



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ DE CATALIZADORES DE HDS
CoMo/Al₂O₃ PREPARADOS CON CANTIDADES CRECIENTES DE Co**

TESIS

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

PRESENTA

Diego Mangino Fernández del Valle



CDMX

2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Castillo Villalón Perla Yolanda

VOCAL: Profesor: Cuevas García Rogelio

SECRETARIO: Profesor: Gutiérrez Alejandre Aída

1er. SUPLENTE: Profesor: Roquero Tejeda Pedro

2° SUPLENTE: Profesor: Ruíz Trejo Rodolfo

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 (Si lo hay):

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

SUSTENTANTE (S):

Diego Mangino Fernández del Valle

AGRADECIMIENTOS:

Se agradece el apoyo financiero de la DGAPA – UNAM para la realización de este trabajo, a través del proyecto PAPIIT IN 112021. Asimismo, se agradece el apoyo financiero de la Facultad de Química de la UNAM con el programa PAIP 5000-9072.

Se agradece a Falcón – División Analítica, y en particular al M.I. David Romualdo Escobar, las facilidades y el apoyo prestados para la realización del estudio de espectroscopía Raman.

Contenido

.....	1
1 Introducción	4
2 Marco teórico	10
3 Objetivos	36
4 Desarrollo experimental	37
4.1 Preparación de catalizadores	37
4.2 Experimentos de espectroscopía de infrarrojo de piridina adsorbida	38
4.2.1 Elaboración de pastillas	39
4.2.2 Calcinación o sulfuración de la pastilla	40
4.2.3 Tratamiento de preparación de la pastilla para la adsorción	44
4.2.4 Adsorción de piridina	46
4.2.5 Evacuaciones de piridina	47
4.3 Espectroscopía Raman	49
4.3.1 Sulfuración de catalizadores	49
4.3.2 Toma de espectros	50
5 Resultados y análisis	52
5.1 Caracterización por espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida. Análisis de las regiones espectrales comprendidas entre 4000-1750 y 1350-1100 cm⁻¹	54
5.2 Estudio de la acidez de catalizadores calcinados y sulfurados por medio de espectroscopías Raman e IR de piridina adsorbida.	64
5.2.1 Caracterización del catalizador CoMoA-r0.1	69
5.2.2 Caracterización del catalizador CoMoA-r0.2	80
5.2.3 Caracterización del catalizador CoMoA-r0.3	85
5.2.4 Caracterización del catalizador CoMoA-r0.4	92
6 Conclusiones	100
7 Referencias	101
8 Apéndices	108
Apéndice 1: Espectroscopía de Infrarrojo	108
Apéndice 2: Espectroscopía Raman	110

1 Introducción

El uso de combustibles fósiles sigue siendo hasta la fecha la principal fuente de energía a nivel mundial. Anualmente, la Agencia Internacional de Energía (IEA por sus siglas en inglés) genera un reporte de la energía utilizada por país y las industrias donde se utiliza. En este informe se resalta la importancia que aún tiene el uso de este tipo de combustibles.

Tabla 1.1. Consumo de energía reportado en 1990, 2000, 2010, 2019 y 2020 elaborado con datos del “*World Energy Balance*” [1].

Fuente de energía	Consumo en 1990 (GWh)	Consumo en 2000 (GWh)	Consumo en 2010 (GWh)	Consumo en 2019 (GWh)	Consumo en 2020 (GWh)
Combustible fósil	7,500,697	9,954,432	14,494,063	17,013,544	16,455,400
Nuclear	2,012,902	2,590,624	2,756,289	2,789,225	2,673,939
Energías renovables	2,295,088	2,828,255	4,201,157	7,031,544	7,481,822
Total	11,844,455	15,427,629	21,539,096	26,957,571	26,720,546

Podemos observar que, en los años 2019 y 2020, poco más del 60% de la energía consumida a nivel mundial provino de combustibles fósiles. También podemos observar que, no solo ha aumentado la demanda de energía, sino que también hay una tendencia a utilizar cada vez más a la energía de fuentes renovables. Sin embargo, dado que la demanda energética también aumenta considerablemente y de forma anual, el consumo de energía proveniente de combustibles fósiles continúa aumentando, tal como se puede ver en la Fig. 1.1.

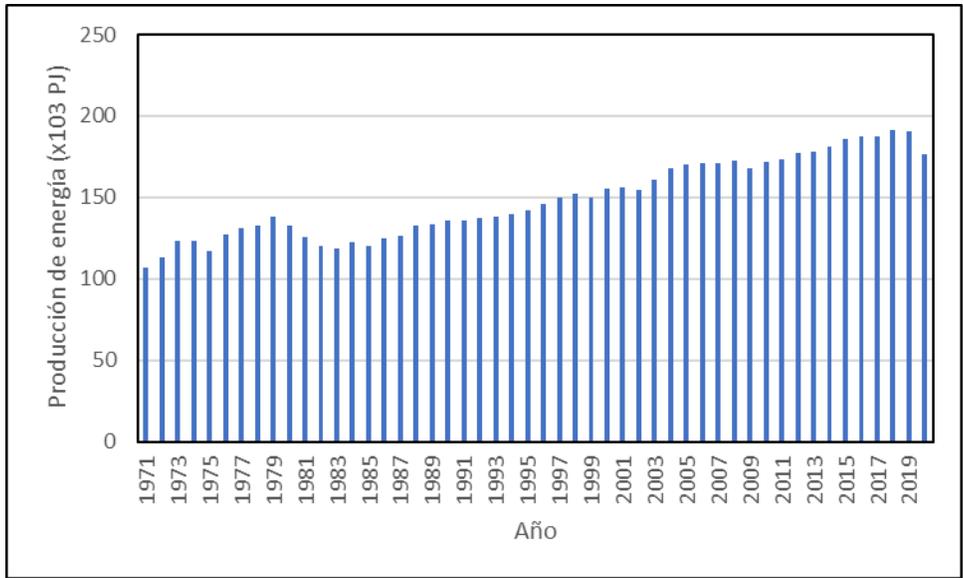


Fig. 1.1. Producción a nivel mundial de energía proveniente crudo, gas natural y materia prima de refinación desde 1971 hasta el 2020. (Elaborada con datos de [1]).

Considerando esta información, queda claro que el uso de combustibles fósiles sigue siendo de suma importancia para cubrir la demanda energética.

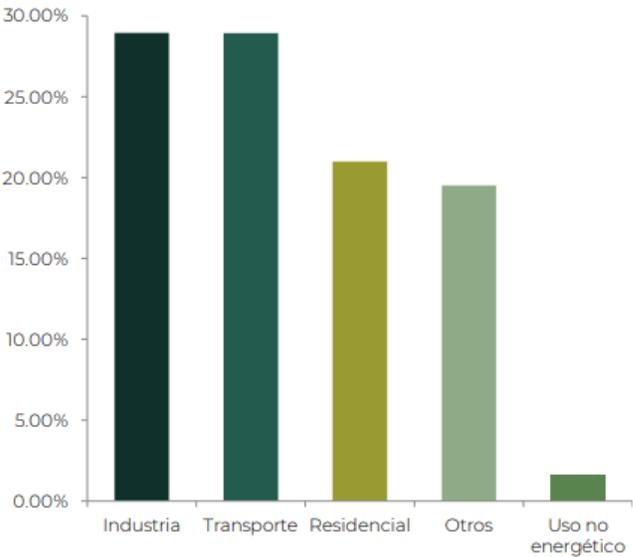


Figura 1.2. Consumo total de energía por sector a nivel mundial en 2019 [1].

En el caso de México, los combustibles fósiles tienen una aportación aún mayor en el porcentaje de producción de energía primaria. Los hidrocarburos representan

el 84.06% de toda la producción nacional (ver Fig. 1.3). Durante el 2020, se generaron 6784 PJ de energía primaria. Dentro de esta producción, el petróleo crudo representó el 56.32% del total de la energía primaria [2].

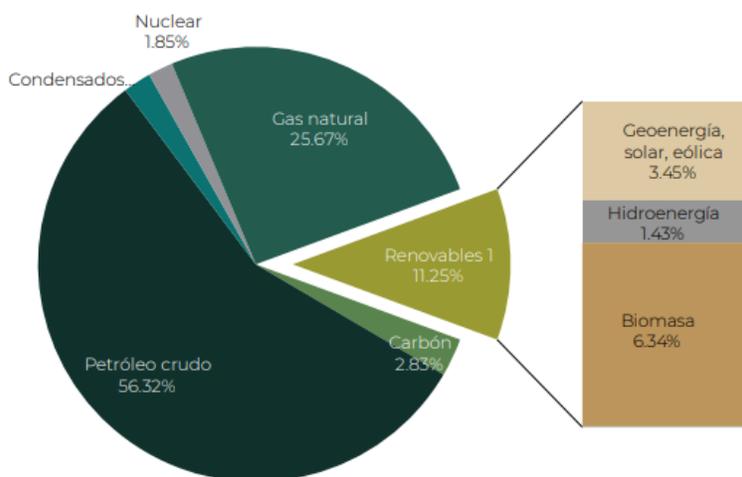


Figura 1.3. Estructura de la producción de energía primaria en México en 2020 [2].

Dentro de esta, la producción de energía por petróleo crudo va representado de 6.07% de crudo extrapesado, 48.71% de crudo pesado, 19.85% de crudo mediano, 18.44% de crudo ligero y 6.93% de súper ligero. Esta denominación se basa en los grados API (American Petroleum Institute) y nos indica la gravedad específica de la mezcla. Valores bajos de grados API corresponden a un crudo pesado [3].

En México, la producción de crudo se divide principalmente en tres tipos dependiendo de su densidad que son Olmeca, Istmo y Maya [4].

Tabla 1.2. Clasificación de crudos en México [4].

Nombre de crudos	Olmeca	Istmo	Maya
Denominación	Extraligero	Ligero	Pesado
Grados API	39	32	22
Contenido de azufre (% en peso)	0.8	1.3	3.3

En la medida en la que se están terminando las reservas de crudo extraligero y ligero, se ha recurrido cada vez más al uso de crudos pesados los cuales, como se observa en la Tabla 1.2, tienen un mayor porcentaje de azufre.

El extensivo uso de combustibles fósiles lleva a problemas ambientales serios. Los heteroátomos que contiene el petróleo (como N, S, O, algunos metales pesados, entre otros) son fuente de contaminantes atmosféricos que son un riesgo a la salud de organismos vivos y deterioro del ambiente. Por lo tanto, estos elementos, sobre todo el S, deben ser restringidos a un nivel más bajo en los combustibles [5].

En todo el mundo se están decretando regulaciones cada vez más estrictas sobre el contenido de azufre en la gasolina y diésel con contenido ultra bajo de azufre (ULSD por sus siglas en inglés). México no ha sido la excepción con esta tendencia y en el país tenemos que seguir lo establecido en la NOM-016-CRE-2016, Especificaciones de calidad de los petrolíferos y la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. En esta última, se indica que los valores permitidos de contenido de azufre en las gasolinas son de un valor promedio de 30 ppm en zonas metropolitanas y con un máximo de 80 ppm en otras [6].

Algunos de los compuestos que contienen azufre en el crudo se pueden observar en la Fig. 1.4. Uno de los medios más importantes para la remoción de azufre de estas moléculas es la hidrodesulfuración (HDS). La reacción de HDS consiste en la remoción de azufre generando H_2S como producto en reacciones en una atmósfera de H_2 a altas presiones y temperatura.

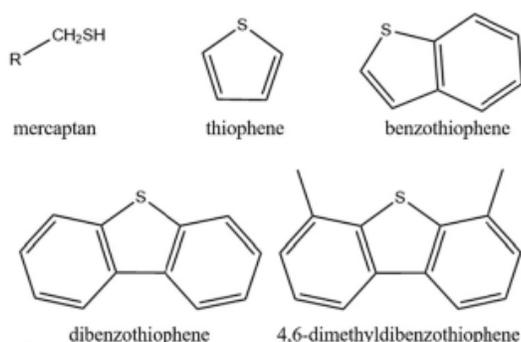


Figura 1.4. Ejemplos de compuestos que contienen azufre en el petróleo [7].

El azufre proveniente de compuestos con bajo peso molecular, que generalmente no presentan impedimento estérico, puede ser fácilmente removido durante el proceso de HDS; mientras que compuestos como el dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-

metildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) tienen una actividad baja debido al gran impedimento estérico (ver Fig. 1.4).

Los catalizadores más utilizados para este tipo de reacciones son de $\text{Co(Ni)Mo/Al}_2\text{O}_3$ y mucha de la investigación que se realiza para subsanar esta problemática está dirigida a la mejora de la formulación de estos. Diversos estudios han reportado que la presencia de sitios ácidos de Brønsted en estos catalizadores es benéfica porque permite la isomerización e hidrogenación de las moléculas [8] facilitando la hidrodesulfuración de moléculas refractarias.

Hipótesis

El aumento en la cantidad del promotor Co en catalizadores de HDS $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ genera un incremento en la acidez de Brønsted que puede ser caracterizada con análisis de espectroscopia IR de piridina adsorbida.

Objetivo general

Caracterizar la acidez de catalizadores de HDS $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ preparados con cantidades crecientes de Co ($(\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})) = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) en forma calcinada y sulfurada y tratar de identificar las especies responsables de la acidez.

Objetivos particulares

- Analizar la evolución de productos de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT.
- Caracterizar la presencia de acidez de Brønsted por medio del análisis FT-IR de piridina adsorbida la serie de catalizadores $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ en forma calcinada.
- Caracterizar la presencia de acidez de Brønsted por medio del análisis FT-IR de piridina adsorbida la serie de catalizadores $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ en forma sulfurada.
- Identificar especies presentes en el catalizador que pudieran ser las responsables de la acidez de Brønsted por medio de espectroscopía Raman de la serie de catalizadores $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ en forma calcinada.

- Identificar especies presentes en el catalizador que pudieran ser las responsables de la acidez de Brønsted por medio de espectroscopía Raman de la serie de catalizadores CoMo/Al₂O₃ en forma sulfurada.
- Analizar la evolución de la acidez en la serie comparando resultados de reacción junto con los de espectroscopía.

2 Marco teórico

2.1 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento forma parte del proceso de refinación tiene como objetivo reducir el contenido de heteroátomos, tales como el azufre, nitrógeno y algunos metales, entre otros, del petróleo crudo mediante una reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador en condiciones de presión y temperaturas elevadas. En este, la reacción de remoción de azufre se conoce como hidrodesulfuración y generalmente se lleva a cabo con un catalizador heterogéneo [9].

2.2 Fase activa de catalizadores de hidrodesulfuración

Los catalizadores de hidrodesulfuración consisten generalmente en pequeños cristales de MoS_2 promovidos con Co o Ni soportados en alúmina [10-12]. El modelo Co-Mo-S, propuesto por Topsøe, es actualmente el más usado para entender y controlar las propiedades de estos catalizadores de hidrotratamiento.

En este modelo, la fase activa consiste en pequeños cristales de una capa de MoS_2 soportados en alúmina promovidos con átomos de Co en los bordes de estas estructuras. El uso de la alúmina permite la fácil formación de nanocúmulos de MoS_2 , los cuales tienen una gran concentración de sitios de borde de MoS_2 que son promovidos con Co en la forma de estructuras activas CoMoS. Además de estabilizar los nanocúmulos, la alúmina puede interactuar de forma directa con estos para cambiar la actividad por átomo de Co en el borde de los CoMoS [13].

Al adicionar Co, este se puede presentar en diferentes configuraciones como se muestra en la Fig. 2.1.

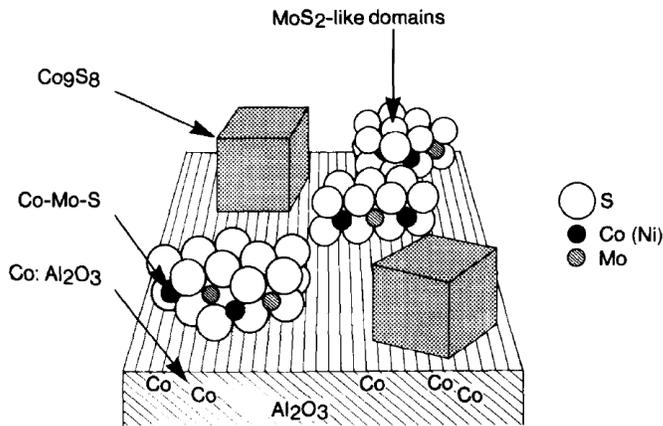


Figura 2.1. Representación esquemática de las diferentes fases presentes en un catalizador CoMo típico soportado en alúmina [10].

Co:Al₂O₃: Esta fase consiste en cobalto presente en la red de alúmina, se encuentra en muy baja cantidad y no tiene actividad catalítica.

Co₉S₈: Esta fase se genera cuando se adicionan cantidades grandes de Co y se ha observado que no tiene actividad catalítica importante.

CoMoS: Esta consiste en pequeños cristales tipo MoS₂ los cuales tienen átomos promotores de Co en el borde de la capa de MoS₂. Se ha encontrado que la presencia de esta fase tiene una gran relación con la actividad del catalizador. La estructura CoMoS es muy similar a la estructura de MoS₂ [10]. La estructura de MoS₂ consiste en pequeños cristales de una capa de Mo con 2 S en los costados en la forma S-Mo-S. Se ha observado que incrementar la temperatura de sulfuración puede generar modificaciones en las estructuras Co-Mo-S con sustancialmente mayor actividad por átomo de Co de borde que los formados a temperaturas menores. Estas se llamaron CoMoS tipo II y I, respectivamente [13].

Es ampliamente aceptado que los sitios activos son vacantes de azufre coordinadamente insaturados localizados en los bordes de la capa de MoS₂ y CoMoS (CUS, por sus siglas en inglés). Se ha propuesto que este tipo de vacantes tiene afinidad por un enlace tipo σ con el azufre del reactante. En algunos estudios se ha visto inhibición debido al H₂S, ya que se adsorbe en estos sitios activos [14]. Este tipo de sitios están asociados a acidez de Lewis.

Topsøe reporta la presencia otro tipo de sitios llamados “Brim” mediante microscopía de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés) [15]. Estos son sitios de coordinación de azufre que se encuentran en el borde superior de los cúmulos y presentan un carácter metálico. Tienen la ventaja de que son muy “abiertos”, lo que permite la adsorción de moléculas refractarias con alto impedimento estérico y se ha visto no son inhibidos por la adsorción de H₂S.

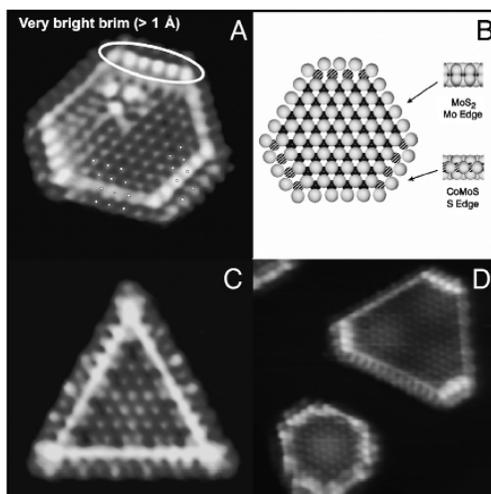


Figura 2.2. Imágenes de STM de Co-Mo-S (A), MoS₂ (C), Ni-Mo-S (D) y modelo adaptado de Co-Mo-S de una capa (B) [13].

En la Fig. 2.2 se puede observar la estructura hexagonal de la fase CoMoS con presencia de sitios Brim y la estructura trigonal de MoS₂. De igual forma, en la Fig. 2.3 se esquematizan los sitios Brim y CUS de los catalizadores CoMoS.

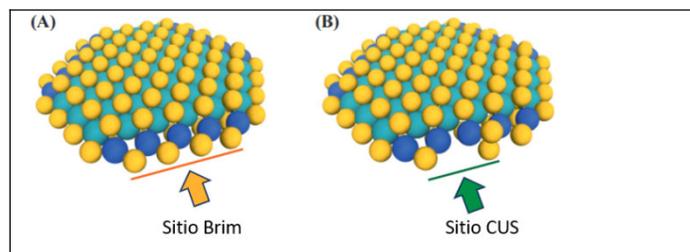


Figura 2.3. Diagrama de los sitios Brim (A) y sitios CUS (B) en catalizadores CoMoS, donde las bolas amarillas, azules y verdes representan azufre, cobalto y molibdeno, respectivamente [16].

También se ha presentado evidencia de grupos SH presentes en los bordes de la fase de MoS₂ y CoMoS [17]. Estos están asociados con la acidez de Brønsted y se generan mayormente por adsorción y disociación heterolítica del H₂S.

2.3 Rutas de reacción de HDS

La HDS se lleva a cabo principalmente mediante 2 rutas: la desulfuración directa (DDS) y la hidrogenación (HYD) [11-13] donde el rol de cada ruta varía significativamente dependiendo del reactante. Además, se ha sugerido una ruta de isomerización por algunos estudios [12].

Se ha observado que el dibenzotiofeno (DBT) se desulfura principalmente por la ruta DDS, mientras que el 4,6-DMDBT reacciona mayormente por la ruta de HYD. La poca reactividad en moléculas refractarias se intenta subsanar modificando la ruta por la que se lleva a cabo la reacción, modificando la molécula a transformar volviéndola más reactiva antes de la desulfuración. Algunos de estos mecanismos se presentan en la Fig. 2.4 [18].

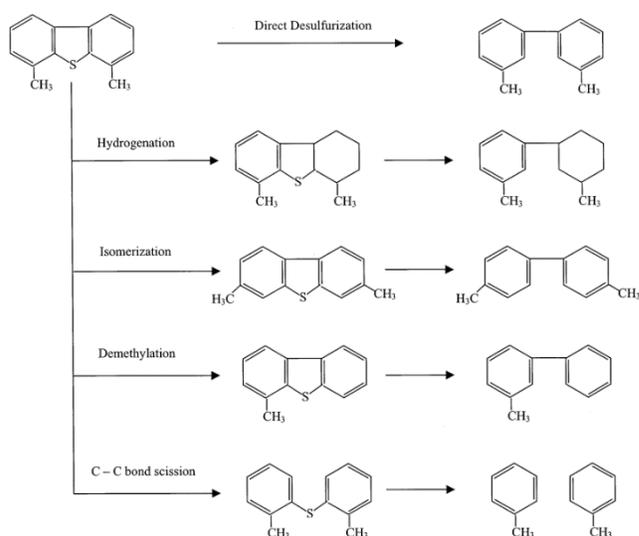


Figura 2.4. Posibles rutas de reacción para mejorar la reactividad de 4,6-DMDBT [18].

Es hasta moléculas con alto impedimento estérico como el 4,6-DMDBT (ver Fig. 1.4) que la remoción de azufre ya no se da con facilidad con la ruta de reacción de DDS.

El decrecimiento dramático en la ruta de DDS en dibenzotiofenos con sustituyentes alquilo es generalmente interpretada basándose en el mecanismo de vacantes CUS. Los grupos alquilo localizados cerca del átomo de azufre generan un impedimento estérico y hacen que la interacción tipo σ (η_1) con la vacante sea difícil, mientras que la ruta de HYD generalmente se asume que procede mediante una interacción tipo π del reactante con la superficie del catalizador. En este modo de interacción, se espera que los sustituyentes alquilo generen un menor impedimento estérico [15]. A partir de lo anterior se pueden explicar ciertas observaciones, tales como el hecho de que la ruta de hidrogenación no es afectada de gran manera por H_2S a diferencia de la desulfuración directa.

La combinación de los sitios Brim capaces de adsorber moléculas refractarias con azufre y del hidrógeno adsorbido en los bordes en forma de grupos SH generan estas observaciones sobre la actividad de hidrogenación [13].

El análisis de los intermediarios y productos finales se ha usado para investigar y proponer las rutas de reacción por las que se lleva a cabo la HDS de diferentes moléculas. A continuación, se presenta un esquema con las rutas de reacción de HYD y DDS 4,6-DMDBT.

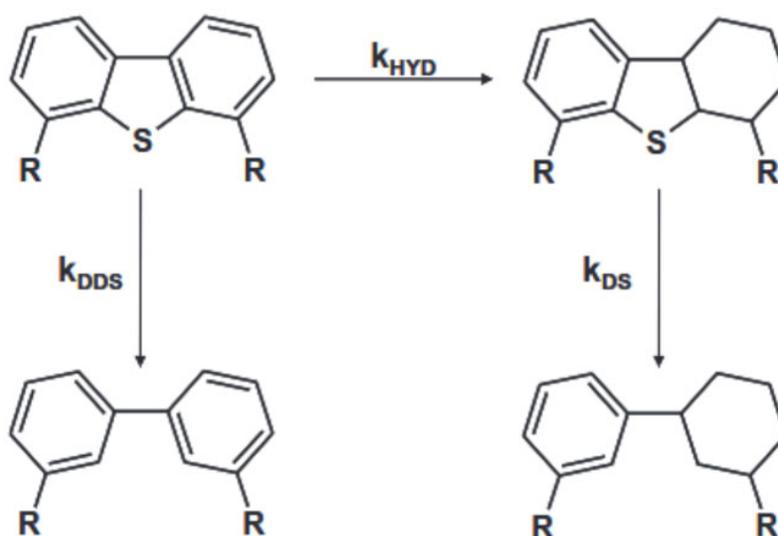


Figura 2.5. Rutas de reacción de 4,6-DMDBT siendo $R-CH_3$ [19].

