyridine and 2,6 dimethylpyridine adsorption: Relation to activity in CH₃SH condensation, *J. Catal.* 178 (1998) 555–565.
- [33] M. Breyse, G. Berhault, S. Kasztelan, M. Lacroix, F. Maugé, G. Perot, New aspects

- of catalytic functions on sulfide catalysts, *Catal. Today*. 66 (2001) 15–22.
- [34] C. Petit, F. Maugé, J.-C. Lavalley, Acidity induced by H₂S adsorption on unpromoted and promoted sulfided catalysts, en: 1997: pp. 157–166.
- [35] K.M. John A. Joule, *Heterocyclic Chemistry*, fifth Edition, 2010.
- [36] C.H. Kline, J. Turkevich, The vibrational spectrum of pyridine and the thermodynamic properties of pyridine vapors, *J. Chem. Phys.* 12 (1944) 300–309.
- [37] F. Partal Ureña, M.F. Gómez, J.J. López González, E. Martínez Torres, A new insight into the vibrational analysis of pyridine, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 59 (2003) 2815–2839.
- [38] T.D. Klots, Raman vapor spectrum and vibrational assignment for pyridine, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 54 (1998) 1481–1498.
- [39] M.I. Zaki, M. a. Hasan, F. a. Al-Sagheer, L. Pasupulety, In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: General considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 190 (2001) 261–274.
- [40] T.J. Johnson, P.M. Aker, N.K. Scharko, S.D. Williams, Quantitative infrared and near-infrared gas-phase spectra for pyridine: Absolute intensities and vibrational assignments, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 206 (2018) 355–366.
- [41] E. Parry, An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity, *J. Catal.* 2 (1963) 371–379.
- [42] C. Morterra, A. Chiorino, G. Ghiotti, E. Garrone, Surface acidity of η-alumina. Part 1.—Pyridine chemisorption at room temperature, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 75 (1979) 271.
- [43] C. Morterra, G. Magnacca, A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catal. Today*. 27 (1996) 497–532.
- [44] C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, G. Meligrana, Limits in the use of pyridine adsorption, as an analytical tool to test the surface acidity of oxidic systems. the case of sulfated zirconia catalysts, *Top. Catal.* 15 (2001) 53–61.
- [45] G. Busca, L. Vincenzo, V. Escribano, R. Guidetti, FT-IR Study of the Surface Properties of the Spinel NiAl₂O₄ and CoAl₂O₄ in Relation to Those of Transitional

- Aluminas, *J. Catal.* 131 (1991) 167–177.
- [46] G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, R.J. Willey, Surface Sites on Spinel-Type and Corundum-Type Metal Oxide Powders, *Langmuir*. 9 (1993) 1492–1499.
- [47] F. Bataille, J.L. Lemberon, G. Pérot, P. Leyrit, T. Cseri, N. Marchal, S. Kasztelan, Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: transformation of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Appl. Catal. A Gen.* 220 (2001) 191–205.
- [48] K. Inamura, R. Prins, The role of Co in unsupported Co-Mo sulfides in the hydrodesulfurization of thiophene, *J. Catal.* 147 (1994) 515–524.
- [49] X. Wang, U.S. Ozkan, Characterization of active sites over reduced Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts for hydrogenation of linear aldehydes., *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 1882–1890.
- [50] M.R. Basila, T.R. Kantner, K.H. Rhee, The Nature of the Acidic Sites on a Silica-Alumina. Characterization by Infrared Spectroscopic Studies of Trimethylamine and Pyridine Chemisorption ¹, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3197–3207.
- [51] B. Liu, Y. Chai, Y. Li, A. Wang, Y. Liu, C. Liu, Effect of sulfidation atmosphere on the performance of the CoMo/γ-Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization of FCC gasoline, *Appl. Catal. A Gen.* 471 (2014) 70–79.
- [52] L.F. T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 1401–1407.
- [53] N. Topsoe, FTIR Studies of Mo/Al₂O₃-Based Catalysts II. Evidence for the Presence of SH Groups and Their Role in Acidity and Activity, *J. Catal.* 139 (1993) 641–651.
- [54] R. Moné, The Activator System of Oxidic Hydrodesulfurization Catalysts: Preparational Aspects, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1 (1976) 381–391.
- [55] N.S. Gill, R.H. Nuttall, D.E. Scaife, D.W.A. Sharp, The infra-red spectra of pyridine complexes and pyridinium salts, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18 (1961) 79–87.