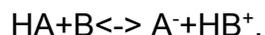
Además de estas reacciones, también se ha observado actividad de isomerización que está relacionado a la presencia de sitios ácidos de Brønsted [20].

2.4 Acidez en la catálisis heterogénea

Se ha mostrado que las propiedades ácido-base y la naturaleza de la molécula a reaccionar son los parámetros principales involucrados en el mecanismo de reacción [21].

La acidez y basicidad se han definido de diferentes maneras. De acuerdo con el estado actual de los estudios de la superficie de óxidos metálicos, las definiciones más relevantes de acidez son las siguientes:

- a) **Brønsted y Lowry**, de manera independiente, definieron un ácido como una especie que contiene hidrógeno capaz de donar un protón y una base como una especie capaz de combinarse con un protón. Esta definición no implica tener agua como el medio de reacción. En esta definición, las interacciones ácido-base consisten en el intercambio del protón de un ácido HA a una base B para generar la base conjugada de HA, A⁻ y el ácido conjugado de B, HB⁺:



- b) **Lewis** propuso que un ácido es una especie que, cuando tiene vacantes de pares de electrones disponibles, es capaz de aceptar un par electrónico. A su vez, una base es una especie que posee un par de electrones libre sin enlazarse que puede ser donado a un ácido.

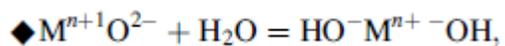
En la teoría de Brønsted, un ácido es un donador de protón, mientras que, en la teoría de Lewis, el ácido es un aceptor de electrones. Basándonos en esto, un ácido de Brønsted no es un ácido de Lewis; mientras que una base de Lewis sí es siempre una base de Brønsted, ya que siempre es capaz de donar sus electrones a un protón [22].

El concepto de acidez en sólidos es de gran importancia en muchos aspectos relacionados con las aplicaciones de superficies sólidas. La habilidad de ciertas

especies de acelerar una reacción por catálisis ácida depende de la fuerza ácida de la especie. Un sitio ácido de Lewis permite el intercambio de electrones, mientras que un sitio ácido de Brønsted permite el intercambio directo de un protón para compensar la carga de un catión metálico [23].

La coordinación de los iones en la superficie ideal de un óxido metálico es necesariamente incompleta con respecto a la coordinación en el “bulk” o resto del cristal, sobre todo en los bordes y esquinas (ver Fig. 2.6). Estos iones de la superficie pueden reaccionar con especies del ambiente para disminuir la energía libre siguiendo la definición de ácidos y bases de Lewis. Esto es a lo que se le conoce como sitio coordinadamente insaturado (CUS) [24].

Por otra parte, la acidez de Brønsted se puede generar de diferentes formas. Por ejemplo, los óxidos de semimetales como Si, B, P, As, entre otros, presentan sitios coordinadamente insaturados los cuales son muy reactivos con agua lo que satura la coordinación de las insaturaciones para formar grupos hidroxilo, posiblemente responsables de la acidez de Brønsted. Esto se debe a que la reacción descrita a continuación:



Donde el rombo indica una insaturación en la coordinación responsable de la acidez de Lewis, por lo que los aniones y cationes coordinadamente insaturados se pueden convertir en grupos hidroxilo en la superficie. Estos sitios son potencialmente ácidos de Brønsted, aunque la mayoría se comportan como grupos ^-OH básicos.

En algunos casos, al dopar óxidos covalentes con elementos de valencia menor (como Al en sílice amorfa o cristalina) se crea una deficiencia de carga que causa la formación de acidez fuerte de Brønsted para balancearla.

La acidez de Brønsted de fuerza media a fuerte aparece con óxidos de metales con alto grado de oxidación que aumentan la covalencia del enlace M-O. Estos cationes tienen a asociarse con algunos iones de óxidos que permiten un doble enlace (vanadilo, molibdenilo, etc) cuya coordinación es muy “elástica”. Los OH's

están covalentemente enlazados con el metal y la carga del anión resultante de la disociación se puede deslocalizar en el oxígeno, haciendo que aparezca acidez de Brønsted [24].

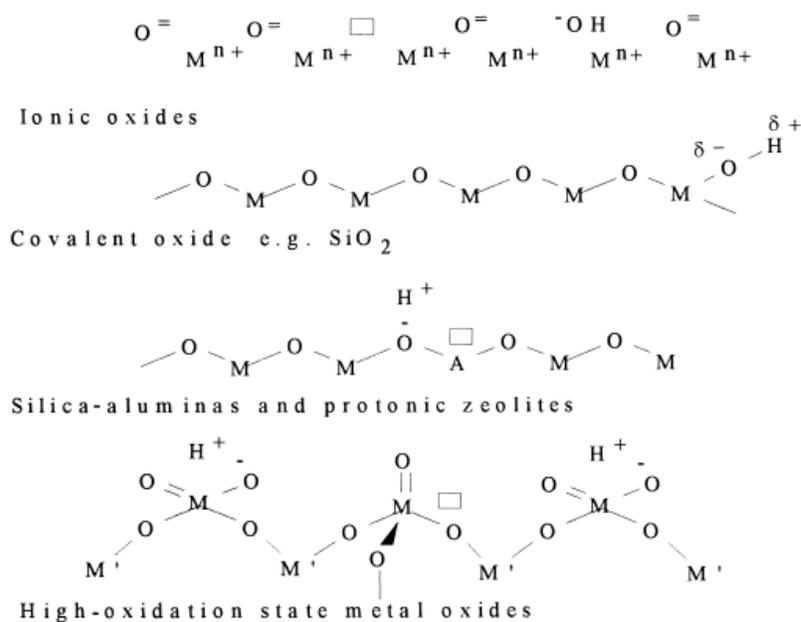


Figura 2.6. Óxidos metálicos que pudieran presentar acidez de Brønsted [24].

Además, se ha mostrado que la acidez de Brønsted también se encuentra asociada a la presencia de grupos -SH en el catalizador [17]. Estos grupos SH pueden tener un rol en el abastecimiento de H y proporcionar acidez de Brønsted para reacciones catalizadas por la acidez.

Los sitios ácidos de Brønsted tienen una fuerza intrínseca definida por su capacidad de interactuar con una base, pero para superficies sólidas no se puede caracterizar de la misma manera que cuando el ácido se encuentra en una disolución. La fuerza aparente de estos materiales sólidos porosos también depende del ambiente estructural donde el reactante va a alcanzar al sitio ácido [23].

Los catalizadores CoMo y NiMo soportados en alúmina no se consideran materiales que tengan acidez de Brønsted. Para inducirla, generalmente se

realizan cambios a la formulación, algunos de estos medios se encuentran a continuación:

Wei Han [12] generó acidez de Brønsted en catalizadores $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ agregando F a través de una solución de NH_4F al soporte antes de la impregnación de las sales precursoras, y encontró un efecto sinérgico entre un efecto electrónico de los sitios ácidos de Brønsted en los sitios CUS de borde y el incremento en la acidez de las especies $-\text{SH}$. Por otra parte, Yiyan Wang [25] incorporó zeolita USY a la formulación agregando así sitios ácidos de Brønsted y encontró una mayor actividad de craqueo y desmetilación, así como actividad de DDS en 4,6-DMDBT.

Bin Liu [26] utilizó como agente de sulfuración $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ con cantidades crecientes de S con relación S/Mo y encontró un crecimiento en la acidez de Brønsted y actividad de HDS de DBT en catalizadores CoMo soportados en alúmina. En otro experimento, Bin Liu [27] modificó la presión parcial de H_2S durante la sulfuración de un catalizador CoMoA y encontró un aumento en la presencia de sitios ácidos de Brønsted a mayores presiones parciales de H_2S . Bin Liu también [28] agregó Co a un catalizador de Mo soportado en alúmina preparado con tetratiomolibdato de amonio como precursor generando así un incremento en la cantidad de sitios ácidos de Brønsted y, a su vez, disminuyendo la cantidad de sitios ácidos de Lewis.

Dado que tanto estructura como factores químicos están involucrados, es necesario utilizar técnicas específicas que permitan determinar la distribución y fuerza de estos sitios ácidos [24]. Para la caracterización de estos sitios ácidos se pueden utilizar las siguientes técnicas: Estudios de calorimetría de la adsorción de moléculas prueba, desorción a temperatura programada, espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de resonancia magnética nuclear y con reacciones modelo, principalmente.

2.5 Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo (IR) es una de las técnicas más utilizadas para caracterizar la acidez de los catalizadores sólidos. La detección de sitios ácidos y básicos superficiales mediante espectroscopía de infrarrojo se basa en la observación de perturbaciones vibracionales ocasionadas por la adsorción de moléculas de prueba. La selección de la molécula de prueba depende de la información que se quiera obtener. En el caso de la caracterización de acidez de Brønsted se requiere un método que cumpla con las siguientes características: 1) la interacción entre la molécula de prueba y los sitios ácidos de Lewis y Brønsted debe ser fácilmente identificable y diferenciable. 2) La fuerza de los sitios debe poder ser determinada en una escala definida. 3) La concentración de cada sitio ácido debe poder determinarse de forma separada [29].

La presencia de sitios ácidos de Brønsted se puede detectar estudiando la interacción de bases con fuerza apropiada y monitoreando la formación de especies protonadas correspondientes. La fuerza ácida de los sitios de Brønsted se puede evaluar por la fuerza básica de las moléculas que son capaces de protonar [24].

En la acidez de catalizadores sólidos, el estudio de IR se centra en las bandas generadas de los modos de tensión de los grupos hidroxilo que son responsables de la existencia de sitios ácidos de Brønsted. En teoría, mientras mayor sea la acidez de un sitio hidroxilo, más débil será el enlace O-H, disminuyendo su frecuencia de tensión. Sin embargo, otros factores como la presencia de átomos vecinos y su proximidad pueden generar diferentes bandas en el espectro de IR, todas atribuibles a la presencia de grupos OH.

Una herramienta importante para estos estudios es la adsorción de una molécula de prueba, ya que permite identificar sitios ácidos de Brønsted y sitios ácidos de Lewis. Se encuentra información adicional sobre espectroscopía de infrarrojo en el apéndice 1.

2.6 Piridina como molécula de prueba

A pesar de la toxicidad, mal olor, baja volatilidad y solubilidad en grasas, la piridina es ampliamente usada para la caracterización de acidez. La piridina es más estable y selectiva que NH_3 , es más fuertemente adsorbida que CO y CH_3CN y más sensible a la acidez de Lewis que NO [29]. Es una base fuerte que puede ser protonada en sitios ácidos de Brønsted fuertes y fuertemente coordinada en sitios ácidos de Lewis; también puede formar puentes de hidrógeno con sitios ácidos de Brønsted débiles. Esta molécula, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, está formada por 11 átomos, por lo que tiene 27 modos de vibración. La nomenclatura de estos modos se deriva de la del benceno [24].

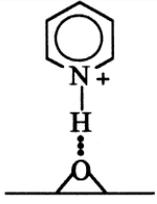
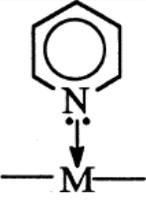
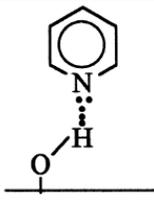
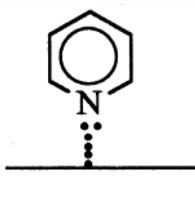
Especie	Piridina protonada	Piridina coordinada.	Piridina enlazada mediante puentes de hidrógeno	Piridina fisisorbida
Configuración				

Figura 2.7. Configuración de piridina adsorbida en óxidos metálicos [29].

Estas configuraciones de la piridina adsorbida se pueden observar mediante IR en una frecuencia de $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ (ver Fig. 2.7). Casi todos los modos de vibración de la molécula de piridina son sensibles a la fuerza de la interacción que involucra el par de electrones del nitrógeno. Sin embargo, las bandas 19b y 8a son las más sensibles, por lo que se utilizan para identificar y cuantificar los sitios ácidos.

Las frecuencias de los modos de vibración utilizados para identificar las configuraciones anteriores de la piridina adsorbida se encuentran en la Fig. 2.8.

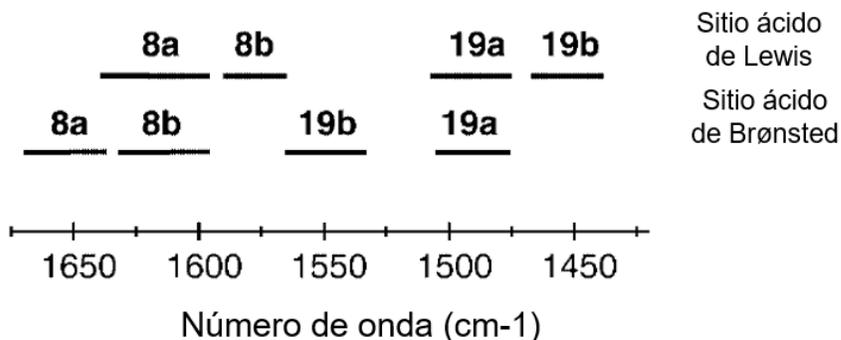


Figura 2.8. Frecuencias asignadas a los modos de vibración de piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis y sitios ácidos de Brønsted [30].

A continuación, se presentan asignaciones de bandas de los espectros de piridina adsorbida encontradas en la literatura.

Tabla 2.1. Recopilación de la asignación de bandas vibracionales de infrarrojo de piridina protonada adsorbida o compuestos químicos con presencia de ion piridinio (i).

Especie (ii)	Posición de la banda (cm ⁻¹)	(Asignación) Tipo de vibración y enlace involucrado	Modo de vibración	Compuestos usados para la asignación	Referencia
PyH ⁺	Compuestos químicos con presencia de ion piridinio				
	1640	-	-	Py-HCl en CCl ₄	[31]
	1638	vCC	8a	C ₅ H ₅ NH ⁺ Cl ⁻	[24]
	Piridina protonada adsorbida				
	1655 (f)	vCC (N)	8a	Zeolitas Y (iii)	[32]
	~1640 (f)	-	-	Sólidos ácidos (iv)	[31]
	1640-1630	vCCN	8a (v)	Py/óxidos	[33, 34] de [29]
	≥1630	vCCN	8a	Py/óxidos (vi)	[29]
PyH ⁺	Compuestos químicos con presencia de ion piridinio				
	1610	-	-	Py-HCl en CCl ₄	[31]

	1608	ν CC	8b	$C_5H_5NH^+Cl^-$	[24]
Piridina protonada adsorbida					
	1627 (f)	ν CC (N)	8b	Zeolitas Y (iii)	[32]
	~1620 (f)	-	-	Sólidos ácidos (iv)	[31]
PyH ⁺ (vii)					
Compuestos químicos con presencia de ion piridinio					
	1540	-	-	Py-HCl en CCl_4	[31]
	1535	ν CC, δ CC	19a (viii)	$C_5H_5NH^+Cl^-$	[24]
Piridina protonada adsorbida					
	1550 (m)	ν CC (N)	19b	Zeolita Y (iii)	[32]
	1550-1530	ν CCN	19b	Py/óxidos (vi)	[29]
	1540 (ix) (f)	Involucra δN^+-H	-	Sólidos ácidos (iv)	[31]
	1540-1500	ν CCN	19b (v)	Py/óxidos	[33, 34] de [29]
PyH ⁺					
Compuestos químicos con presencia de ion piridinio					
	1485	-	-	Py-HCl en CCl_4	[31]
	1485	ν CC, δ CC	19b (viii)	$C_5H_5NH^+Cl^-$	[24]
Piridina protonada adsorbida					
	1500-1485 (mf)	-	-	Sólidos ácidos (iv)	[31]
	1490 (mf)	ν CC (N)	19a	Zeolitas Y (iii)	[32]
Bandas auxiliares que no corresponden a los modos de vibración 8a, 8b, 19a y 19b.					
PyH ⁺	2450	νN^+-H	-	Py/óxidos (vi)	[29]
	1275 (d)	$\delta(CNH^+)$	9b	Zeolitas Y (iii)	[32]
	1235 (md)	-	9a	Zeolitas Y (iii)	[32]

- (i) Intensidad de las bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, medio; d, débil; md, muy débil; var, variable.
- (ii) PyH⁺, piridina protonada.
- (iii) Zeolitas CaY, HY y NaY.

- (iv) Los sólidos ácidos utilizados fueron sílice, η -alúmina y un catalizador de crackeo Houdry M-46.
- (v) La relación entre la intensidad de las bandas es $I_{19b}/I_{8a} \sim 1$.
- (vi) Los óxidos donde fue adsorbida la piridina son SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 .
- (vii) Esta banda es la más utilizada para identificar acidez de Brønsted ya que no se encuentra en el rango de piridina coordinada, adsorbida por puentes de hidrógeno ni físisorbida.
- (viii) G. Busca asigna las bandas de PyH^+ en 1535 y 1485 cm^{-1} al modo de vibración 19a y 19b, respectivamente [24], mientras que otros autores reportan las bandas presentes en esos rangos a los modos de vibración 19b y 19a, respectivamente [29,33,34].
- (ix) Esta banda no puede estar presente en piridina coordinada dado que la flexión de $\text{N}^+\text{-H}$ está involucrado en la vibración. Por tanto, un protón debe en realidad transferirse para que aparezca esta banda. Esta banda, junto con otras auxiliares, se utiliza para caracterizar sitios protonados.

Tabla 2.2. Recopilación de la asignación de bandas vibracionales de infrarrojo de piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis y piridina coordinada (i).

Especie (ii)	Posición de la banda (cm^{-1})	(Asignación) Tipo de vibración y enlace involucrado	Modo de vibración	Compuestos usados para la asignación	Referencia
Py:L	Piridina coordinada				
	1630	-	-	Py-BH_3 en CCl_4	[31]
	Piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis				
	1633-1600 (iii,iv) (f)	-	-	Sólidos ácidos (v)	[31]
	1633-1600	νCCN	8a (vi)	Py/óxidos	[33,34] de [28]
	1630-1600 (vii)	νCCN	8a	Py/óxidos (viii)	[29]

	1595 (mf)	vCC (N)	8a	Zeolitas Y (ix)	[32]
Py:L	Piridina coordinada				
	1585 (md)	-	-	Py-BH ₃ en CCl ₄	[31]
	Piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis				
	~1580 (var)	-	-	Sólidos ácidos (v)	[31]
	1575 (m)	vCC (N)	8b	Zeolitas Y (ix)	[32]
Py:L	Piridina coordinada				
	1492	-	-	Py-BH ₃ en CCl ₄	[31]
	Piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis				
	1503-1488 (var)	-	-	Sólidos ácidos (v)	[31]
	1490 (f)	vCC (N)	19a	Zeolitas Y (vi)	[32]
Py:L	1465	-	-	Py-BH ₃ en CCl ₄	[31]
	1460-1447 (iii,iv,x) (mf)	-	-	Sólidos ácidos (v)	[31]
	1460-1445	vCCN	19b (vi)	Py/óxidos	[33,34] de [29]
	1455-1442 (mf)	vCC (N)	19b	Zeolitas Y (ix)	[32]
Py:L	1227 (d)	-	9a	Zeolitas Y (ix)	[32]

- (i) Intensidad de las bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, medio; d, débil; md, muy débil; var, variable.
- (ii) Py:L, piridina coordinada.
- (iii) No se puede diferenciar entre piridina enlazada mediante puentes de hidrógeno y piridina coordinada (base de Lewis) porque las bandas están traslapadas. Para hacerlo se deben utilizar otras condiciones, como la evacuación que supuestamente eliminará la piridina enlazada por puentes de hidrógeno y dejará solamente la banda de piridina coordinada.

- (iv) La frecuencia parece aumentar al incrementar la fuerza del enlace.
- (v) Los sólidos ácidos utilizados fueron sílice, η -alúmina y un catalizador de crackeo Houdry M-46.
- (vi) La relación entre la intensidad de las bandas es $I_{19b}/I_{8a}=1.3$.
- (vii) A mayor frecuencia del modo de adsorción ν_{8a} , mayor es la fuerza de acidez del sitio de coordinación de Lewis.
- (viii) Los óxidos donde fue adsorbida la piridina son SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 .
- (ix) Zeolitas CaY, NaH y HY.
- (x) Esta banda no está presente en el rango de la piridina protonada, por lo que se utiliza para determinar la acidez de Lewis.

Tabla 2.3. Recopilación de la asignación de bandas vibracionales de infrarrojo de piridina enlazada mediante puentes de hidrógeno, piridina líquida, vapor de piridina y piridina fisisorbida (i).

Especie (ii)	Posición de la banda (cm^{-1})	(Asignación) Tipo de vibración y enlace involucrado	Modo de vibración	Compuestos usados para la asignación	Referencia
Py-pte H	1600-1580 (iii,iv) (f)	-	-	Sólidos ácidos (v)	[31]
	1600-1580	ν_{CCN}	8a (vi)	Py/óxidos	[33,34] de [29]
Py-pte H	1490-1485 (d)	-	-	Sólidos ácidos (v)	[31]
Py-pte H	1447-1440 (iii,iv) (mf)	-	-	Sólidos ácidos (v)	[31]
	1447-1440	ν_{CCN}	19b (vi)	Py/óxidos	[33,34] de [29]

Py	1600	-	-	Py en CCl ₄	[31]
Py	1587	vCCN	8a	Py líquida	[29]
	1583	vCC	-	Py en CCl ₄	[31]
	1583	vCCN	8a	C ₅ H ₅ N	[24]
	1582	vCC (N)	8a	Py gaseosa	[29]
	1579 (f)	vCC (N)	8a	Py líquida	[32]
Py	1577	-	8b	C ₅ H ₅ N	[24]
	1573 (hombro)	vCC (N)	-	Py en CCl ₄	[31]
	1572 (m)	vCC (N)	8b	Py líquida	[32]
Py	1481	vCC (N)	19a	C ₅ H ₅ N	[24]
	1478	vCC, δ CC	-	Py en CCl ₄	[31]
	1478 (f)	vCC (N)	19a	Py líquida	[32]
Py	1449, 1433 (vii)	vCCN	19b	Py líquida	[29]
	1440	vCC, δ CC	-	Py en CCl ₄	[31]
	1439 (mf)	vCCN	19b	Py líquida	[32]
	1438	vCCN	19b	Py gaseosa	[29]
	1436	vCC (N)	19b	C ₅ H ₅ N	[24]
Py-F	1585	vCCN	8a (viii)	Py/óxidos	[35] de [29]
Py-F	1445, 1435 (vii)	vCCN	19b (viii)	Py/óxidos	[35] de [29]

- (i) Intensidad de las bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, medio; d, débil; md, muy débil; var, variable.
- (ii) Py- pte H, piridina enlazada mediante puentes de hidrógeno; Py, piridina líquida; P-F, piridina fisisorbida.

- (iii) La separación entre la piridina enlazada mediante puentes de hidrógeno y piridina coordinada (base de Lewis) no está bien definida únicamente por la frecuencia de la banda. Se deben utilizar otras condiciones de ser posible, como la facilidad de evacuación, etc.
- (iv) La frecuencia de la banda parece aumentar al incrementar la fuerza del enlace.
- (v) Los sólidos ácidos utilizados fueron sílice, η -alúmina y un catalizador de crackeo Houdry M-46.
- (vi) La relación entre la intensidad de las bandas es $I_{19b}/I_{8a} \sim 1$.
- (vii) Bandas conjuntas.
- (viii) La relación entre la intensidad de las bandas $I_{19b}/I_{8a} < 1$.

2.7 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es otra técnica de caracterización muy utilizada en el estudio de catalizadores la cual se basa en la dispersión inelástica de la luz debido al efecto Raman. Más información de este efecto se encuentra en el Apéndice 2.

En la Fig. 2.9 se presenta un esquema que simplifica el tipo de señal que se miden en ambas técnicas de espectroscopía.

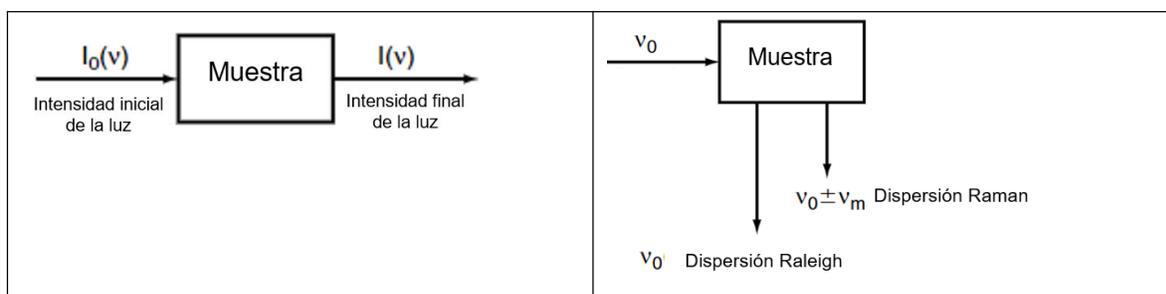


Figura 2.9. Representación esquemática de las diferencias entre espectroscopía de infrarrojo y Raman, respectivamente [36].

La espectroscopía Raman es útil para detectar vibraciones moleculares de especies de óxidos metálicos en la superficie de soportes de óxidos de especies

de M-O y M-O-M [37]. En el caso del objeto de estudio, los enlaces Mo-O, Co-O, Mo-O-Co y Mo-S en diferentes especies de Mo pueden ser diferenciadas. A continuación, se encuentran asignaciones para diversas especies de Mo y Co reportadas en la literatura.

Tabla 2.4. Recopilación de asignaciones de frecuencias en espectroscopía Raman de CoMoO_4 (i).

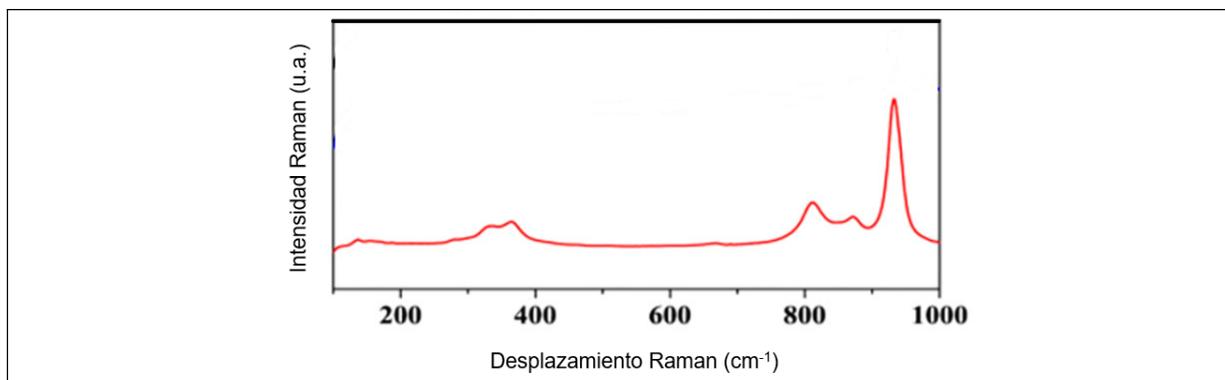


Figura 2.10. Espectro Raman de CoMoO_4 (diagrama modificado de [38]).

Frecuencia (cm^{-1})	Especie	Referencia
935 (mf)	Modos de vibración de Mo-O-Co	[38]
930	Vibración de tensión de Mo-O-Co	[39]
930	Tensión de Mo-O-Co en CoMoO_4	[40]
874 (m)	Modos de vibración de Mo-O-Co	[38]
873	Vibración de tensión de Mo-O-Co	[39]
870	Tensión de Mo-O-Co en CoMoO_4	[40]
817 (f)	Modos de vibración de Mo-O-Co	[38]
810	Vibración de tensión de Mo-O-Co	[39]
370 (m)	Modos de vibración de Mo-O-Co	[38]
356	Vibración de tensión de Mo-O-Co	[39]
334 (m)	Modos de vibración de Mo-O-Co	[38]

(i) Intensidad de las bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, medio.

Tabla 2.5. Recopilación de asignaciones de frecuencias en espectroscopía Raman de $(\text{MoO}_4)^{2-}$ tetraédrico.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Especie	Referencia
916	Tensión Mo=O de MoO ₄ ²⁻ con simetría tetraédrica distorsionada	[40]
900	MoO ₄ ²⁻ tetraédrico	[41]
892	Tensión de Mo=O en especies molibdato tetraédrico	[40]
807	Tensión de Mo=O en especies molibdato tetraédrico	[40]

Tabla 2.6. Recopilación de asignaciones de frecuencias en espectroscopía Raman de MoO₃ (i).

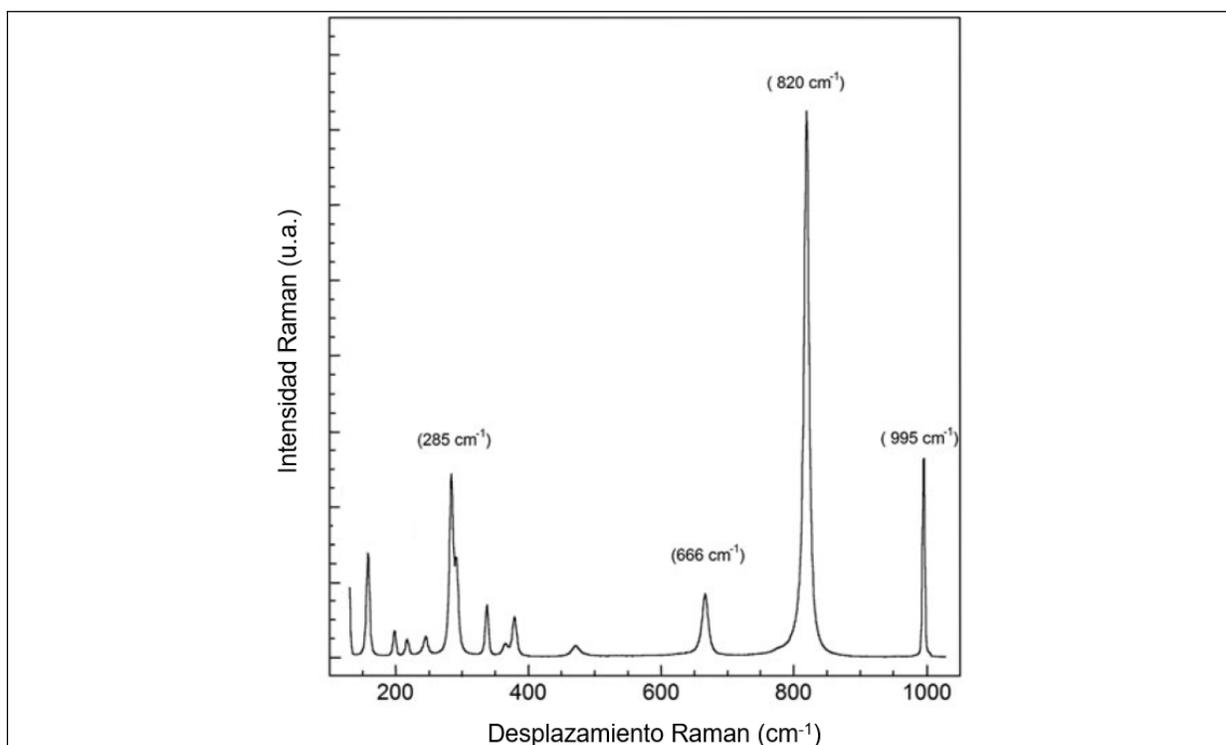


Figura 2.11. Espectro Raman de MoO₃ tomado a temperatura ambiente con un láser de 632.8 nm [42].

Frecuencia (cm ⁻¹)	Especie	Referencia
1006	MoO ₃ en bulk	[41]
995	Tensión asimétrica de MoO ₃ en bulk	[41]
995 (f)	Tensión simétrica de átomos terminales de O en MoO ₃	[42]
994	Tensión simétrica del enlace terminal Mo=O en α-MoO ₃	[43]
990	Tensión simétrica de enlace Mo=O terminal en MoO ₃ .	[44]

825	Mo-O-Mo en MoO ₃	[41]
825	Tensión asimétrica de enlaces Mo-O-Mo puenteados de MoO ₃	[44]
820 (mf)	Tensión simétrica de átomos terminales en MoO ₃	[42]
815	Tensión asimétrica de enlaces puenteados Mo-O-Mo	[43]
666 (m)	Tensión asimétrica de los puentes Mo-O-Mo en MoO ₃	[42]
285	Flexión de oxígenos terminales en MoO ₃	[41]
285 (f)	Flexión de oxígenos terminales en MoO ₃	[42]

(i) Intensidad de las bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, medio.

Tabla 2.7. Recopilación de asignaciones de frecuencias en espectroscopía Raman de (Mo₇O₂₄)⁶⁻ (i).

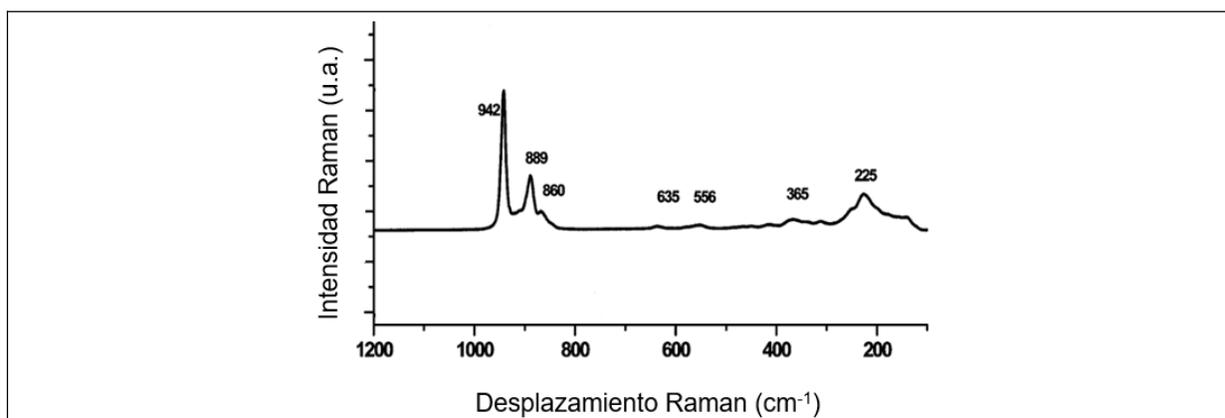


Figura 2.12. Espectro Raman de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (diagrama modificado de [43]).

Frecuencia (cm ⁻¹)	Especie	Referencia
946	Tensión simétrica de Mo=O terminales en Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	[41]
944	Mo=O en Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	[40]
942 (f)	Vibración de tensión simétrica de unidades distorsionadas de MoO ₆ en (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	[41]
942	Vibración de Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	[44]
937	Heptamolibdato (Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻)	[40]
893	Vibración simétrica de unidades de MoO ₆ distorsionadas en aniones polimolibdatos (heptamolibdato Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻).	[44]
889 (f)	Tensión asimétrica de unidades de MoO ₆ en (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	[43]
886	Heptamolibdato	[40]

	(Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻)	
860-850	Vibración asimétrica de unidades de MoO ₆ distorsionadas en polimolibdatos (heptamolibdato Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻)	[44]
860 (m)	Tensión asimétrica de unidades de MoO ₆ en (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	[43]
840	Tensión asimétrica Mo-O-Mo de especies molibdato octaédricas	[40]
225	Modos de vibración de flexión	[43]

(i) Intensidad de las bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, medio

Tabla 2.8. Recopilación de asignaciones de frecuencias de flexión de especies oxidadas de Mo en espectroscopía Raman.

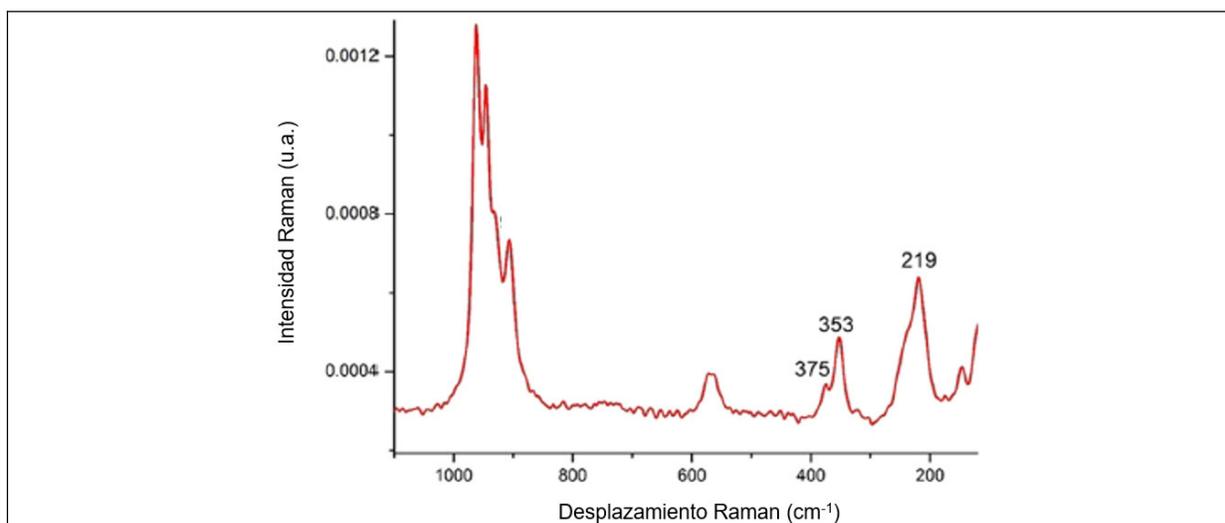


Figura 2.13. Espectro Raman de NiMoP-sol [45]

Frecuencia (cm ⁻¹)	Especie	Referencia
375	Flexión de enlaces Mo=O en AlMo ₆ y NiMo ₆	[45]
~360-350	Flexión Mo=O	[44]
360	Modo de flexión de unidades de MoO ₆ de (Mo ₇ O ₂₄) ⁶⁻	[46]
357	Modo de flexión de Mo=O de MoO ₃ /SiO ₂	[46]
353 (PC)	Flexión de enlaces Mo=O en AlMo ₆ y NiMo ₆	[45]
333	Flexión de unidades de MoO ₄ en dímero de Mo ₂ O ₇	[43]
320	Modo de flexión de unidades de MoO ₄ hidratadas	[46]
315	Flexión simétrica y asimétrico de unidades de MoO ₄ y	[43]

	MoO ₆ presentes en Mo ₂ O ₇ lineales	
~300	Modo de flexión de Mo=O de MoO ₃ /Al ₂ O ₃	[46]
225	Modos de vibración de flexión en heptamolibdato	[43]
218	Flexión Mo=O	[44]
241	Vibración de deformación del enlace Mo-O-Mo	[47]
219 (PC)	Vibraciones de deformaciones Mo-O-Mo en AlMo ₆ y NiMo ₆	[45]

Tabla 2.9 Recopilación de asignaciones de frecuencias en espectroscopía Raman para otras especies oxidadas de molibdeno.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Especie	Referencia
970	Mo=O en cúmulos de polimolibdatos grandes tales como Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	[40]
960	Tensión simétrica de M=O en Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	[41]
960	Fases de polimolibdato	[48]
932	Unidades más pequeñas de Mo como Mo ₂ O ₇ ²⁻	[40]

Tabla 2.10. Recopilación de asignaciones de espectroscopía Raman para especies sulfuradas de molibdeno.

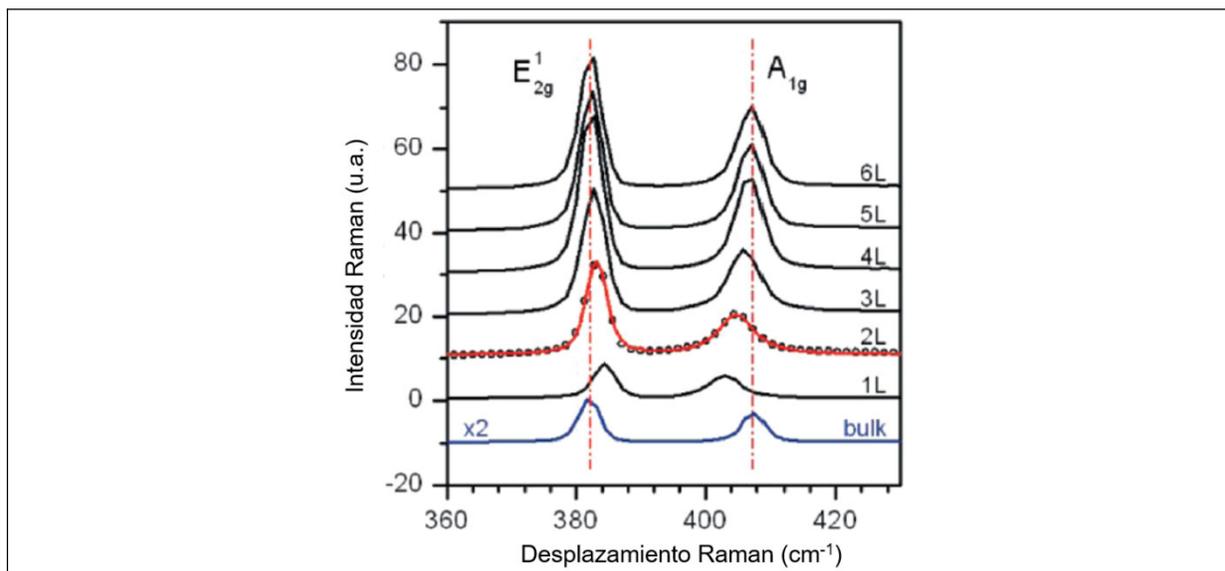


Figura 2.14. Espectro Raman de capas (nL) y MoS₂ en bulk [50].

Frecuencia (cm ⁻¹)	Especie	Referencia
--------------------------------	---------	------------

409	Vibración en el plano del modo de MoS ₂	[41]
409	Vibración fuera del plano	[49]
408	Modo vibracional de la capa de S-M-S	[42]
~407 (DM)	Modo vibracional del cristal 2H-MoS ₂ en bulk	[50]
404	Fase de MoS ₂	[48]
402	Enlace S-Mo-S del modo de vibración perpendicular al plano basal	[51]
~384	Modo vibracional del cristal 2H-MoS ₂ en bulk	[50]
383	Vibración en plano basal	[48]
383	Modo vibracional de la capa de S-M-S	[42]
380	Vibración fuera del plano de MoS ₂	[41]
377	Fase de MoS ₂	[48]
370	Tensión a lo largo del plano basal de Mo-S	[51]
342	Formación de enrejados de una capa de MoS ₂	[51]
287	Vibración E _{1g} (de baja Intensidad)	[49]
286	Modo vibracional de la capa de S-M-S	[42]

Tabla 2.11. Recopilación de asignaciones de espectroscopía Raman para Co₃O₄.

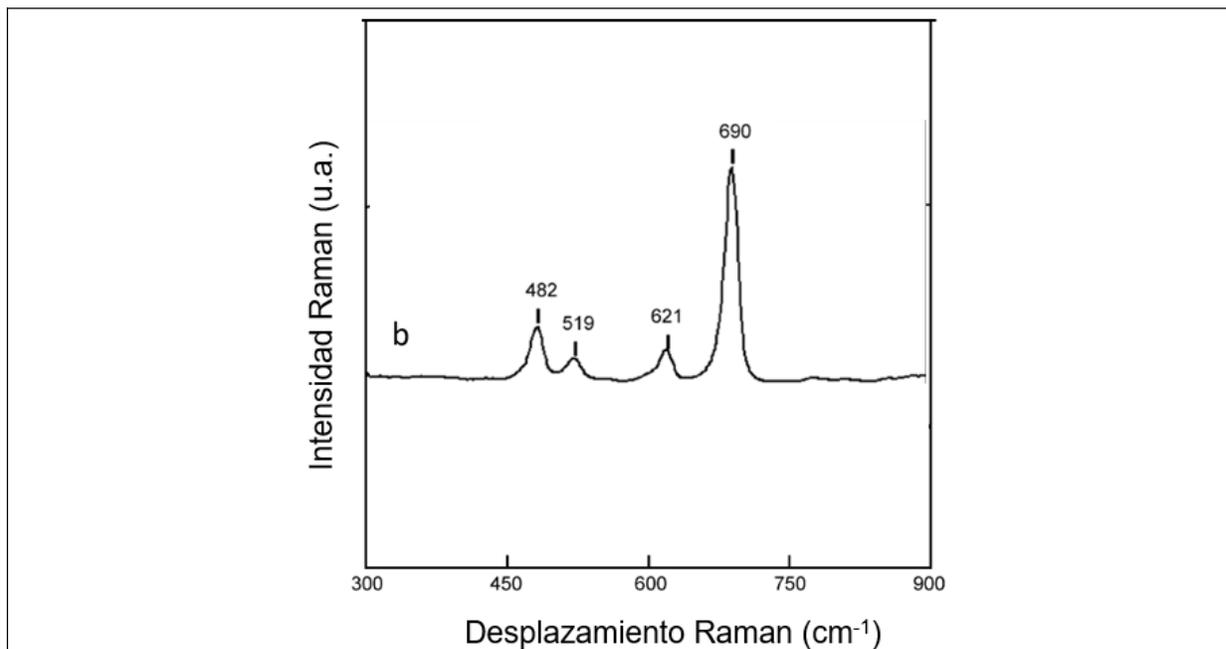


Figura 2.15. Espectro Raman de Co₃O₄ (diagrama modificado de [53]).

Frecuencia (cm ⁻¹)	Especie	Referencia
694	Co ₃ O ₄	[52]
690	Modo de vibración de Co ₃ O ₄ de la fase cristalina	[53]
677	Co ₃ O ₄	[54]

663	Co ₃ O ₄ cristalino	[55]
621	Co ₃ O ₄	[53]
615	Co ₃ O ₄	[54]
600	Co ₃ O ₄ cristalino	[55]
528	Co ₃ O ₄	[52]
520	Co ₃ O ₄	[54]
519	Co ₃ O ₄	[53]
512	Co ₃ O ₄ cristalino	[55]
488	Co ₃ O ₄	[52]
482	Co ₃ O ₄	[53]
475	Co ₃ O ₄	[54]
464	Co ₃ O ₄ cristalino	[55]

Tabla 2.12. Recopilación de asignaciones de espectroscopía Raman para aluminato de cobalto (CoAl₂O₄).

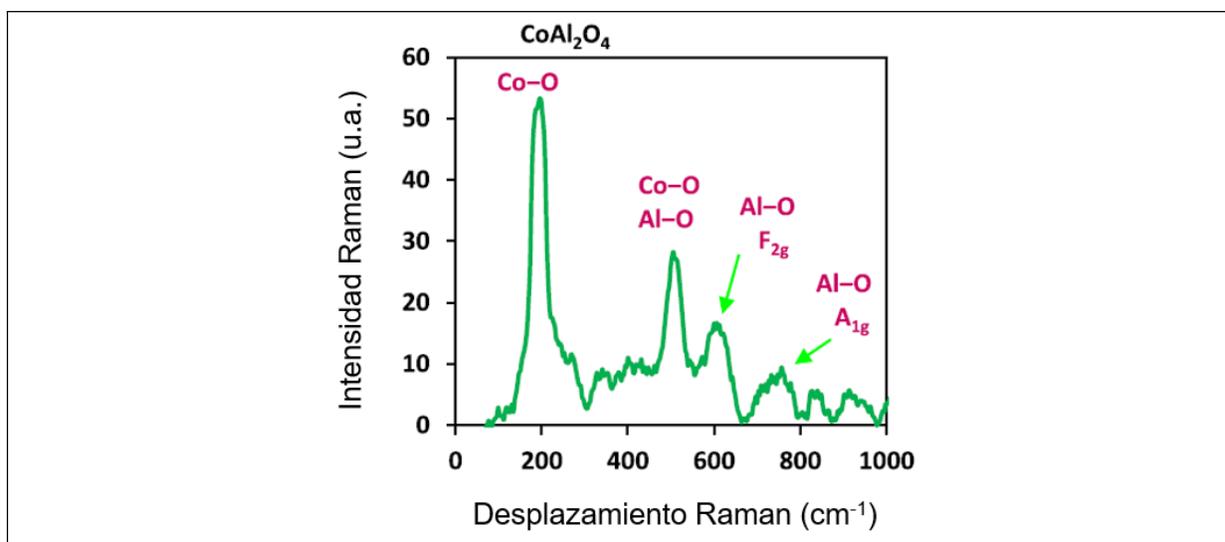


Figura 2.16. Espectros Raman de CoAl₂O₄ [56].

Frecuencia (cm ⁻¹)	Especie	Referencia
750	Vibración del enlace Al-O en CoAl ₂ O ₄	[56]
621	Vibración de tensión simétrica del enlace Al-O en CoAl ₂ O ₄	[56]
615	Vibraciones de CoAl ₂ O ₄	[57]
516	Vibraciones de CoAl ₂ O ₄	[57]
511	Combinación de vibraciones de tensión simétrica de	[58]

	enlaces Co-O y Al-O	
416	Vibración de CoAl_2O_4	[57]
201	Vibración de deformación del enlace Co-O	[56]
201	Vibración de CoAl_2O_4	[57]

La espectroscopía Raman y la espectroscopía de IR son técnicas complementarias, ambas revelan información acerca de la naturaleza de especies de óxidos metálicos presentes en catalizadores soportados en óxidos metálicos. En general, la espectroscopía Raman es mejor para observar vibraciones simétricas de grupos no polares mientras que la espectroscopía de IR es mejor para vibraciones asimétricas de grupos polares [38]. Utilizando ambas técnicas se puede obtener una caracterización más completa acerca de la estructura molecular de las especies de Mo y Co y la acidez de Brønsted que estas pudieran generar en la superficie.

3 Objetivos

3.1 Objetivo general

Caracterizar la acidez de catalizadores de HDS CoMo/Al₂O₃ preparados con cantidades crecientes de Co ((Co/(Co+Mo)) = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) en forma calcinada y sulfurada y tratar de identificar las especies responsables de la acidez.

3.2 Objetivos particulares

- Analizar la evolución de productos de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT.
- Caracterizar la presencia de acidez de Brønsted por medio del análisis FT-IR de piridina adsorbida la serie de catalizadores CoMo/Al₂O₃ en forma calcinada.
- Caracterizar la presencia de acidez de Brønsted por medio del análisis FT-IR de piridina adsorbida la serie de catalizadores CoMo/Al₂O₃ en forma sulfurada.
- Identificar especies presentes en el catalizador que pudieran ser las responsables de la acidez de Brønsted por medio de espectroscopía Raman la serie de catalizadores CoMo/Al₂O₃ en forma calcinada.
- Identificar especies presentes en el catalizador que pudieran ser las responsables de la acidez de Brønsted por medio de espectroscopía Raman la serie de catalizadores CoMo/Al₂O₃ en forma sulfurada.
- Analizar la evolución de la acidez en la serie comparando resultados de reacción junto con los de espectroscopía.

4 Desarrollo experimental

4.1 Preparación de catalizadores

Los catalizadores utilizados fueron preparados con anterioridad en el laboratorio siguiendo el procedimiento que se presenta a continuación [59].

- 1) Acondicionamiento del soporte: Se molieron esferas de alúmina (Sasol, 207 m²/g) en un mortero de cerámica, y el polvo obtenido se hizo pasar por mallas #100 y #150 para seleccionar las partículas de ese tamaño. Posteriormente, se llevó a cabo la calcinación de la alúmina en las siguientes condiciones:

T de calcinación	Rampa de calentamiento	Tiempo de calcinación
550 °C	5 °C/min	4 h

Terminando la calcinación, se deja enfriar la alúmina y se coloca en un desecador con sílica gel y se cierra con vacío.

- 2) Impregnación del soporte: Esta se realizó mediante impregnación incipiente simultánea. Se calculó la cantidad necesaria de cada sal y del volumen de impregnación del soporte para generar catalizadores con relación $Co/(Co+Mo)=0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 . Los precursores de átomos de Co y Mo fueron una disolución de nitrato de cobalto hexahidratado, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y una disolución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.
- 3) Maduración del catalizador: La maduración permite que la solución impregnada se difunda en todos los poros del soporte. Para esto se coloca el catalizador en el madurador (recipiente cerrado con agua en el interior) y durante 2 horas, cada 15 minutos, se saca para homogenizar el catalizador esparciéndolo con una espátula, y posteriormente se reintroduce al madurador. Una vez acabadas las 2 horas se deja reposar por 2 horas más en el equipo.
- 4) Primer secado: Se coloca el catalizador en un desecador que contiene sílica gel, se extrae todo el aire del desecador, y se deja así una hora. Después, se saca el catalizador y se mueve con una espátula para homogeneizar, y finalmente se reintroduce al desecador. Se extrae el aire y se deja

aproximadamente durante 12 horas. Este procedimiento elimina agua contenida en los poros del soporte.

- 5) Segundo secado: Se introduce el catalizador a una estufa donde, iniciando a temperatura ambiente, se calienta con una velocidad de $\sim 1^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 120°C , removiendo dentro de la estufa cada 10 minutos para homogenizar. Se deja el catalizador a esta temperatura durante ~ 12 horas.
- 6) Calcinación dinámica del catalizador: Se introduce el catalizador en un calcinador con forma de U y se suministra una corriente de aire mientras este se calienta con un horno. Las condiciones de calcinación son las siguientes:

Flujo de aire seco	T de calcinación	Rampa de calentamiento	Tiempo
80 mL/min	500°C	$5^\circ\text{C}/\text{min}$	4 h

- 7) Después de la calcinación el catalizador se almacena en un frasco cerrado, de donde se toma para las diferentes pruebas.

En la Tabla 4.1 se presentan las características de los catalizadores estudiados en este trabajo.

Tabla 4.1. Composición de los catalizadores utilizados en los experimentos, en donde la letra “r” corresponde a la relación atómica $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$.

Catalizador	Nombre	%peso Mo	%peso Co
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ r=0.1	CoMoA-r0.1	8.37	1.00
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ r=0.2	CoMoA-r0.2	8.35	1.21
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ r=0.3	CoMoA-r0.3	8.27	2.18
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ r=0.4	CoMoA-r0.4	8.17	3.35

4.2 Experimentos de espectroscopía de infrarrojo de piridina adsorbida

Para realizar los experimentos de espectroscopía de infrarrojo de piridina adsorbida se deben realizar pastillas de catalizador que originalmente es un polvo. Las pastillas formadas se colocan en un portamuestras dentro de la celda de IR (ver Fig. 4.1 y 4.2). Posterior a esto se realiza un tratamiento de sulfuración o

calcinación y después una desgasificación de la pastilla con alto vacío a alta temperatura. Finalmente se realiza la adsorción de piridina y evacuaciones de ésta a temperatura ambiente, 150 y 320 °C. Se toman espectros de IR después de la sulfuración o calcinación, la desgasificación, adsorción y cada evacuación. Los experimentos de espectroscopía de infrarrojo de piridina adsorbida se realizan en un espectrofotómetro Nicolet iS50 FT-IR.



Figura 4.1. Celda de IR con portamuestras. Figura 4.2. Pastilla en portamuestras.

4.2.1 Elaboración de pastillas

La calidad de los espectros de IR de piridina adsorbida depende, en gran medida, de las características de la pastilla. Esta debe tener una superficie homogénea (color uniforme en la superficie en el momento de preparación), así como un espesor (mg de catalizador/cm² de pastilla) aproximadamente igual en todos los experimentos. La pastilla debe ser suficientemente delgada para que el haz de luz IR pueda atravesarla de forma adecuada.



Figura 4.3. Polvo de catalizador. Figura 4.4. Dado. Fig. 4.5. Prensa hidráulica.

La metodología establecida para la elaboración de la pastilla es la siguiente:

- 1) Moler el catalizador en un mortero de ágata para eliminar grumos (ver Fig. 4.3).
- 2) Pesar ~20 mg de catalizador.
- 3) Colocar una mica circular de acetato en el dado de elaboración de pastillas y agregar el polvo de catalizador (ver Fig. 4.4).
- 4) Distribuir el catalizador apoyándose de una navaja asegurándose de que sea lo más homogéneo posible.
- 5) Colocar otra mica arriba cubrir el catalizador.
- 6) Aplicar una presión con la prensa hidráulica de 5 toneladas (ver Fig. 4.5).
- 7) Remover las micas y colocar la pastilla en un desecador con sílica gel.

Se elaboran varias pastillas para cada catalizador y se observan a través de una lupa para determinar cuál tiene la distribución más homogénea.

La pastilla seleccionada se coloca en el portamuestras, para esto se deben recortar un poco los bordes con una navaja debido a que el portamuestras es de menor tamaño que la pastilla. Posteriormente se coloca el anillo que sujeta la pastilla, y el portamuestras se introduce dentro de la celda, cuidando que la pastilla siempre esté bien colocada.

4.2.2 Calcinación o sulfuración de la pastilla

Para cada relación $Co/(Co+Mo)$ se realizaron experimentos con una pastilla sulfurada y una pastilla calcinada. Estos tratamientos se hacen en líneas diferentes para evitar contaminación proveniente de cada línea.

Para la calcinación se usa un sistema ilustrado en la figura 4.6.

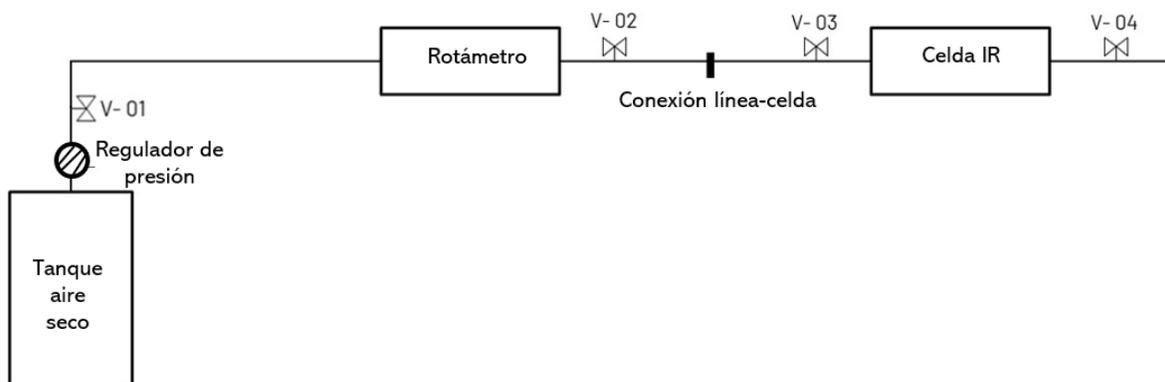


Figura 4.6. Diagrama de la línea de calcinación.

Las condiciones de calcinación son las siguientes:

Flujo de aire seco	T de calcinación	Rampa de calentamiento	Tiempo
50 mL/min	500 °C	5 °C/min	4 h

Y el procedimiento es:

- 1) Se coloca el portamuestras en la zona de calentamiento de la celda, cuidando que la pastilla quede bien asentada horizontalmente, con el anillo arriba, y que la pastilla de catalizador quede en el centro de la zona de calentamiento. Para mover el portamuestras dentro de la celda, el procedimiento es hacer movimientos laterales teniendo mucho cuidado de que el portamuestras no choque con los bordes de la celda.
- 2) Conectar la celda de IR en la línea de calcinación, colocar el termopar justo arriba de la pastilla, poner la cinta de calentamiento y manta aislante rodeando la celda, y fijar el sistema con cordones aislantes (ver Fig. 4.8).
- 3) Se abre el flujo de aire seco en toda la línea (en el orden V-01, V-02, V-03 y V-04, ver Fig. 4.6) y se dejar fluir el aire durante 15 minutos a temperatura ambiente.
- 4) Ajustar con el rotámetro un flujo de 50 mL/min. La calibración del rotámetro se realizó previamente con un burbujómetro.

En este paso es necesario corroborar que las conexiones están correctamente hechas y que el gas está pasando por la celda. Para esto, a la salida de la celda de IR se conecta una manguera que se mete un vaso de precipitados con agua y se observa si la cantidad de burbujas generadas son las esperadas.

- 5) Se inicia el programa de calentamiento y se deja correr la calcinación, revisando periódicamente que el gas está fluyendo adecuadamente.
- 6) Terminada la calcinación, se deja enfriar la celda en el mismo flujo de aire seco hasta alcanzar la temperatura ambiente.
- 7) Se coloca la celda en la línea de vacío para hacer el tratamiento de desgasificación al día siguiente.
- 8) Se retira el aire con vacío en la conexión entre la celda de IR y la línea de vacío.

La sulfuración por su lado se lleva a cabo en un sulfurador, el cual cuenta con un horno conectado a un control de temperatura y válvulas para regular el paso del gas, como se observa en el Fig. 4.7.

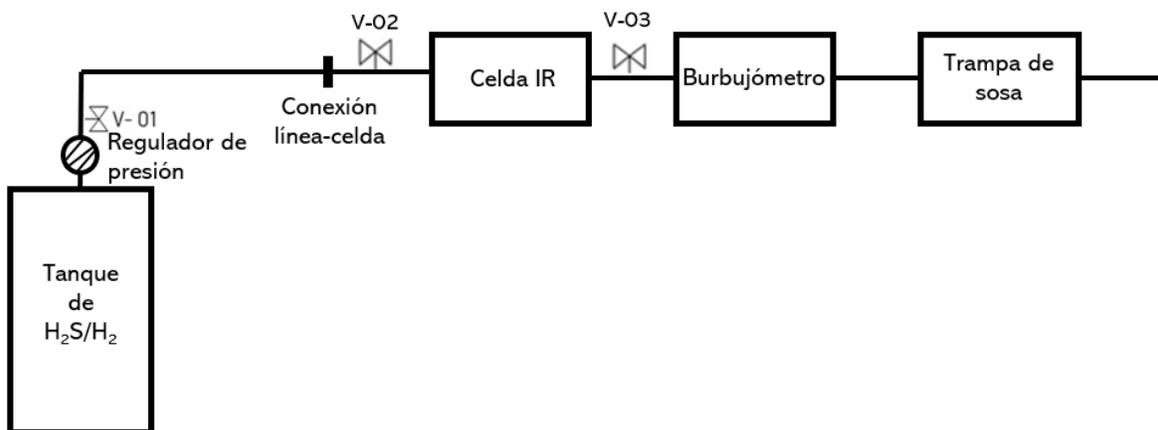


Figura 4.7. Diagrama de la línea de sulfuración.

Las condiciones para llevar a cabo el procedimiento de sulfuración se presentan a continuación:

Flujo de H ₂ S/H ₂ (15%)	Temperatura de sulfuración	Rampa de calentamiento	Tiempo
---	-------------------------------	---------------------------	--------

~15 mL/min	400 °C	5 °C/min	4 h
------------	--------	----------	-----

Los pasos para hacer la sulfuración son los siguientes:

- 1) Se coloca el portamuestras con la pastilla dentro de la celda de IR en la zona de calentamiento, cuidando que la pastilla quede en posición horizontal y con el anillo bien colocado arriba.
- 2) La celda de IR se coloca en el horno de la línea de sulfuración, con el termopar cercano a la pastilla, y se cierra el horno (ver Fig. 4.9).
- 3) Se abre el flujo en toda la línea (en el orden V-01, V-02 y V-03) y se deja fluir la mezcla de gas durante 15 minutos (ver Fig. 4.7).
- 4) Se ajusta a un flujo de 15 mL/min midiendo con un burbujómetro. Durante la sulfuración, se revisa periódicamente que el flujo de gases sea adecuado.
- 5) Se inicia el programa de calentamiento del control de temperatura.
- 6) Terminada la sulfuración, se deja enfriar a temperatura ambiente en el mismo flujo de gases. Cuando está a temperatura ambiente, se cierran las válvulas de la celda, de manera que queda aislada del aire circundante.
- 7) Se coloca la celda de IR en la línea de vacío para realizar la desgasificación de la superficie el día siguiente.
- 8) Se retira el aire con vacío en la conexión entre la celda de IR y la línea de vacío.



Figura 4.8. Celda de IR en la línea de calcinación. Figura 4.9. Celda de IR en la línea de sulfuración.

4.2.3 Tratamiento de preparación de la pastilla para la adsorción

Antes de realizar la adsorción de piridina, la pastilla se somete a un tratamiento de desgasificación y alta temperatura con la línea de vacío. La línea es un sistema que utiliza una bomba mecánica, una bomba difusora y un dedo frío con nitrógeno líquido, que trabajan para disminuir la presión hasta el orden de 1×10^{-5} Torr aproximadamente. El sistema se puede alinear para trabajar en varios niveles:

- Vacío primario: Solo opera la bomba mecánica generando presión de $\sim 10^{-2}$ Torr (se puede utilizar para remover aire o algún otro gas por la línea de gases evitando el paso por el equipo de alto vacío).
- Alto vacío: Opera con la bomba mecánica, bomba difusora y dedo frío alcanzando el vacío de $\sim 1 \times 10^{-5}$ Torr.

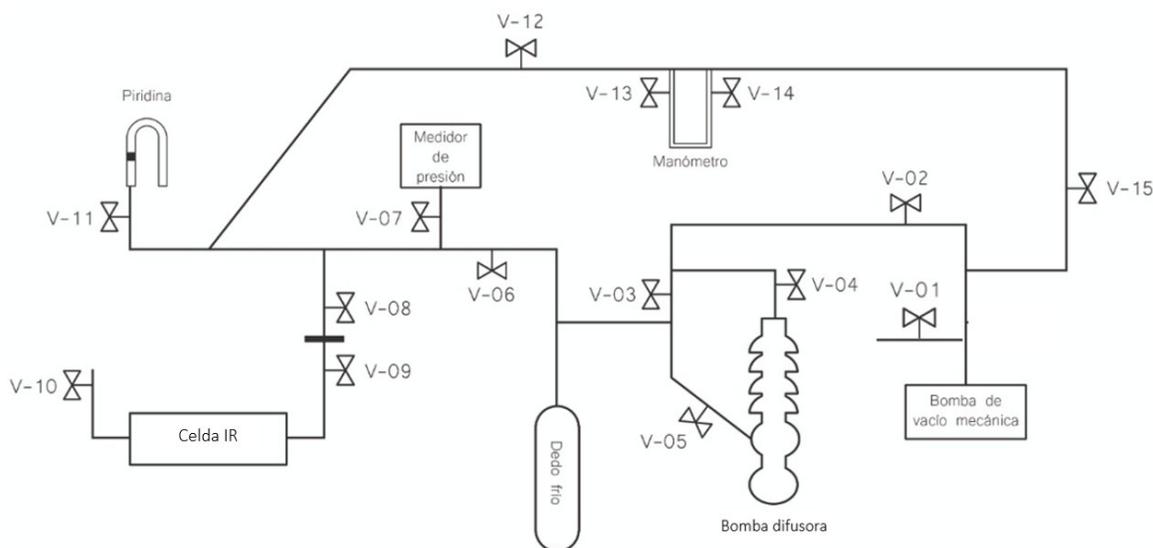


Figura 4.10. Diagrama de la línea de vacío.

El tratamiento previo a la adsorción consiste en una desgasificación de la superficie de la pastilla. El objetivo es remover cualquier molécula adsorbida en la superficie que pudiera evitar la adsorción de la piridina. Para hacer esto se somete la pastilla a vacío primario durante 5 minutos a temperatura ambiente para

remover el excedente de gases provenientes de la sulfuración o calcinación. Después, sigue un tratamiento con alto vacío durante 2 horas a temperatura ambiente y 2 horas a 450 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Para iniciar el experimento se deben seguir los siguientes pasos (ver Fig. 4.10):

- 1) Con todas las válvulas cerradas, se enciende la bomba mecánica durante 15 minutos.
- 2) Abrir la válvula V-02 y esperar al menos 5 minutos.
- 3) Abrir la válvula V-03 hacia el dedo frío (revisar que V-04 y V-05 de la bomba difusora estén cerradas) y esperar al menos 5 minutos.
- 4) Colocar el termo Dewar en el dedo frío y agregar nitrógeno líquido. Esperar 5 minutos para que esté operando de forma correcta.
- 5) Abrir la bomba difusora (cerrando V-03 y abriendo V-04 Y V-05) e iniciar el calentamiento con el reóstato en 68%.

Es importante iniciar el calentamiento de la bomba difusora ya que hay vacío de la bomba mecánica y el dedo frío.

- 6) Abrir válvulas V-06 y V-07 para integrar la zona de la línea que llega a la celda de infrarrojo y el medidor de vacío.

Con estos pasos anteriores ya se encuentra en operación la línea de vacío y se deberían alcanzar presiones del orden de 10^{-5} torr (alto vacío).

- 7) Evacuar los gases de la celda de IR a través de la línea de gases. Para hacerlo se debe aislar la zona de alto vacío cerrando las válvulas del medidor (V-07), y las válvulas V06 y V02. Abrir las válvulas V-15, V-12, V-08 y V-09 y esperar 5 minutos para que se evacue el gas del interior de la celda y se alcance el vacío primario.

Estos pasos son para retirar el excedente de gases provenientes de la sulfuración y calcinación, ya que, para hacer contacto con la línea de alto vacío, la celda de IR debe encontrarse por lo menos en condiciones de vacío primario.

- 8) Cerrar la línea de gases (cerrando válvulas en el orden V-09, V-08, V-12, V15).

- 9) Abrir nuevamente la línea de vacío (V02, V06, V07) y esperar unos minutos hasta que se recupere el alto vacío (10^{-5} Torr).
- 10) Abrir la válvula V-08 y dejar operar durante un par de minutos. Se espera a que se recupere el alto vacío y se observa que la temperatura de la bomba permanezca sin alteraciones para asegurarse de que no hay fugas en la unión de la celda con la línea.
- 11) Se abre la válvula V-09 para iniciar la desgasificación junto con el programa de calentamiento del controlador de temperatura.
- 12) Al terminar el programa de calentamiento, se cierran las válvulas V08 y V09 y se aísla la zona de alto vacío (válvulas V06 y V02) y el medidor de vacío (V07).

Una vez que la pastilla se encuentra con la superficie desgasificada y a temperatura ambiente, se desconecta la celda de la línea de vacío, se lleva la celda al espectrofotómetro y se toma un primer espectro (Py-Superficie desgasificada). Enseguida se puede iniciar la adsorción de piridina.

4.2.4 Adsorción de piridina

La adsorción de piridina se realiza en una atmósfera de 10 Torr de piridina durante 5 minutos a temperatura ambiente. Los pasos para realizar la adsorción de piridina se encuentran a continuación.

- 1) Volver a colocar la celda en la conexión celda-línea.
- 2) Evacuar el aire de la conexión celda-línea durante 5 min, abriendo las válvulas V15, V12 y V08.
- 3) Abrir las dos ramas del manómetro (V-13 y V-14).
- 4) Cerrar la válvula de la bomba primaria (V15).
- 5) Realizar tres enjuagues con piridina, repitiendo los siguientes pasos: a) Abrir lentamente la válvula de la "U" invertida que contiene piridina (V11) vigilando que no se produzcan cambios bruscos y cerrarla después de unos 20 segundos. b) Abrir la válvula de la bomba mecánica (V15) para sacar el vapor de piridina durante 30 segundos.
- 6) Para preparar la adsorción de piridina en la pastilla: a) Cerrar la válvula de la bomba mecánica (V15); b) Cerrar la válvula V14 del manómetro; c) Abrir

- lentamente la válvula de la conexión de piridina con la línea (V11) evitando cambios bruscos; d) Medir en el manómetro hasta alcanzar una presión de 10 Torr, cerrando y abriendo un par de veces, si es necesario, la válvula V11; e) Cerrar la válvula de la piridina cuando se obtienen los 10 Torr.
- 7) Abrir la válvula de la celda (V09) para permitir la adsorción durante 5 min. Cerrar la celda posteriormente (V09).
 - 8) Abrir la rama cerrada del manómetro (V14) y se evacúa la línea de gases durante 2 minutos abriendo la válvula V15.
 - 9) Cerrar las válvulas de la conexión celda-línea y las del manómetro (V08, V13, y V14).
 - 10) Llevar la celda al espectrofotómetro para la toma de espectros, dejando la línea de gases en evacuación (V12 y V15 abiertas).

4.2.5 Evacuaciones de piridina

Se realizan evacuaciones de piridina para obtener información adicional sobre el comportamiento de las especies de piridina adsorbida. Las condiciones de las evacuaciones son las siguientes:

- 1) Evacuación a temperatura ambiente durante 5 minutos con vacío primario.
- 2) Evacuación a 150°C durante 15 minutos con alto vacío.
- 3) Evacuación a 320°C durante 15 minutos con alto vacío.

Para llevar a cabo la evacuación a T_{amb} se deben seguir las siguientes instrucciones, considerando que la línea de vacío ya se encuentra en operación y las entradas al alto vacío se encuentran cerradas:

- 1) Colocar la celda en la conexión celda-línea.
- 2) Remover aire de la conexión celda-línea (válvulas V-08, V-12 y V15 abiertas) durante 2 minutos.
- 3) Cerrar la línea de gases (válvulas V-12 y V-15) y la conexión celda-línea (V-08).
- 4) Abrir alto vacío (válvulas V-02, V-06 y V-07) durante 2 minutos.

- 5) Corroborar la ausencia de fugas en la conexión celda-línea abriendo la válvula V-08 y observando cambios en presión de la línea y temperatura del aceite de la bomba de difusión.
- 6) Cerrar alto vacío, primero V-07, V-06 y al final V-02.
- 7) Abrir la línea de gas (válvulas V-12 y V-15).
- 8) Empezar la desorción a temperatura ambiente abriendo la válvula V-09 durante 5 minutos.
- 9) Cerrar la válvula y llevar la celda al espectrofotómetro para toma de espectros.

En el caso de las evacuaciones a 150 y 320 °C, se somete la pastilla a alto vacío siguiendo las siguientes indicaciones:

- 1) Colocar la celda en la conexión celda-línea.
- 2) Remover aire de la conexión celda-línea (válvulas V-08, V-12 y V15 abiertas) durante 2 minutos.
- 3) Cerrar la línea de gases (válvulas V-12 y V-15) y la conexión celda-línea (V-08).
- 4) Abrir alto vacío (válvulas V-02, V-06 y V-07) durante 2 minutos.
- 5) Corroborar la ausencia de fugas en la conexión celda-línea abriendo la válvula V-08 y observando cambios en presión de la línea y temperatura del aceite de la bomba de difusión.
- 6) Abrir la celda (V-09) e iniciar el programa de control de temperatura de 150 o 320 °C, según corresponda.
- 7) Cerrar celda y conexión celda-línea después de la desorción al terminar el calentamiento (válvulas V-09 y V-08) y esperar a que la celda regrese a temperatura ambiente.
- 8) Llevar la celda al espectrofotómetro para toma de espectros.

Después de estos pasos, al terminar el experimento, se tienen espectros de a) la superficie recién desgasificada; b) la pastilla en contacto con 10 T de piridina; c) la muestra de piridina adsorbida después de desgasificar a T_{amb} , 150 °C y 320 °C (en total 3 espectros).

4.3 Espectroscopía Raman

Se analizaron por espectroscopía Raman muestras de CoA, MoA y CoMoA con relación 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 en estados sulfurado y calcinado con el fin de identificar la presencia de especies que pudieran ser las responsables de la acidez de Brønsted.

4.3.1 Sulfuración de catalizadores

La sulfuración se llevó a cabo en un reactor tubular en “U”. Para esto, se molieron previamente aproximadamente 0.23 g de catalizador con un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo.

Las condiciones de sulfuración fueron las siguientes:

Flujo de H ₂ S/H ₂ (15%)	T de sulfuración	Rampa de calentamiento	de Tiempo
~15 mL/min	400 °C	5 °C/min ¹	4 h

¹ Para el catalizador CoMoA-r0.3 se realizaron sulfuraciones con una rampa de calentamiento de 1°C/min y 10 °C/min adicional a la de 5 °C/min.

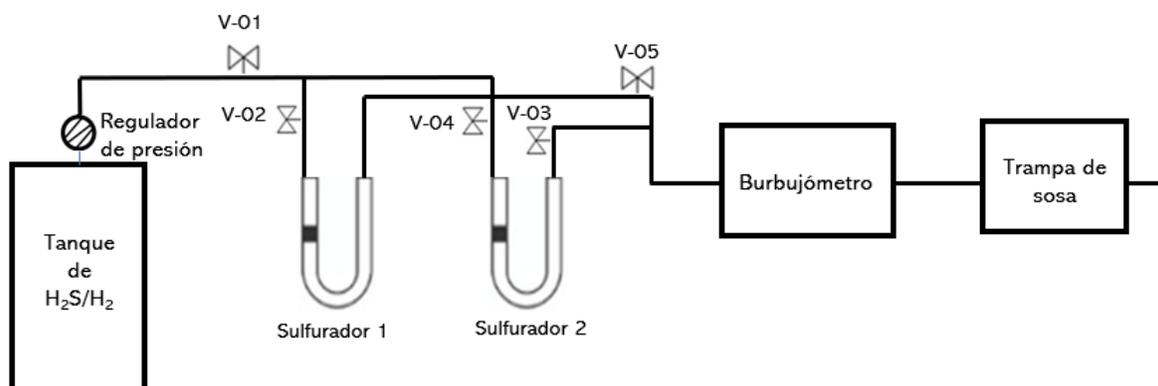


Figura 4.11. Diagrama de línea de sulfuración.

Las instrucciones para llevar a cabo la sulfuración son las siguientes:

- 1) Agregar el polvo de catalizador molido en el reactor tubular sin agitarlo para evitar que el polvo se compacte y dificulte el flujo de gas.

- 2) Colocar el reactor tubular en el sulfurador.
- 3) Colocar el termopar en el termopozo del reactor y acomodar el horno de calentamiento alrededor del reactor.
- 4) Hacer fluir el gas a lo largo de toda la línea (abriendo válvulas V-01, V-02, V-03, V-04 y V-05) durante 15 minutos. Durante este periodo se puede verificar que no existan fugas en la línea (sobre todo en el reactor).
- 5) Ajustar el flujo de gas a 15 mL/min a través de cada sulfurador utilizando el burbujómetro. Para este paso se cierran las válvulas V-02 y V-05 para ajustar el flujo en el sulfurador 2 o se cierran las válvulas V-03 y V-04 para ajustar el flujo en el sulfurador 1.
- 6) Iniciar programa de calentamiento del control de temperatura de ambos sulfuradores.
- 7) Revisar periódicamente el flujo de cada sulfurador (cerrar V-05 para revisar el flujo del sulfurador 1 o cerrar V-04 para revisar el flujo en el sulfurador 1) y el flujo total. La revisión de flujo de cada sulfurador debe realizarse con rapidez.
- 8) Terminada la sulfuración, se dejan enfriar a temperatura ambiente en el mismo flujo de gases. Cuando está a temperatura ambiente, se cierran las válvulas de los reactores.
- 9) Envasar las muestras sulfuradas en tubos en una atmósfera de argón. Este es un procedimiento delicado que se realiza con la finalidad de proteger la muestra sulfurada del aire y otros contaminantes.

En el caso de los catalizadores calcinados, estos se obtuvieron de los frascos donde se guardaron los catalizadores preparados originalmente. Se pesaron aproximadamente 0.23 g y se molieron en un mortero de ágata con la finalidad de obtener un polvo fino. Posteriormente se guardaron en un tubo.

4.3.2 Toma de espectros

Los espectros fueron tomados en un espectrofotómetro Raman DRX2 en las siguientes condiciones:

Longitud de onda del láser	Potencia	Magnificación del objetivo	Apertura de la ranura
532 nm	10 mW	50X	50nm

Para la toma de espectros se siguieron las siguientes indicaciones.

- 1) Colocar parte de la muestra en el portamuestras. En el caso de los catalizadores sulfurados, se retira el polvo de la parte superior del tubo y se coloca parte del polvo restante en la retina del microscopio, el cual estuvo mejor protegido del ambiente.
- 2) Distribuir el polvo en el portamuestras con una espátula.
- 3) Enfocar el microscopio del espectrofotómetro.
- 4) Tomar varios espectros a lo largo de toda la muestra, enfocando diferentes puntos cada vez.



Figura 4.12. Espectrofotómetro Raman DXR2.

Para cada catalizador se toman diferente número de espectros, dependiendo si observa si el catalizador es homogéneo o heterogéneo a nivel microscópico.

5 Resultados y análisis

Este trabajo de caracterización de sitios ácidos de catalizadores CoMo soportados en alúmina tiene su origen en los resultados obtenidos en el laboratorio de actividad de 4,6-DMDBT con catalizadores CoMo/Al₂O₃, ya que en los productos de reacción se encuentran compuestos provenientes de la isomerización y el rompimiento, que involucran pasos que requieren acidez de Brønsted para que se lleven a cabo.

Tomando en cuenta todos los diferentes productos de reacción observados, se construyó el esquema de reacción que se presenta en la Fig. 5.1. Puede verse que la ruta de hidrogenación/desulfuración-isomerización (HYDS-ISO, k_1) produce isómeros de productos parcialmente hidrogenados, y que estos productos se rompen (HYC, k_4). Estas dos reacciones requieren acidez de Brønsted en el catalizador.

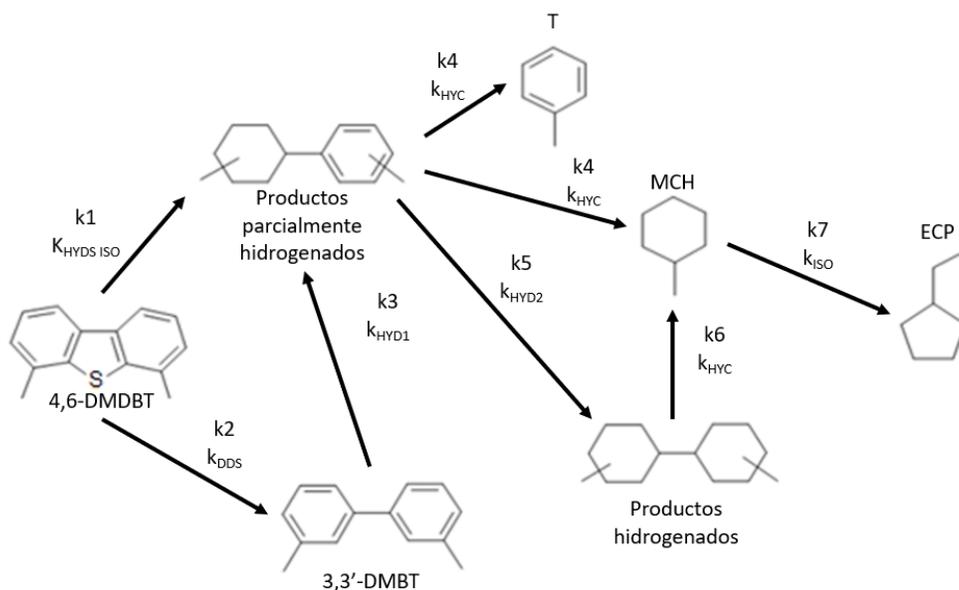


Figura 5.1. Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

La molécula 4,6-DMDBT se transforma tanto por la ruta HYDS-ISO (k_1) como por la ruta DDS (k_2), y la suma de las dos constantes de reacción indican la actividad global de la reacción catalítica. En la Fig. 5.2 se muestra la tendencia de la

actividad global (k_1+k_2) y del rompimiento ($2k_4$) en la serie de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados con cantidades crecientes de cobalto.

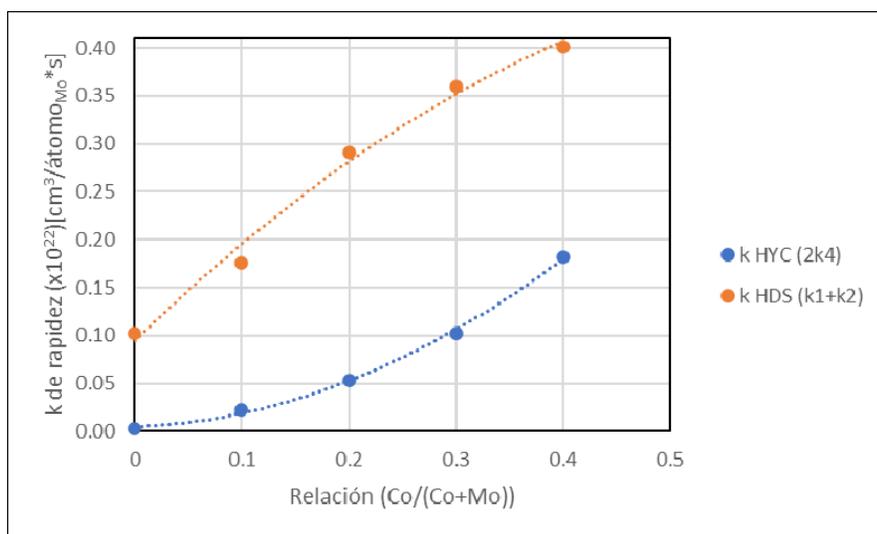


Figura 5.2. Constante de rapidez de HDS e HYC de 4,6-DMDBT obtenida en el laboratorio.

En la Fig. 5.2 se observa que el incremento en la cantidad de Co en el catalizador conlleva un incremento en la producción de productos de rompimiento, indicando la presencia de una mayor acidez de Brønsted. El catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tiene nula actividad de rompimiento, y la adición de pequeñas cantidades de Co ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3-r0.1$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3-r0.2$) generan un incremento moderado en la presencia de productos de rompimiento, por tanto, en la acidez de Brønsted. Por el contrario, la adición de las cantidades más altas de Co ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3-r0.3$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3-r0.4$), dan lugar a un incremento significativo en la acidez de Brønsted en los catalizadores. Entonces, de forma general, se considerarán como catalizadores con baja acidez de Brønsted los de relación $r0.1$ y $r0.2$, mientras que los catalizadores con relación $r0.3$ y $r0.4$ se considerarán catalizadores con alta acidez de Brønsted.

En las secciones siguientes se presentan los resultados de los experimentos de caracterización de catalizadores realizados con el fin de: (1) mostrar la presencia y evolución de los sitios con acidez de Brønsted; (2) explorar qué especies presentes en la superficie pueden ser el origen de este tipo de acidez.

5.1 Caracterización por espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida. Análisis de las regiones espectrales comprendidas entre 4000-1750 y 1350-1100 cm^{-1}

La técnica más usada para el estudio de acidez superficial en materiales sólidos es el análisis IR de piridina adsorbida, ya que permite diferenciar acidez de Lewis y acidez de Brønsted en los materiales.

Para el estudio de acidez de materiales sólidos mediante el análisis IR de piridina adsorbida normalmente se analiza la región del espectro de infrarrojo comprendida entre 1750-1350 cm^{-1} . Sin embargo, en los espectros obtenidos se observan señales fuera de esa región, por lo que se realizó un análisis, a fin de conocer si se puede obtener información complementaria sobre cómo responden los catalizadores a la adsorción y a los posteriores tratamientos de evacuación de piridina, y con ello poder discernir qué catalizadores presentan acidez de Brønsted.

La primera región estudiada corresponde a picos de baja frecuencia (menores a 1300 cm^{-1}) los cuales se presentan en la figura 5.3. En la tabla 5.2, se analizan los espectros para catalizadores calcinados y sulfurados en esta región.

Tabla 5.1. Descripción de los espectros en la región $<1300 \text{ cm}^{-1}$.

Picos de baja frecuencia ($<1300 \text{ cm}^{-1}$)
C-CoMoA-r0.3 En esta región se encuentran dos picos que provienen de la adsorción de piridina, porque 1) en el espectro de la superficie desgasificada no se observa ninguno, y 2) la intensidad de los picos disminuye a medida que se intensifica el tratamiento de evacuación. Se encuentra un pico que se desplaza desde 1217 cm^{-1} en la muestra con 10 Torr de Py hasta 1224 cm^{-1} conforme se hacen desorciones. Este pico coincide con la vibración 9a que se reporta en 1218 cm^{-1} para piridina libre. Existe una pequeña señal/hombro en $\sim 1235 \text{ cm}^{-1}$, la cual se define mejor en el espectro

<p>correspondiente a la evacuación a 150°C.</p> <p>El hombro en $\sim 1235 \text{ cm}^{-1}$ podría estar indicando la presencia de sitios ácidos de Brønsted fuertes, SABF (ver asignaciones en Tabla 2.1). El pico en 1217 cm^{-1} impide ver con claridad si existe un pico alrededor de 1227 cm^{-1}, asociado a la presencia de sitios ácidos de Lewis fuertes, SALF.</p> <p>Se encuentra un pico en 1148 cm^{-1} que se desplaza con el tratamiento hasta 1158 cm^{-1}, que coincide con picos de vapor de piridina que se observan en $\sim 1149 \text{ cm}^{-1}$. Para este pico no se tiene asignación en la literatura.</p>
<p>C-CoMoA-r0.2</p> <p>Se observan dos picos en los espectros en la región de baja frecuencia en ~ 1217 y $\sim 1148 \text{ cm}^{-1}$, cuya forma y comportamiento se describen de manera similar a los observados en los espectros obtenidos con la muestra calcinada CoMoA-r0.3, aunque en este caso se observa un pequeño hombro en $\sim 1202 \text{ cm}^{-1}$.</p>
<p>C-CoMoA-r0.1</p> <p>Misma descripción que C-CoMoA-r0.2.</p>
<p>C-CoMoA-r0.4</p> <p>Misma descripción que C-CoMoA-r0.3</p>
<p>S-CoMoA-r0.3</p> <p>Se observan dos picos en los espectros en la región de baja frecuencia en ~ 1217 y $\sim 1148 \text{ cm}^{-1}$, cuya forma y comportamiento se describen de manera similar a los observados en los espectros obtenidos con la muestra calcinada C-CoMoA-r0.3.</p>
<p>S-CoMoA-r0.2</p> <p>Misma descripción que S-CoMoA-r0.3.</p>
<p>S-CoMoA-r0.1</p> <p>Misma descripción que S-CoMoA-r0.3.</p>
<p>S-CoMoA-r0.4</p> <p>Misma descripción que S-CoMoA-r0.3</p>

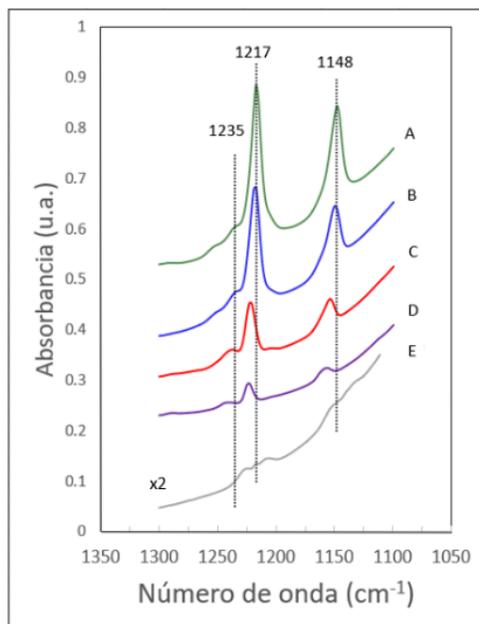


Figura 5.3. Espectros de piridina adsorbida en el catalizador C-CoMoA-r0.3 tomados: (A) con 10 Torr de Py en la celda, (B) después de evacuación de piridina a temperatura ambiente, (C) después de evacuación de piridina a 150 °C, (D) después de evacuación de piridina a 320 °C y (E) con gas en la celda sin pastilla de catalizador.

A pesar de la presencia de bandas intensas y bien definidas, el análisis en esta región del espectro no proporciona información adicional que permita diferenciar las propiedades ácidas de los catalizadores de la serie, ya que todos los espectros presentan más o menos las mismas características. A pesar de que el estudio de esta región no reveló información relevante sobre la acidez de Brønsted, se incluye para evitar la repetición de este análisis para futuros experimentos.

La siguiente región estudiada corresponde a una serie de picos encontrados entre ~ 2100 - 1850 cm^{-1} los cuales se encuentran descritos en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Descripción de los espectros en la región en $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$

Zona en $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$
C-CoMoA-r0.3
Se encuentran 3 pequeños picos en 1990, 1927 y 1869 cm^{-1} en el espectro de

<p>Py-10 Torr, que se van haciendo más pequeños a medida que se intensifican los tratamientos de desorción. Estos picos son de piridina adsorbida desplazados ligeramente a la izquierda con respecto a su posición en piridina libre. Se nota que la intensidad de los picos no cambia por la adsorción.</p> <p>No se encuentra pico en aproximadamente $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$.</p>
<p>C-CoMoA-r0.2</p> <p>Misma descripción que C-CoMoA-r0.3.</p>
<p>C-CoMoA-r0.1</p> <p>Misma descripción que C-CoMoA-r0.3.</p>
<p>C-CoMoA-r0.4</p> <p>Misma descripción que C-CoMoA-r0.3.</p>
<p>S-CoMoA-r0.3</p> <p>En el espectro de Py-10 Torr se observan 3 picos en posiciones similares a los reportados en el espectro de la muestra calcinada, y tienen un comportamiento similar con la intensificación de los tratamientos de desorción.</p> <p>Adicionalmente se encuentra un pico bien definido en $\sim 2091 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro de la muestra tratada a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, el cual crece con la evacuación a $320 \text{ }^\circ\text{C}$. No se encontró una asignación en la literatura para esta banda.</p>
<p>S-CoMoA-r0.2</p> <p>Los espectros se describen de manera similar a los de la muestra S-CoMoA-r0.3.</p>
<p>S-CoMoA-r0.1</p> <p>Los espectros se describen de manera similar a los de la muestra S-CoMoA-r0.3.</p>
<p>S-CoMoA-r0.4</p> <p>Los espectros se describen de manera similar a los de la muestra S-CoMoA-r0.3.</p>

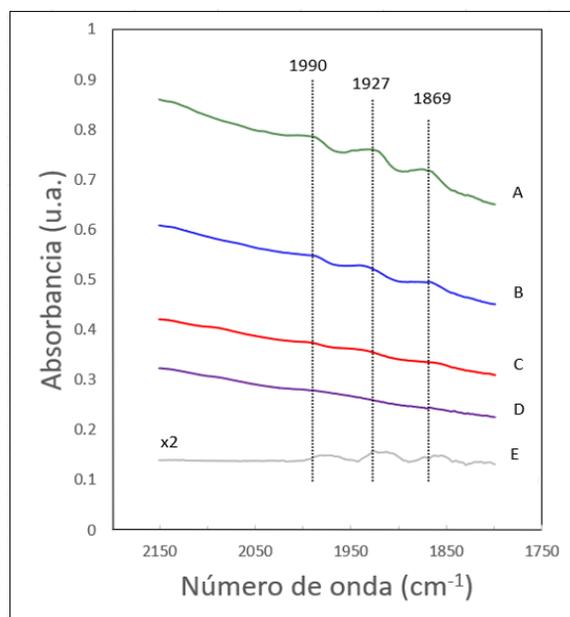


Figura 5.4. Espectros de piridina adsorbida en el catalizador C-CoMoA-r0.3 tomados: (A) con 10 Torr de Py en la celda, (B) después de evacuación de piridina a temperatura ambiente, (C) después de evacuación de piridina a 150 °C, (D) después de evacuación de piridina a 320 °C y (E) con gas en la celda sin pastilla de catalizador.

Los picos observados en esta región de los espectros (ver Fig. 5.4) muestran que la piridina se encuentra adsorbida ya que se observa un pequeño desplazamiento con respecto a la frecuencia de la piridina libre. Sin embargo, estos picos no ayudan a definir la presencia de sitios ácidos de Brønsted. Al igual que la región anterior, este análisis se presenta para evitar duplicar análisis que no revelan información relevante sobre la evolución de la acidez de Brønsted en la serie de catalizadores estudiados en futuros experimentos.

La siguiente región estudiada corresponde a la zona entre $\sim 3150\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$. En la tabla 5.3, se describen una serie de picos encontrados en los espectros de los catalizadores en esta región.

Tabla 5.3. Descripción de los espectros en la región en $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$

Bandas de Py en $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$
<p>C-CoMoA-r0.3</p> <p>Se encuentran picos anchos en el espectro de Py-10 Torr en 3078, 3062, 3053, 3031, 3022 y 3000 cm^{-1}. La posición de los picos en el espectro del catalizador es similar a la observada en la piridina libre, aunque ligeramente desplazada a menores energías. Con los sucesivos tratamientos de evacuación los picos disminuyen su tamaño en proporciones diferentes, dando lugar a la variación en la forma de los espectros en esta región.</p>
<p>C-CoMoA-r0.2</p> <p>Se encuentran los mismos picos que los reportados para la muestra C-CoMoA-r0.3, con un comportamiento similar respecto a la evacuación.</p>
<p>C-CoMoA-r0.1</p> <p>Misma descripción que C-CoMoA-r0.3.</p>
<p>C-CoMoA-r0.4</p> <p>Misma descripción que C-CoMoA-r0.3.</p>
<p>S-CoMoA-r0.3</p> <p>En los espectros de esta muestra se encuentran los mismos picos anchos reportados en la muestra calcinada C-CoMoA-r0.3, que se comportan de manera similar respecto a la evacuación. Sin embargo, la intensidad proporcional de los picos es diferente, dando lugar a una forma diferente en los espectros (ver Fig. 5.5).</p>
<p>S-CoMoA-r0.2</p> <p>Misma descripción que S-CoMoA-r0.3.</p>
<p>S-CoMoA-r0.1</p> <p>Misma descripción que S-CoMoA-r0.3.</p>
<p>S-CoMoA-r0.4</p> <p>Misma descripción que S-CoMoA-r0.3.</p>

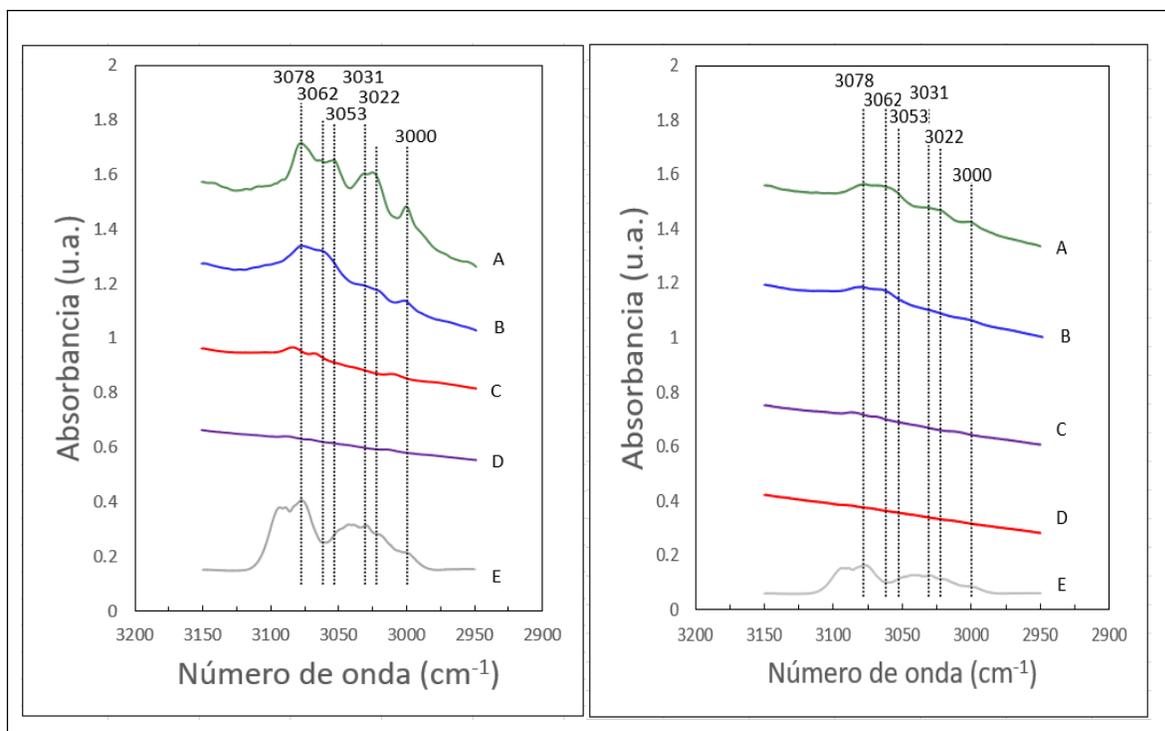


Figura 5.5. Espectros de piridina adsorbida en el catalizador CoMoA-r0.3 en estado calcinado (a) y sulfurado (b) tomados: (A) con 10 Torr de Py en la celda, (B) después de evacuación de piridina a temperatura ambiente, (C) después de evacuación de piridina a 150 °C, (D) después de evacuación de piridina a 320 °C y (E) con gas en la celda sin pastilla de catalizador.

Similar a las observaciones realizadas sobre la zona en $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$, se puede distinguir que la piridina se encuentra adsorbida por los desplazamientos de las bandas con respecto a su posición en la piridina libre (ver Fig. 5.5). El análisis en esta región tampoco contribuye a discernir la presencia de sitios ácidos de Brønsted.

En resumen, el análisis de las zonas del IR fuera de la región de interés descritas arriba no da información adicional relevante respecto de la presencia de acidez de Brønsted, responsable de la aparición de productos de isomerización y rompimiento durante la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, y por tanto no ayudan a diferenciar a los catalizadores que tienen acidez de Brønsted de los que no.

Finalmente, se estudió la zona de OH's, la cual proporciona información sobre la vibración de los grupos OH del catalizador. Este análisis se encuentra en la tabla 5.4.

Tabla 5.4. Descripción de los espectros en la zona de OH's.

Zona de OH's
<p>C-CoMoA-r0.3</p> <p>En los espectros hay una señal muy extendida en la región 3776 - 2625 cm^{-1}. En la muestra recién calcinada la señal es muy intensa y muestra un máximo en $\sim 3473 \text{ cm}^{-1}$. Corresponde a interacciones vía puente de hidrógeno de los OH's presentes en el catalizador calcinado, generadas por la presencia residual de moléculas de agua.</p> <p>El tratamiento de desgasificación de la pastilla desaparece casi por completo esta señal, indicando la deshidratación de la muestra. En la región del espectro correspondiente a picos de OH's (3761-3600 cm^{-1}) se tiene una señal en la que no se puede distinguir con precisión la posición de los máximos.</p> <p>Cuando se realiza la adsorción de piridina, la señal intensa que indica interacción con OH's vía puentes de hidrógeno vuelve a crecer, con un tamaño menor al compararla con la señal del espectro de la muestra recién calcinada. Esta vez se trata de interacción por puentes de hidrógeno con la molécula de piridina. La señal disminuye gradualmente con la severidad de los tratamientos posteriores, hasta casi desaparecer nuevamente cuando el tratamiento se realiza a 320 °C. En el espectro de la muestra tratada a 320 °C se nota la posición de las señales provenientes de la vibración de los grupos OH's presentes en el catalizador en 3735 y 3688 cm^{-1}.</p> <p>Conviene enfatizar que en los tratamientos menos severos (evacuación a Tamb y a 150 °C), los espectros indican que la interacción de la piridina vía puentes de hidrógeno con los grupos OH's del soporte persiste.</p>
<p>C-CoMoA-r0.2</p> <p>Los espectros en esta zona se describen de manera general igual que los</p>

obtenidos en el caso del catalizador C-CoMoA-r0.3.
Los picos correspondientes a grupos OH's se observan en ~ 3733 y ~ 3695 cm^{-1} en los espectros obtenidos de las muestras desgasificada y sometida al tratamiento fuerte (320°C).

C-CoMoA-r0.1

Los espectros se describen como los obtenidos en el caso del catalizador C-CoMoA-r0.2.

C-CoMoA-r0.4

Los espectros se describen como los del catalizador C-CoMoA-r0.2, aunque en este caso los picos correspondientes a grupos OH's se observan también en el espectro obtenido con la evacuación intermedia.

S-CoMoA-r0.3

De manera general, se puede decir que los espectros de la muestra recién sulfurada son similares a los de la recién calcinada. Sin embargo, en los espectros del catalizador recién sulfurado el máximo de la señal se localiza en ~ 3540 cm^{-1} , y su decrecimiento es más abrupto, dando lugar a una forma diferente en esta región.

En este catalizador sulfurado, el tratamiento de desgasificación sí permite la observación de picos en ~ 3733 y ~ 3682 cm^{-1} , provenientes de la vibración de los grupos OH's.

S-CoMoA-r0.2

Se pueden describir los espectros de manera similar a los de la muestra S-CoMoA-r0.3.

S-CoMoA-r0.1

Misma descripción que S-CoMoA-r0.3.

S-CoMoA-r0.4

Los espectros se pueden describir de manera general como los de S-CoMoA-r0.3. Sin embargo, en este catalizador no es posible detectar con precisión la posición de los picos asociados a los grupos OH's.

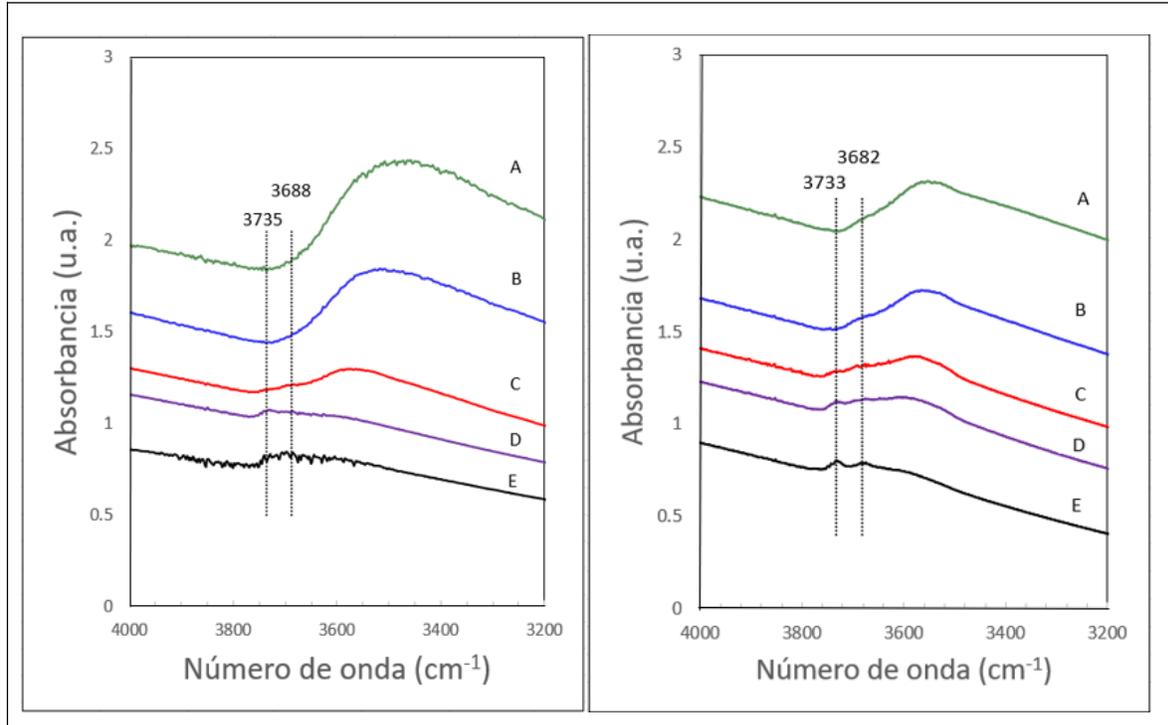


Figura 5.6. Espectros de piridina adsorbida en el catalizador CoMoA-r0.3 en estado calcinado (a) y sulfurado (b) tomados: (A) con 10 Torr de Py en la celda, (B) después de evacuación de piridina a temperatura ambiente, (C) después de evacuación de piridina a 150 °C, (D) después de evacuación de piridina a 320 °C y (E) después de la desgasificación y antes de la adsorción de piridina.

La descripción de los espectros en la zona de OH's es una herramienta muy útil que nos permite describir con precisión el comportamiento de la piridina enlazada mediante puentes de hidrógeno (Py-Pte H) con la superficie del catalizador. Se pudo determinar que es necesario evacuar la piridina a 320 °C para desorberla completamente.

En seguida se presenta el análisis de los espectros de infrarrojo de piridina adsorbida en la región de interés que corresponde a la región entre 1750-1350 cm^{-1} . Esta región es relevante porque se encuentran desplazamientos importantes de la frecuencia los picos en los espectros de piridina adsorbida en SALF y SABF con respecto a la piridina libre permitiendo la caracterización de la acidez. Además, se

presenta el análisis de los espectros Raman para los catalizadores calcinados y sulfurados. La combinación de estas dos técnicas de caracterización nos permite obtener información más completa sobre la acidez de Brønsted en la superficie.

5.2 Estudio de la acidez de catalizadores calcinados y sulfurados por medio de espectroscopías Raman e IR de piridina adsorbida.

Para estudiar la evolución de la acidez de Brønsted en la serie de catalizadores CoMo/Al₂O₃, evidenciada por los resultados de actividad, se analizarán los espectros de piridina adsorbida en los catalizadores en la región de 1750-1350 cm⁻¹ junto con los espectros de espectroscopia Raman. Las muestras fueron analizadas en estado oxidado y sulfurado.

Antes de analizar los resultados de los catalizadores, se presentan los espectros de piridina adsorbida en el soporte calcinado (alúmina). Esto se hace ya que muchas de las señales observadas en los espectros de piridina adsorbida en los catalizadores provienen del soporte y es necesario identificar cuáles señales provienen de la fase soportada, y cuál es su evolución con los subsecuentes tratamientos de evacuación.

En la Fig. 5.6 se muestran los espectros de la alúmina utilizada como soporte en la preparación de los catalizadores estudiados.

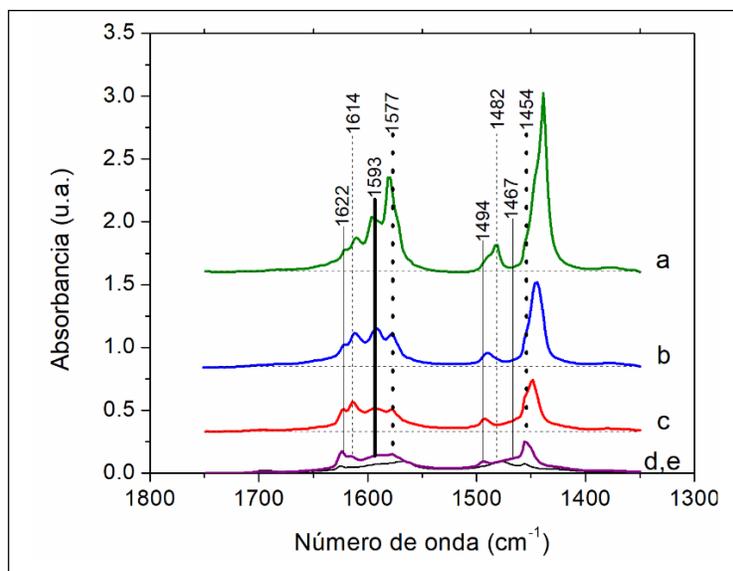


Figura 5.6. Espectros de alúmina calcinada (C-A) tomados: (A) con 10 Torr de Py en la celda, (B) después de evacuación de piridina a temperatura ambiente, (C) después de evacuación de piridina a 150 °C, (D) después de evacuación de piridina a 320 °C y (E) después de la desgasificación y antes de la adsorción de piridina. Las líneas verticales señalan la posición de los picos.

En los espectros de la Fig. 5.6 se observan varios picos intensos e inflexiones que corresponden a la presencia de sitios ácidos. La alúmina tiene diferentes tipos de sitio ácido de Lewis fuerte (SALF); el sitio I corresponde al Al^{3+} en coordinación tetraédrica (Al^{IV}), mientras que el sitio II corresponde a un Al^{3+} con coordinación octaédrica (Al^{VI}) con otro Al^{3+} con coordinación tetraédrica (Al^{IV}) (ver Fig. 5.7). Aunque también se ha reportado la presencia de un sitio de Al^{3+} octaédrica (Al^{VI}), este se ha reportado que no es fuertemente adsorbido y las frecuencias de infrarrojo reportadas para la piridina adsorbida en sitios I y II de alúmina corresponden a las encontradas en la Fig. 5.6 [30].

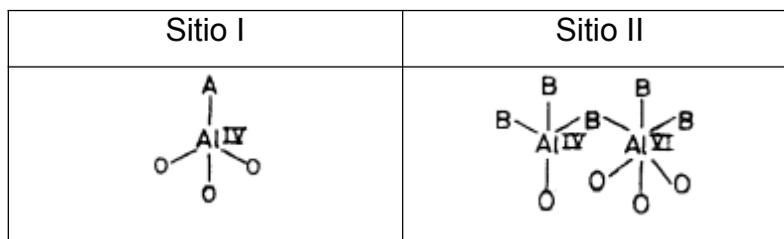


Figura 5.7. Configuraciones de los sitios I y II presentes en la alúmina [30] “O” representa oxígeno en “bulk” y “A” y “B” representan ligandos sin compartir y compartidos, respectivamente.

En consecuencia, la alúmina genera cuatro picos en el espectro de piridina adsorbida provenientes de las vibraciones 8a, 8b, 19a, y 19b por cada tipo de sitio (sitio I y sitio II), en total 8 picos. En la Fig. 5.6 se distinguen los dos conjuntos de picos usando una línea continua para los picos observados en 1622, 1593, 1494, y 1467 cm^{-1} ; y una línea punteada para los picos localizados en 1614, 1577, 1482, y 1454 cm^{-1} . El primer conjunto de picos corresponde al sitio tipo I y el segundo al tipo II.

Es conveniente hacer notar que para determinar la posición de los picos es necesario analizar la evolución que presentan los espectros en las sucesivas etapas del experimento. Por ejemplo, la posición del pico en 1494 cm^{-1} se observa claramente en el espectro tomado después de desgasificar a 320 °C (Fig. 5.6, D), mientras que se observa como un hombro desplazado a menores energías en el espectro tomado con piridina en la celda (Fig. 5.6, A). Por otro lado, el máximo localizado en 1482 cm^{-1} se observa con claridad en el espectro tomado con piridina en la celda (Fig. 5.6, A). Los espectros intermedios muestran un solo pico resultado del traslape entre los dos (1494 y 1482 cm^{-1}), cuyo máximo se va desplazando a mayores energías con los tratamientos sucesivos.

En la Fig. 5.6 algunos de los máximos están indicados por líneas más gruesas. Estos picos, provenientes de piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis fuertes, se encuentran traslapados con señales intensas que provienen de piridina fisisorbida y piridina enlazada por puentes de hidrógeno a los grupos OH de la alúmina, que se considerarán en detalle más adelante.

Es importante señalar que en los espectros de piridina adsorbida en la alúmina utilizada como soporte de los catalizadores estudiados en este trabajo no se encuentran señales que pudieran indicar la presencia de acidez de Brønsted. Este hecho es relevante porque indica que toda la acidez de Brønsted que pueda dar lugar a reacciones ácidas en el catalizador proviene de la fase soportada y/o de posibles cambios en la alúmina inducidos por el tratamiento de sulfuración.

El análisis de espectros IR de piridina adsorbida para estudiar la presencia o ausencia de acidez de Brønsted fuerte en los catalizadores es complejo, ya que los espectros están dominados por señales que provienen de la alúmina. Asimismo, es difícil poder diferenciar de la del soporte la aportación al espectro de bandas provenientes de la adsorción de piridina en sitios ácidos de Lewis de la fase soportada. Habiendo conocido cuáles son las aportaciones de la alúmina al espectro de piridina adsorbida, se iniciará el estudio de los espectros de los catalizadores para intentar caracterizar su acidez.

Paralelamente se presentará el estudio de espectroscopía Raman, ya que la combinación de las dos espectroscopías permitirá dar una mayor información respecto de la acidez de los catalizadores observada a través de los productos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

El estudio de espectroscopía Raman se hace con catalizadores calcinados y sulfurados, con la intención de analizar si existe alguna especie de Mo en ambiente de oxígeno (Mo-O) presente en el catalizador calcinado que resista el proceso de sulfuración y se observe también en el catalizador sulfurado, ya que este tipo de especie Mo-O ha sido asociado a la acidez de Brønsted fuerte [24, 60]. Las diferentes especies que involucran enlaces Mo-O, Co-O, Mo-O-Co, así como las de Mo-S, dan lugar a señales fuertes en Raman, lo que permite hacer este rastreo.

En este tipo de análisis, la calidad de los espectros Raman está relacionada con el enfoque de la muestra, lo cual da lugar a espectros que presentan diferentes intensidades. En algunos casos, la relación de intensidades depende tanto del

enfoque como del punto analizado, ya que se obtuvieron espectros con los mismos picos, pero con diferente relación de intensidad entre ellos.

Durante la preparación de las muestras se molió el polvo hasta obtener una muestra fina y homogénea a simple vista. Dado que el espectrofotómetro Raman cuenta con un microscopio (micro Raman), la observación del polvo puso en evidencia que en algunas muestras se observan puntos de color blanco, puntos de color morado, otros con diferentes tonos de gris. Los catalizadores con alto contenido de Co (los que según los resultados de HDS de 4,6-DMDBT tienen la mayor acidez) son los que presentan estas características de heterogeneidad.

Considerando estas características, se toman espectros Raman en varios puntos de la muestra en polvo colocada en la platina del microscopio Raman, con tal de identificar diferentes regiones representativas que se observan a nivel microscópico y obtener toda la información que indique las propiedades de cada catalizador.

Se observó que los catalizadores homogéneos a nivel microscópico presentan espectros Raman con forma similar donde únicamente varía la intensidad, y en los catalizadores heterogéneos, el espectro Raman varía de relación de intensidades si se enfocan diferentes regiones de la muestra.

Por ello, para representar en un solo espectro a todas las diferentes especies presentes en estos catalizadores heterogéneos a nivel microscópico, se obtiene un espectro promedio que contiene todos los picos presentes en los espectros tomados en cada uno de los diferentes puntos.

Dado que la intensidad y relación de intensidades de los picos que conforman los espectros varía de la manera descrita anteriormente, el análisis de los espectros Raman se va a enfocar en la identificación de las especies presentes en los catalizadores utilizando principalmente la posición de los máximos, y en la medida de lo posible, la información referente a los picos más intensos reportada en los patrones usados como referencia.

Por las mismas razones, no es posible obtener información acerca de la concentración de especies presentes en la superficie de los catalizadores.

5.2.1 Caracterización del catalizador CoMoA-r0.1

El catalizador CoMoA-r0.1 se considera que tiene baja acidez de Brønsted, de acuerdo con los resultados de actividad de HDS del 4,6-DMDBT (ver la Fig. 5.2). La constante de rapidez de formación de productos de hidrocrqueo es ligeramente mayor que los del catalizador de MoA sin promotor (Co). Se espera encontrar poca evidencia de acidez de Brønsted en los espectros de infrarrojo en el catalizador sulfurado.

Es conveniente enfatizar que en los espectros de los catalizadores se tendrán las contribuciones de alúmina adicionalmente a provenientes de la fase soportada, por lo que se tendrán que analizar cuidadosamente los espectros para intentar distinguir todas estas posibles contribuciones en este complejo sistema.

Los catalizadores se estudiarán en estado calcinado y sulfurado con el propósito de ver: a) si los SABF de catalizadores sulfurados evidenciados por los productos de rompimiento e isomerización en la reacción se pueden caracterizar con el análisis IR de piridina adsorbida; b) analizar si los SABF pueden provenir originalmente de especies presentes en catalizadores calcinados, como son los óxidos de molibdeno; c) estudiar el efecto de la sulfuración en sitios SABF de catalizadores calcinados.

5.2.1.1 Espectros de infrarrojo de piridina adsorbida en el catalizador calcinado.

Los espectros de piridina adsorbida en el catalizador CoMoA-r0.1 calcinado (C-CoMoA-r0.1) se muestran en la Figura 5.8. En ella se observan los espectros obtenidos en las diferentes etapas del experimento, y se empezará por analizar las señales que no provienen de SALF o de SABF.

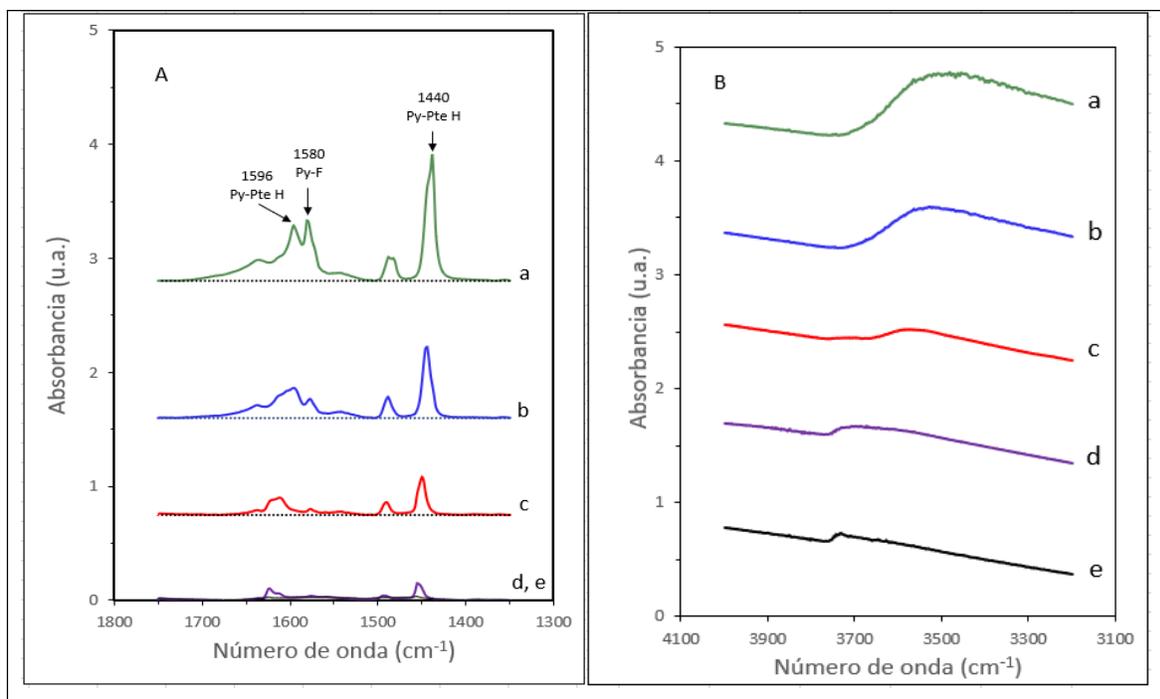


Figura 5.8. Espectros de piridina adsorbida en el catalizador C-CoMoA-r0.1 tomados: (a) con 10 Torr de Py en la celda, (b) después de evacuación de piridina a temperatura ambiente, (c) después de evacuación de piridina a 150 °C, (d) después de evacuación de piridina a 320 °C y (e) después de la desgasificación y antes de la adsorción de piridina.

Lo primero que hay que observar es que el espectro de Py-10 Torr está dominado por señales de piridina fisisorbida (Py-F) y piridina enlazada mediante puentes de hidrógeno (Py-Pte H), indicadas en la Fig. 5.8 A.

Dado que la fisisorción es débil, se puede suponer que la piridina fisisorbida se elimina con la evacuación a temperatura ambiente, y que en el espectro A.b de la Fig. 5.8 (espectro Py-T_{amb}) ya no hay señales que procedan de este tipo de interacción. En consecuencia, el pico con máximo en 1580 cm⁻¹ ya no es observable y en su lugar se define un máximo en 1577 cm⁻¹, que proviene de sitios de la interacción de Py con SALF.

Por otra parte, para analizar la evolución de la piridina enlazada al catalizador mediante puentes de hidrógeno es necesario observar la zona de OH's alrededor de 3800-3000 cm⁻¹. En el espectro del catalizador tomado después de la

desgasificación y previo a la adsorción de piridina (Fig. 5.8 B.e) (espectro Py-Superficie Desgasificada) se observan señales poco intensas y poco definidas en ~ 3733 y ~ 3695 cm^{-1} , provenientes de grupos OH en el soporte del catalizador. Cuando se introducen 10 Torr de Py en la celda, se observa un cambio fuerte en la forma del espectro, con una señal muy extendida que inicia en ~ 3700 cm^{-1} con pico en ~ 3550 cm^{-1} que corresponde a los grupos OH del catalizador los cuáles se encuentran perturbados debido a la presencia de piridina. Es conveniente remarcar que la zona de vibraciones de grupos OH's cambia completamente cuando hay piridina en la celda, indicando que la señal proveniente de estos grupos está modificada debido a su interacción con la piridina. También que, si bien en esta región del espectro no observamos señales provenientes directamente de la piridina, la perturbación de las señales provenientes de grupos OH's indica que la piridina está enlazada por puentes de hidrógeno con los OH's presentes en el catalizador. Con las subsecuentes evacuaciones de piridina, en donde aumenta la severidad del tratamiento, se puede observar cómo esta señal disminuye en tamaño y se desplaza, hasta recuperar la forma del espectro de la superficie desgasificada con la evacuación a 320 $^{\circ}\text{C}$ (ver espectros B.b, B.c, B.d en la Fig. 5.8).

Esto quiere decir que hay piridina enlazada por puentes de H presente en los catalizadores cuando son evacuados a T_{amb} y a 150 $^{\circ}\text{C}$, y que por tanto habrá señales en 1596 y en 1440 cm^{-1} en los espectros tomados a estas condiciones, provenientes de Py-Pte H. Es importante recordar que estas señales son fuertes y muy fuertes, respectivamente, (ver Tabla 2.3) y se puede esperar que sus bandas sean intensas. Podemos ahora observar cómo en la región de interés los picos asignados a Py-Pte H localizados en 1596 y 1440 cm^{-1} van gradualmente desapareciendo conforme aumenta la severidad del tratamiento, lo que da lugar a que se observen claramente las señales provenientes de la interacción de piridina con SALF en 1593 y 1454 cm^{-1} .

En la Fig. 5.9-A a continuación, se presentan remarcados en los mismos espectros de piridina adsorbida en C-CoMoA-r0.1 con líneas verticales continuas y

punteadas los SALF presentes en el catalizador. Se observa que, de manera similar a lo reportado en la adsorción de piridina sobre alúmina, se distinguen 8 contribuciones provenientes de SALF. En la Fig. 5.9-B se señala la posición de SABF.

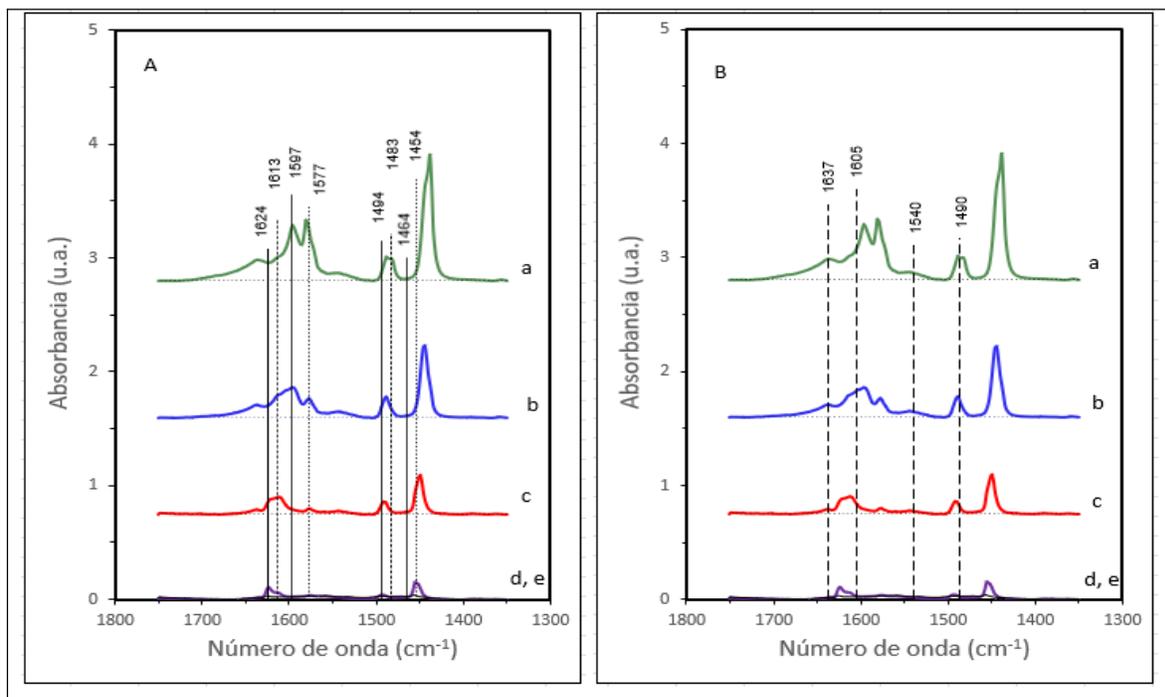


Figura 5.9. Espectros de piridina adsorbida en el catalizador C-CoMoA-r0.1 con SALF (A) y SABF (B) señalados con líneas verticales, tomados: (a) con 10 Torr de Py en la celda, (b) después de evacuación de piridina a temperatura ambiente, (c) después de evacuación de piridina a 150 °C, (d) después de evacuación de piridina a 320 °C y (e) después de la desgasificación y antes de la adsorción de piridina.

Las características más notables de los espectros de la piridina adsorbida en el catalizador C-CoMoA-r0.1 son:

- a) Los picos observados en 1597 y 1577 cm⁻¹, correspondientes al modo de vibración 8b de SALF, prácticamente desaparecen con las evacuaciones llevadas a cabo con temperatura.
- b) Podemos observar que los máximos localizados en 1613 y 1597 cm⁻¹ de SALF no están resueltos en el espectro Py-T_{amb}. Esto se debe a la presencia de una

señal que se encuentra entre los dos máximos, alrededor de 1605 cm^{-1} . Esta señal no estaba presente en el espectro de piridina adsorbida en alúmina calcinada.

c) Se encuentran dos nuevas bandas en los espectros en 1637 y 1540 cm^{-1} , las cuales son más intensas en el espectro de Py-10 Torr y disminuyen gradualmente al realizar los tratamientos de evacuación hasta desaparecer con el tratamiento a 320 °C . Estas bandas son características de los modos de vibración 8a y 19b procedentes de la interacción de piridina con SALF. En la Fig. 5.9-B estas señales se encuentran marcadas con líneas.

d) Las dos señales correspondientes a los modos de vibración 8a y 19b de piridina adsorbida en SALF están muy claras como se puede ver en la figura. Sin embargo, las provenientes de los modos de vibración 8b y 19a no lo están. Para asignarlas, es necesario hacer un análisis más profundo de los espectros.

Existe un aumento en la intensidad relativa del pico en $\sim 1490\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de piridina adsorbida en el catalizador con respecto al de piridina adsorbida en alúmina. Para cuantificar esta relación de intensidades, se utilizará como estándar interno el pico en 1577 cm^{-1} de los espectros Py- T_{amb} , proveniente de la interacción de la piridina con un SALF. Este análisis se puede hacer ya que en este pico ya no hay contribución de Py-F o algún otro pico cercano que pudiera distorsionar su intensidad en gran medida. Se mide la intensidad de los picos en 1577 y 1490 cm^{-1} en cada espectro y se calcula la relación entre estas intensidades. La relación de intensidades (I_{1490}/I_{1577}) es 1.1 en el espectro del catalizador calcinado (ver Fig. 5.9-B.b), mientras que en el espectro de alúmina es 0.4.

Este hecho permite sugerir que el pico en $\sim 1490\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de piridina adsorbida en el catalizador calcinado se genera por la adsorción en dos SALF (en 1494 y 1483 cm^{-1}) y en un sitio ácido de Brønsted. En particular, se trata del modo de vibración 19a.

e) Respecto al modo de vibración 8b de piridina adsorbida en sitios ácidos de Brønsted, éste se puede asignar a la señal observada en $\sim 1605\text{ cm}^{-1}$. En la Fig.

2.9 se nota que esta frecuencia se encuentra en la región en donde se espera este tipo de señal.

Considerando la presencia de señales en 1637, ~1605, 1540 cm^{-1} y el crecimiento relativo de la intensidad de la banda en ~1490 cm^{-1} se identifica con claridad que el catalizador calcinado presenta acidez de Brønsted (ver líneas verticales en Fig. 5.9-B). La acidez de Brønsted fuerte observada puede ser generada por especies de Mo oxidado, las cuales son conocidas por su acidez. [24, 60].

No hay bandas en el espectro que puedan ser asignadas de manera independiente a SALF de la fase soportada. Esto no quiere decir que no estén presentes en el catalizador, sino que no se pueden diferenciar de las fuertes señales que provienen de SALF de la alúmina.

El análisis IR de piridina adsorbida en el catalizador sulfurado permitirá estudiar si en la sulfuración del catalizador todas las especies de Mo, incluidas las generadoras de acidez de Brønsted fuerte, se sulfuran y la acidez desaparece, como esperamos en el caso de este catalizador que tiene baja o nula acidez de Brønsted según los resultados de HDS de 4,6-DMDBT.

5.2.1.2. Espectros de infrarrojo de piridina adsorbida en catalizador sulfurado

Conviene enfatizar nuevamente que en los espectros de piridina adsorbida en los diferentes catalizadores se tendrán las contribuciones de alúmina adicionalmente a las de la fase soportada.

En los espectros del catalizador sulfurado S-CoMoA-r0.1, las señales que provienen de SALF se encuentran prácticamente en las mismas frecuencias que las observadas en los de los catalizadores calcinados, por lo que no se van a describir en detalle en esta sección. En cuanto a la evolución, en los espectros del catalizador sulfurado se observa que los picos en las posiciones 1593 y 1577 cm^{-1} de SALF no desaparecen con los sucesivos tratamientos de evacuación, y este comportamiento difiere del observado en los espectros del catalizador calcinado, y es similar al que presentan los espectros de piridina adsorbida en alúmina.

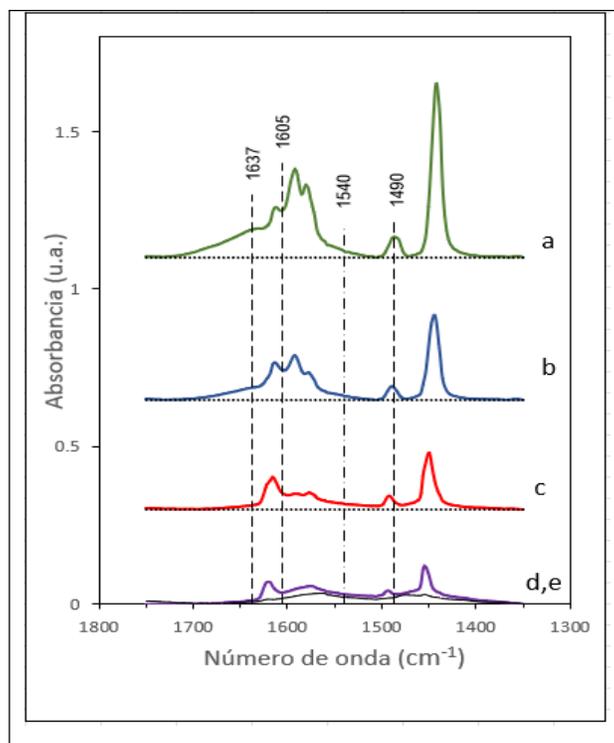


Figura 5.10. Espectros de piridina adsorbida en el catalizador S-CoMoA-r0.1 con SABF señalados con líneas verticales, tomados: (a) con 10 Torr de Py en la celda, (b) después de evacuación de piridina a temperatura ambiente, (c) después de evacuación de piridina a 150 °C, (d) después de evacuación de piridina a 320 °C y (e) después de la desgasificación y antes de la adsorción de piridina.

En la figura 5.10 se presentan los espectros de piridina adsorbida en el catalizador sulfurado S-CoMoA-r0.1. En ella se resalta con líneas verticales la posición de los SABF.

La acidez de Brønsted se identificó en el catalizador calcinado con cuatro señales que corresponden a los modos de vibración 8a, 8b, 19b, 19a en las frecuencias 1637, 1605, 1540 y 1490 cm^{-1} , respectivamente. No todas estas señales son evidentes en el catalizador S-CoMoA-r0.1 (ver figura 5.10). Por ejemplo, la señal en 1605 cm^{-1} no es evidente o preponderante en ninguno de los espectros, por lo que en general su forma es más parecida a la de los espectros obtenidos de piridina adsorbida en alúmina, que a la de los espectros de piridina en los catalizadores calcinados. En esa zona alrededor de 1605 cm^{-1} se encuentran varias contribuciones por SALF y Py-Pte H bien definidas, generando que la línea

espectral en esa región se encuentre por encima de la línea base. Esto no nos permite decir con certeza si la señal en 1605 cm^{-1} está presente o no.

Paralelamente, el pico en 1490 cm^{-1} no tiene crecimiento relativo con respecto al estándar interno en 1577 cm^{-1} , por lo que no se puede decir que esta señal tenga contribución de SABF.

Por otro lado, podemos observar que en las zonas comprendidas entre $\sim 1660\text{-}1637\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1567\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ (en donde se esperarían los máximos en ~ 1637 y $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$), la línea espectral está por encima de la línea base, sobre todo en los espectros Py-10 Torr y Py-T_{amb}, pero, a diferencia del caso del catalizador calcinado (Fig. 5.9), no se encuentra definido un máximo en ninguna de las dos zonas. Esta característica puede sugerir que en esas regiones del espectro se encuentran más de un pico traslapados, provenientes de más de un tipo de sitio ácido de Brønsted. Además, en el espectro Py-10 Torr estas señales son intensas y descienden drásticamente con la evacuación a temperatura ambiente (a diferencia de lo observado en el catalizador calcinado), lo que podría indicar que provienen de sitios capaces de protonar piridina, pero no la adsorben fuertemente.

Resumiendo, en los espectros de piridina adsorbida en el catalizador sulfurado S-CoMoA-r0.1 no se observan con claridad los cuatro picos que indican la presencia de acidez de Brønsted, como los observados en los espectros de piridina adsorbida en el catalizador calcinado. Sin embargo, la línea espectral alrededor de 1637 y de 1540 cm^{-1} sí señala la presencia de sitios ácidos capaces de protonar piridina, aunque la forma y evolución de los espectros con los diferentes tratamientos de desorción sugiere la presencia de más de un tipo de sitio de adsorción, pero que no la adsorben fuertemente.

5.2.1.3. Espectros Raman del catalizador calcinado y sulfurado

El catalizador C-CoMoA-r0.1 es homogéneo a nivel microscópico. Evidencia de esto es que al tomar espectros en diferentes puntos de la muestra se observa la misma forma del espectro con pequeñas variaciones en la intensidad. En la Fig. 5.11 se presenta el espectro Raman del catalizador calcinado. A pesar de que C-

CoMoA-r0.1 es un catalizador que contiene Co y Mo, la forma del espectro Raman es la misma que la del catalizador C-MoA (no presentado en el presente trabajo). Esto quiere decir que no se observan aportaciones de especies de Co al espectro del catalizador.

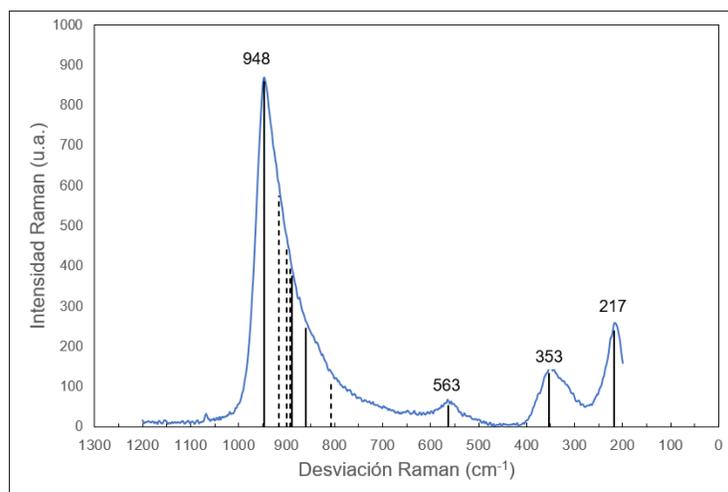


Figura 5.11. Espectro Raman del catalizador C-CoMoA-r0.1 con aportaciones reportadas de $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$ remarcados con líneas continuas y aportaciones reportadas de especies $(\text{MoO}_4)^{2-}$ remarcadas con líneas punteadas.

El espectro del catalizador C-CoMoA-r0.1 presenta un pico máximo en 948 cm^{-1} , el cual es asimétrico a menores números de onda. También son observables picos en 563 , 353 y 217 cm^{-1} .

El pico observado en 948 cm^{-1} se asigna a heptamolibdato $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$ (ver Tabla 2.7). Otras aportaciones de heptamolibdato al espectro se deberían observar entonces en ~ 889 y $\sim 860\text{ cm}^{-1}$, pero estos no se encuentran definidos en el espectro de la Fig. 2.11, aunque se encuentran en la región que es asimétrica del pico en 948 cm^{-1} por encima de la línea base. Es posible que estos últimos dos picos no se resuelvan por la presencia de picos procedentes de otras especies presentes en el catalizador. Los molibdatos tetraédricos $(\text{MoO}_4)^{2-}$ tienen señales, según la Tabla 2.5, en 916 , 900 , 892 y 807 cm^{-1} (marcados con líneas punteadas en la Fig. 5.11). Los otros picos de heptamolibdato, provenientes de movimientos de flexión del enlace $\text{Mo}=\text{O}$, se localizan en 563 , 353 y 217 cm^{-1} (ver tabla 2.8).

Del análisis del espectro Raman del catalizador C-CoMoA-r0.1 se concluye que el Mo se presenta de forma tetraédrica y como heptamolibdato, ya que el espectro se puede describir en términos de contribuciones de las dos especies. Esto quiere decir que en parte el heptamolibdato usado para la preparación del catalizador $((\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ no sufrió cambios en este anión que generaran nuevas especies de Mo.

La Fig. 5.12 presenta, además del espectro Raman de la muestra sulfurada S-CoMoA-r0.1, el espectro de la muestra calcinada (descrita anteriormente) y de MoS_2 másico con el fin de analizar y asignar contribuciones de estos últimos al espectro del catalizador sulfurado.

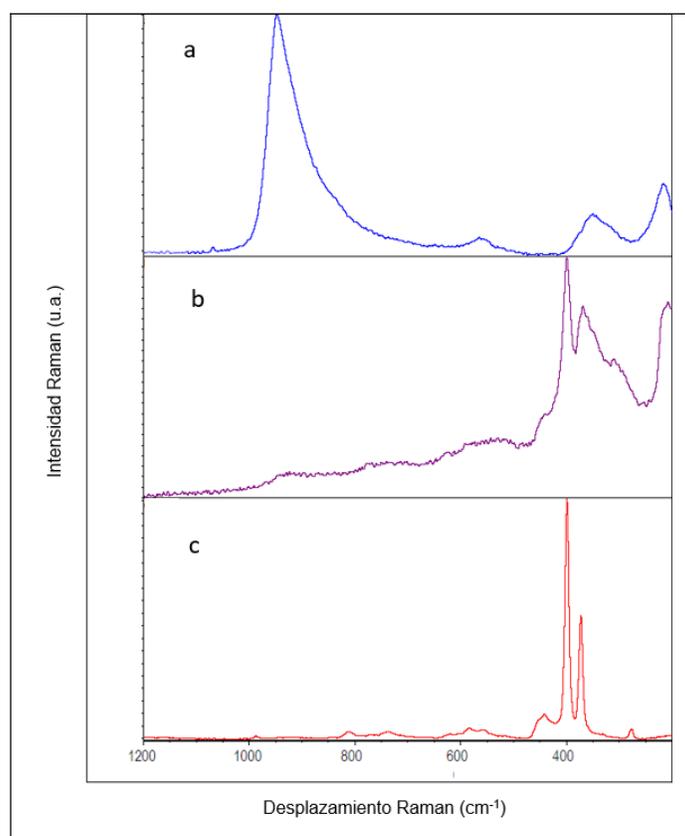


Figura 5.12. Espectros Raman de: (a) C-CoMoA-r0.1, (b) S-CoMoA-r0.1 y (c) MoS_2 .

En el espectro Raman de S-CoMoA-r0.1 se encuentran picos en 444, 400 y 370 cm^{-1} , los cuales coinciden con lo observado en el espectro de MoS_2 másico y lo reportado en la tabla 2.11 para especies sulfuradas de Mo, indicando que el

molibdeno se sulfura, ya que las intensas señales procedentes de especies Mo-O prácticamente desaparecen.

Además, observamos en la fig. 5.12 que la línea espectral se encuentra por encima de la línea base desde la región en $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ hasta menores frecuencias. Se definen pocos los máximos, pero se puede sugerir que hay una contribución al espectro en números de onda coincidentes con contribuciones de especies Mo-O. Como no se puede determinar con claridad la posición de las contribuciones que la conforman, se propone que corresponden a especies oxidadas de Mo que no sufrieron una sulfuración. Dado que en el espectro del catalizador calcinado se asignó que las señales encontradas corresponden a heptamolibdato y a molibdato tetraédrico, se asignan estas contribuciones que se encuentran por encima de la línea base en el espectro del catalizador sulfurado a estas especies Mo-O. En concordancia, en la región de baja frecuencia, se pueden observar picos en ~ 320 y 217 cm^{-1} , los cuales corresponderían a flexión de especies de Mo=O en heptamolibdato remanente en la superficie.

5.2.1.4. Análisis global de espectros

El análisis IR de piridina adsorbida en el catalizador CoMoA-r0.1 calcinado muestra la presencia de acidez de Brønsted, cuyo origen sería especies Mo-O en heptamolibdato y molibdato tetraédrico según el análisis de micro Raman.

En el espectro IR de piridina adsorbida del catalizador sulfurado no se encuentran con claridad los cuatro picos que indican la presencia de acidez de Brønsted, aunque si se observan señales alrededor de 1637 y 1540 cm^{-1} , que sugieren la presencia de más de un tipo de sitio de adsorción, capaces de protonar piridina, pero no de adsorberla fuertemente. Por su lado, en el espectro Raman del catalizador sulfurado se observa la línea espectral por encima de la línea base, que sugiere la presencia de señales residuales de especies Mo-O en heptamolibdato y molibdato tetraédrico.

Con relación a la capacidad de producir productos de rompimiento del catalizador S-CoMoA-r0.1, se puede observar que en este catalizador el valor de la constante

cinética de reacción de hidrocrqueo es bajo, cercano al del catalizador S-MoA, en donde no se observan productos de rompimiento.

5.2.2 Caracterización del catalizador CoMoA-r0.2

El catalizador CoMoA-r0.2 presenta más formación de productos de hidrocrqueo en la reacción de 4,6-DMDBT que el catalizador CoMoA-r0.1 (ver Fig. 5.2), pero el valor de la constante cinética de rompimiento sigue siendo bajo, indicando que el catalizador es menos ácido que los catalizadores CoMoA-r0.3 y CoMoA-r0.4.

5.2.2.1 Espectros de infrarrojo de piridina adsorbida en catalizador calcinado

En la Fig. 5.13 se presentan los espectros de piridina adsorbida en el catalizador C-CoMoA-r0.2. En la Fig. 5.13-A se indican con líneas verticales los picos asignados a los dos tipos de sitios ácidos de Lewis fuertes (SALF), y en la Fig. 5.13-B, los correspondientes a la acidez de Brønsted.

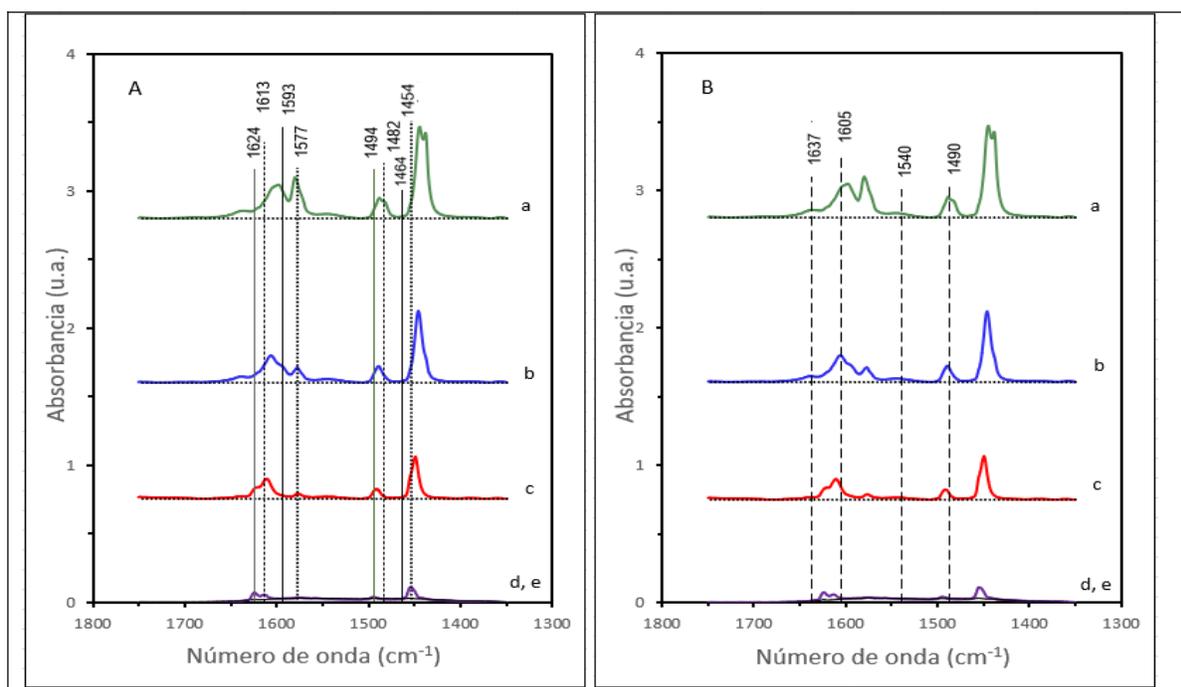


Figura 5.13. Espectros de piridina adsorbida en el catalizador C-CoMoA-r0.2 con SALF (A) y SABF (B) señalados con líneas verticales, tomados: (a) con 10 Torr de Py en la celda, (b) después de evacuación de piridina a temperatura ambiente, (c) después de evacuación de piridina a 150 °C, (d) después de evacuación de

piridina a 320 °C y (e) después de la desgasificación y antes de la adsorción de piridina.

Las observaciones generales y diferencias entre los espectros C-CoMoA-r0.1 y C-CoMoA-r0.2 son las siguientes:

- a) En el espectro de Py-T_{amb} se encuentra ahora bien definida como un pico la señal en 1605 cm⁻¹ asignada al modo de vibración 8b de piridina adsorbida en un SABF. Al realizar evacuaciones de piridina, este pico disminuye permitiendo observar el pico asociado a piridina adsorbida en un SALF en 1613 cm⁻¹.
- b) Las bandas en 1637 y 1540 cm⁻¹ provenientes de la acidez de Brønsted son visibles en los espectros de Py-10 Torr y Py-T_{amb} y van disminuyendo hasta desaparecer en el espectro Py-320°C.
- c) Los picos observados en 1597 y 1577 cm⁻¹ prácticamente desaparecen con las evacuaciones llevadas a cabo con temperatura.
- d) Por otra parte, la intensidad relativa del pico en ~1490 cm⁻¹ en el espectro de Py-T_{amb} con respecto al estándar interno en 1577 cm⁻¹ es el mismo que en el catalizador calcinado con relación 0.1 ($I_{1490}/I_{1577}=1.1$). De esta manera, la presencia de 4 picos asociados a acidez de Brønsted queda clara, como se ilustra en la Fig. 5.13-B.

5.2.2.2 Espectros de infrarrojo de piridina adsorbida en catalizador sulfurado

En la figura 5.14 se presentan los espectros de piridina adsorbida en el catalizador S-CoMoA-r0.2.

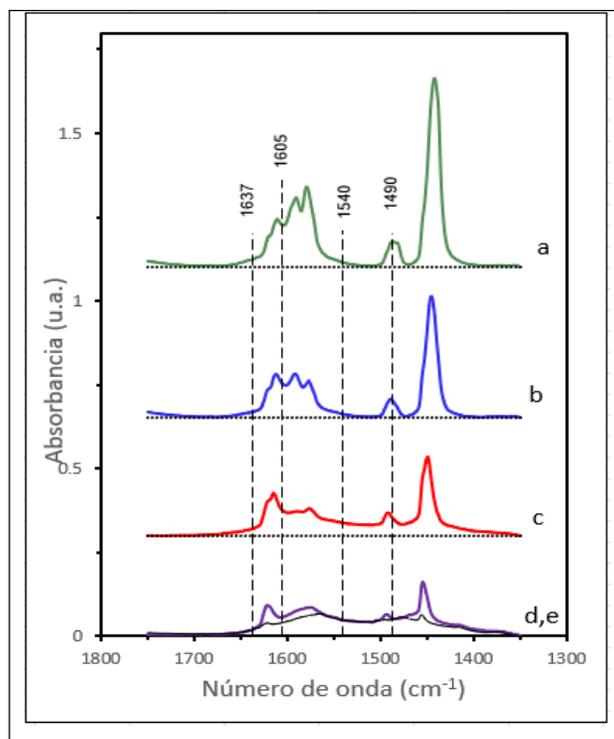


Figura 5.14. Espectros de piridina adsorbida en el catalizador S-CoMoA-r0.2 con SABF señalados con líneas verticales, tomados: (a) con 10 Torr de Py en la celda, (b) después de evacuación de piridina a temperatura ambiente, (c) después de evacuación de piridina a 150 °C, (d) después de evacuación de piridina a 320 °C y (e) después de la desgasificación y antes de la adsorción de piridina.

En los espectros de este catalizador la evidencia de presencia de acidez de Brønsted es escasa. La única indicación es que las zonas en 1637 y $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ se encuentran ligeramente por encima de la línea base. En general, se encuentra menos evidencia de acidez de Brønsted en este catalizador que en el catalizador S-CoMoA-r0.1.

5.2.2.3 Espectros Raman

El catalizador C-CoMoA-r0.2 es homogéneo a nivel microscópico. Evidencia de esto es que todos los espectros Raman tomados de este catalizador presentan la misma forma con variaciones únicamente de intensidad. De manera general, se

observa que la forma del espectro Raman de este catalizador es similar al del C-CoMoA-r01.

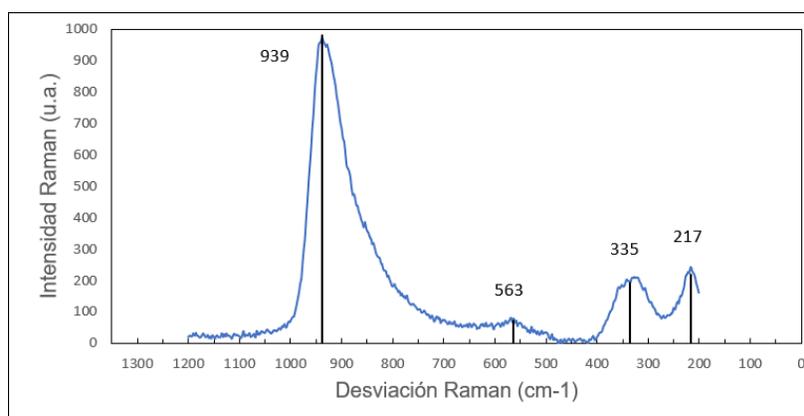


Figura 5.15. Espectro Raman del catalizador C-CoMoA-r0.2 con picos asignados a $(Mo_7O_{24})^{6-}$ remarcados.

El espectro Raman de C-CoMoA-r0.2 presenta un pico intenso con máximo en 939 cm^{-1} , es decir que tuvo un leve desplazamiento con respecto al del catalizador C-CoMoA-r0.1 (ver Fig. 5.10 y 5.11). Además de este desplazamiento, se puede observar que este pico es más ancho y que se empieza a desarrollar otro pico a menores números de onda dentro de este pico. El resto de las señales encontradas en el espectro son similares a las ya reportadas en C-CoMoA-r0.1.

La forma de este espectro Raman se explica de maneja similar a la del C-CoMoA-r0.1, es decir, con la presencia de contribuciones de heptamolibdato $(Mo_7O_{24})^{6-}$ y molibdeno tetraédrico $(MoO_4)^{2-}$; con una ligera diferencia en la forma del máximo en 939 cm^{-1} . Este cambio en la forma del máximo pudiera indicar que se empiezan a generar nuevas especies que aún no son posibles de identificar.

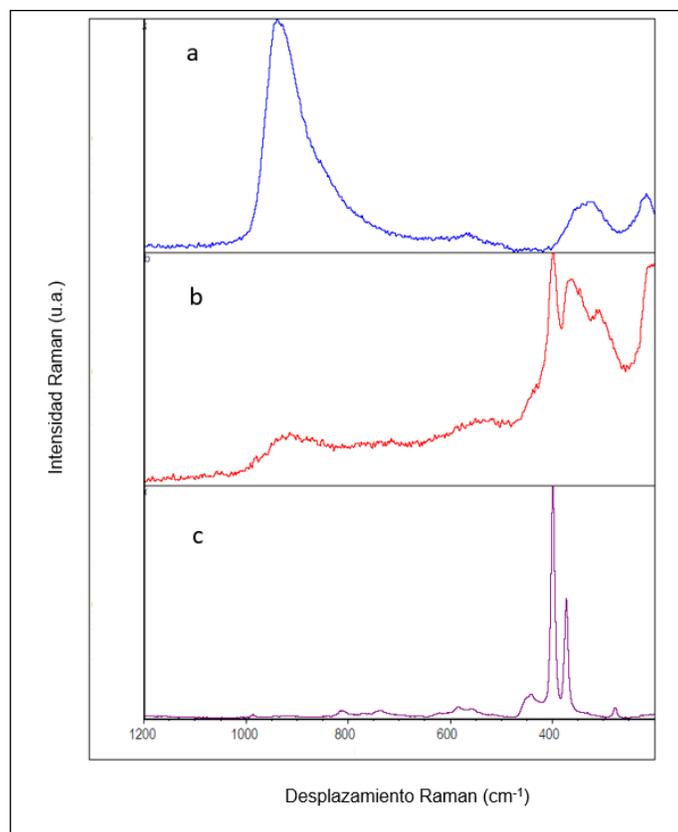


Figura 5.16. Espectros Raman de: (a) C-CoMoA-r0.2, (b) S-CoMoA-r0.2 y (c) MoS₂.

La descripción del espectro Raman del catalizador sulfurado S-CoMoA-r0.2 presentado en la Fig. 5.16 es similar al de S-CoMoA-r0.1, con algunas diferencias. En este caso, se define claramente un máximo en 939 cm⁻¹ que correspondería a especies oxidadas de Mo remanentes en forma de heptamolibdato. Adicionalmente, la línea espectral se encuentra arriba de la línea base hasta menores números de onda, indicando la participación en el espectro de las otras señales de Mo-O observadas en el catalizador calcinado.

De igual forma se observan picos en 440, 400 y 370 cm⁻¹ en el espectro Raman de S-CoMoA-r0.2 que corresponden a MoS₂. Además, se encuentran definidos picos en 307 y 210 cm⁻¹ que corresponden a la flexión de Mo=O en especies oxidadas de Mo.

Los espectros Raman del catalizador calcinado y sulfurado indican que las especies predominantes del Mo en forma oxidada en este catalizador corresponden a heptamolibdatos ($(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$) y molibdato tetraédrico $(\text{MoO}_4)^{2-}$.

5.2.2.4. Análisis global de espectros.

En los espectros de infrarrojo de piridina adsorbida del catalizador CoMoA-r0.2 en estado calcinado y sulfurado se distingue que las señales provenientes de acidez de Brønsted son muy poco intensas, aunque ligeramente mayores y bien definidas en el catalizador calcinado. Las únicas señales que se distinguen se encuentran aproximadamente en la frecuencia de 1637 y 1540 cm^{-1} , pero desaparecen con los primeros tratamientos de evacuación de piridina.

En el caso de los espectros Raman, la forma del pico en 938 cm^{-1} en el espectro del catalizador calcinado difiere del espectro de C-CoMoA-r0.1 indicando que es posible que se empiecen a formar nuevas especies. Las especies responsables de esta acidez son especies M-O provenientes de heptamolibdatos y molibdeno tetraédrico según los resultados de micro Raman.

En los resultados de actividad (ver Fig. 5.2), observamos que incrementa la rapidez de formación de los productos de hidrocraqueo en el catalizador S-CoMoA-r0.2 con respecto a S-CoMoA-r0.1 de forma moderada, pero que sigue teniendo una acidez baja.

5.2.3 Caracterización del catalizador CoMoA-r0.3

Este catalizador se considera que tiene acidez de Brønsted alta con base en los resultados obtenidos de la actividad de HDS de 4,6-DMDBT, en donde se observa un crecimiento importante en el valor de la constante cinética de rompimiento (ver Fig. 5.2). Se espera encontrar una mayor cantidad de aportaciones de acidez de Brønsted en los espectros de piridina adsorbida.

5.2.3.1 Espectros de infrarrojo de piridina adsorbida en catalizador calcinado

Los espectros de piridina adsorbida en el catalizador C-CoMoA-r0.3 se presentan a continuación.

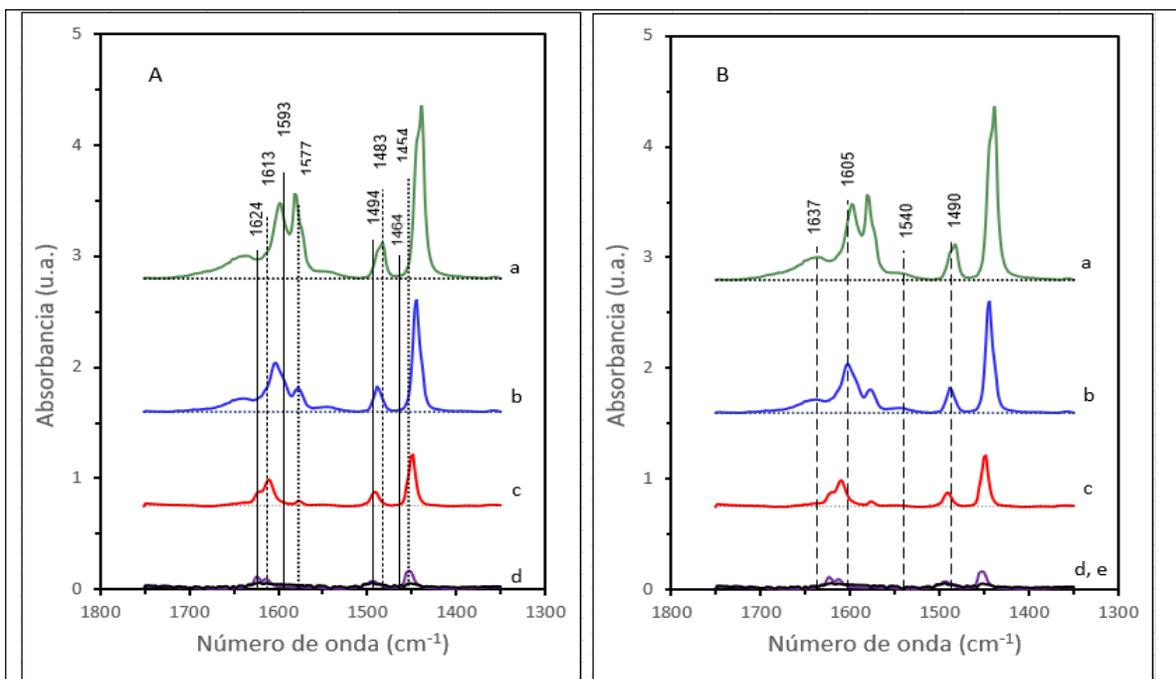


Figura 5.17. Espectros de piridina adsorbida en el catalizador C-CoMoA-r0.3 con SALF (A) y SABF (B) señalados con líneas verticales, tomados: (a) con 10 Torr de Py en la celda, (b) después de evacuación de piridina a temperatura ambiente, (c) después de evacuación de piridina a 150 °C, (d) después de evacuación de piridina a 320 °C y (e) después de la desgasificación y antes de la adsorción de piridina.

Las observaciones principales de los espectros de este catalizador se encuentran descritas a continuación.

- En el espectro de Py-T_{amb} observamos que la señal en 1605 cm⁻¹ proveniente de piridina adsorbida en SABF es aún más intensa que en el espectro de C-CoMoA-r0.2.

- b) Las señales en 1637 y 1540 cm^{-1} están presentes en los espectros de Py-10 Torr y Py- T_{amb} . Se trata de señales con un máximo definido, que resisten la evacuación a T_{amb} .
- c) De igual forma, la relación de intensidades del pico en $\sim 1490\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de Py- T_{amb} con respecto al estándar interno en 1577 cm^{-1} es (I_{1490}/I_{1577}) 1.
- d) Queda clara la presencia de cuatro picos asociados a la acidez de Brønsted en la muestra.
- e) Los picos observados en 1597 y 1577 cm^{-1} prácticamente desaparecen con las evacuaciones llevadas a cabo con temperatura.

5.2.3.2 Espectros de infrarrojo de piridina adsorbida en catalizador sulfurado

En la figura 5.18 se presentan los espectros de piridina adsorbida en el catalizador S-CoMoA-r0.3.

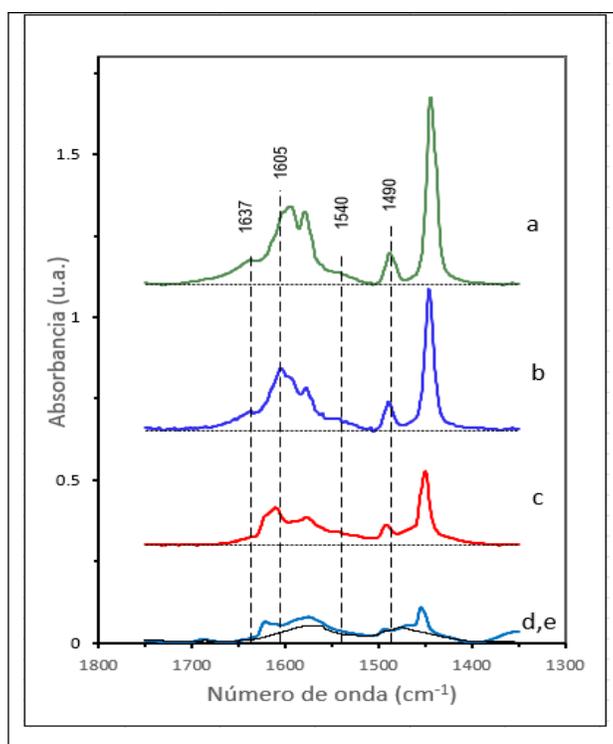


Figura 5.18. Espectros de piridina adsorbida en el catalizador S-CoMoA-r0.3 con SABF señalados con líneas verticales, tomados: (a) con 10 Torr de Py en la celda,

(b) después de evacuación de piridina a temperatura ambiente, (c) después de evacuación de piridina a 150 °C, (d) después de evacuación de piridina a 320 °C y (e) después de la desgasificación y antes de la adsorción de piridina.

En los espectros de este catalizador en estado sulfurado, es evidente la presencia de acidez de Brønsted. Se observan máximos en 1637 y 1540 cm^{-1} a diferencia del resto de los catalizadores sulfurados descritos hasta ahora, donde únicamente se observa la línea espectral por encima de la línea base. Además, se observa un pico en 1605 cm^{-1} , asignado también a acidez de Brønsted el cuál no se definía en los espectros de los otros catalizadores sulfurados.

Al comparar los resultados obtenidos en los espectros con la actividad en la reacción de HDS, observamos que sigue la tendencia de, al aumentar la carga de Co, aumentan la presencia de acidez de Brønsted.

5.2.3.3 Espectros Raman

Los espectros Raman del catalizador CoMoA-r0.3 calcinado y sulfurado no se describen de forma similar que los de baja acidez, dado que indican que la muestra es heterogénea. Para el análisis del catalizador C-CoMoA-r0.3, se realizó un espectro promedio que considera todas las señales presentes en todos los espectros (Fig. 5.19). Es importante señalar que la presencia de mayores contenidos de Co en el catalizador da lugar a cambios en la especiación del Mo, como se describe a continuación.

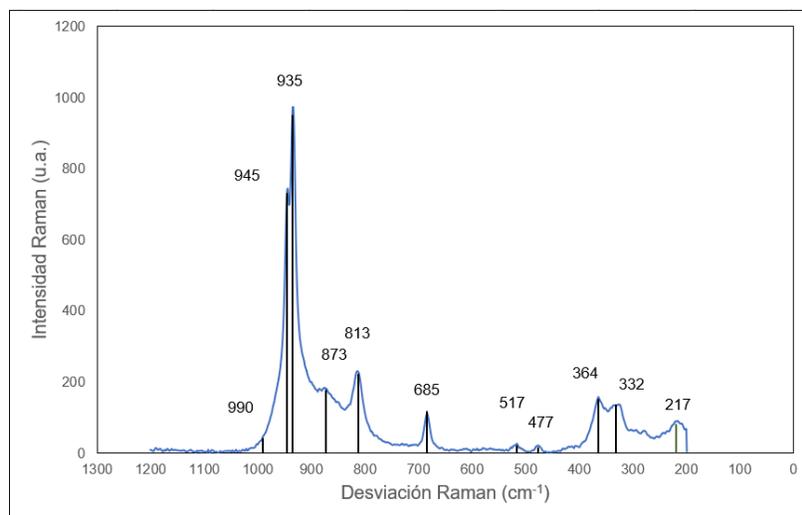


Figura 5.19. Espectro Raman promedio de C-CoMoA-r0.3 con picos señalados.

En el espectro promedio se encuentran dos picos principales, uno en 945 cm^{-1} y otro más intenso en 935 cm^{-1} . También podemos observar que posiblemente existe una contribución en $\sim 990\text{ cm}^{-1}$ ya que el pico no empieza a crecer de forma tan pronunciada como en los espectros de C-CoMoA-r0.1 y C-CoMoA-r0.2. Además, existe una banda no tan clara, con un máximo visible en 873 cm^{-1} y otra banda en 813 cm^{-1} . Esta forma del espectro se puede explicar si consideramos la presencia de Mo en forma de $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$, CoMoO_4 , y residualmente MoO_3 . Según lo reportado en la tabla 2.4, el CoMoO_4 presenta picos en espectroscopía Raman en ~ 935 , ~ 874 y $\sim 817\text{ cm}^{-1}$, los cuales son visibles en el espectro promedio. Por otra parte, el MoO_3 presenta picos en espectroscopía Raman en ~ 995 y $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ (ver Tabla 2.6). La presencia de MoO_3 podría explicar la pequeña contribución alrededor de 990 cm^{-1} que parece haber en el espectro promedio, y el pico reportado en 820 cm^{-1} pudiera estar compartido con el asignado para CoMoO_4 en el espectro promedio. La evidencia de heptamolibdato es el pico que se define en 945 cm^{-1} , y la línea espectral por arriba de la línea base $\sim 900\text{ cm}^{-1}$.

Podemos observar además otras tres bandas en el espectro promedio en 685 , 517 y 477 cm^{-1} . Estas se asignan a óxido de cobalto según lo reportado en la tabla 2.11.

En la región del espectro asignada a flexiones en los espectros de catalizadores calcinados, observamos dos bandas bien diferenciadas e intensas en 364 y 332 cm^{-1} , además de un pico de menor intensidad en 219 cm^{-1} . Estas corresponden a la flexión del enlace Mo=O en las diferentes especies de Mo presentes en el espectro. Cabe destacar que esta región cambió con respecto a lo observado en los catalizadores calcinados de bajo contenido de Co, ya que en ellos el pico de $\sim 219 \text{ cm}^{-1}$ es el más intenso y no está resuelto el de 353 cm^{-1} . Además, la región asignada a la flexión de estas especies se encuentra por encima de la línea base y parece ser que hay contribuciones que no se resuelven para definir un máximo. Esto se debe a la presencia de muchas especies de Mo que tienen sus propias contribuciones de flexión.

Anteriormente se comentó que los catalizadores con alto contenido de Co son heterogéneos a nivel microscópico, esto genera que las señales encontradas en los espectros dependen de la posición del enfoque. Por tanto, se tomaron varios espectros de esta muestra y se encontraron las siguientes diferencias entre ellos. Por ejemplo, se encuentra que en un conjunto de espectros no se presentan las bandas asignadas a óxido de cobalto; dentro de estas, se puede apreciar en algunas que hay mayores contribuciones en ~ 978 y $\sim 873 \text{ cm}^{-1}$, lo que se aprecia como un pico ancho y asimétrico con dos bandas resueltas y estrechas en el centro en 945 y 935 cm^{-1} . En otro conjunto, las bandas asignadas a óxido de Co son de mayor intensidad que lo observado en el espectro promedio. De igual forma, hay espectros donde la señal asociada a MoO_3 en 995 cm^{-1} se define como un pico aislado y con máximo definido, y no como una contribución a otro pico como se observa en el espectro promedio.

De la observación de los espectros Raman del catalizador C-CoMoA-r0.3 se concluye que el catalizador contiene CoMoO_4 , MoO_3 , $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$ y Co_3O_4 . Estas especies se encuentran en diferente en proporción según el punto donde se toma la muestra, ya que se trata de un catalizador heterogéneo a nivel microscópico.

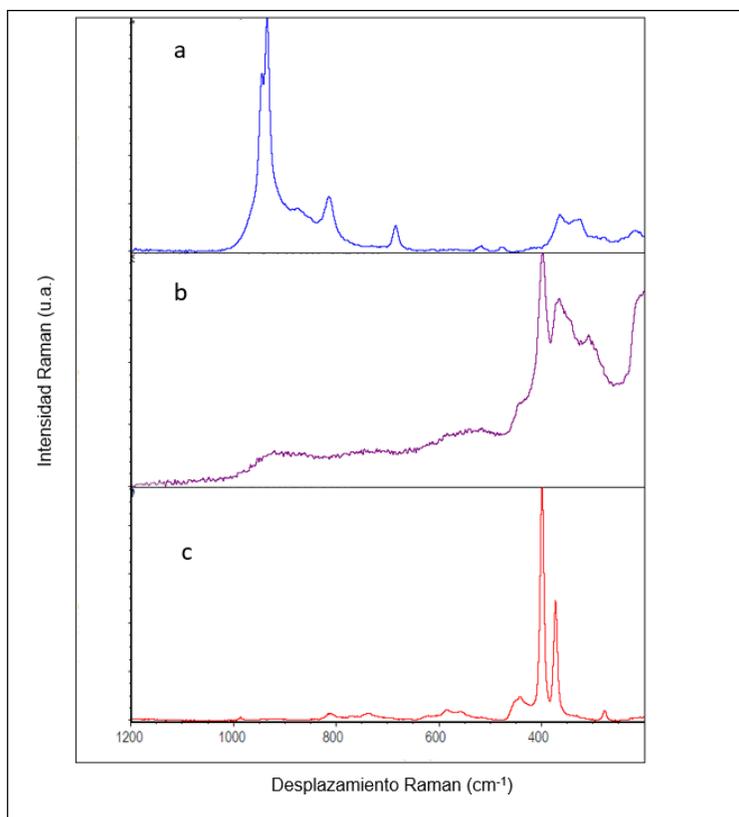


Figura 5.20. Espectros Raman de: (a) C-CoMoA-r0.3, (b) S-CoMoA-r0.3 y (c) MoS₂.

Para el análisis del espectro Raman del catalizador S-CoMoA-r0.3 se presentan como referencia los espectros de C-CoMoA-r0.3 y MoS₂ en la Fig. 5.20.

En el espectro Raman de S-CoMoA-r0.3 se observan dos picos y un hombro en 400, 370 y 440 cm⁻¹, respectivamente, los cuales corresponden a especies sulfuradas de Mo.

El resto de los picos y aportaciones que generan que la línea espectral se encuentre por encima de la línea base corresponden a especies remanentes de Mo y Co oxidado. Estas especies corresponden a CoMoO₄, MoO₃, (Mo₇O₂₄)⁶⁻ y Co₃O₄. Se definen con claridad dos picos 305 y ~213 cm⁻¹ en las frecuencias donde se reportan flexiones de Mo=O.

Del análisis de los espectros Raman del catalizador sulfurado y calcinado CoMoA-r0.3 se observa que están presentes diversas especies de Mo. Este es un resultado significativamente diferente al obtenido en los catalizadores con baja acidez de Brønsted (relación r0.1 y r0.2). El MoO₃ es una especie conocida por

tener acidez de Brønsted fuerte [60] y su formación en este catalizador pudiera ser la responsable de la acidez observada a través de los resultados de actividad del 4,6-DMDBT.

5.2.3.4. Análisis global de espectros

En los resultados de espectroscopía de piridina adsorbida se observa claramente la presencia de acidez de Brønsted en este catalizador. Además de que se definen los picos en 1637 y 1540 cm^{-1} , se encuentra en el catalizador S-CoMoA-r0.3 un pico en 1605 cm^{-1} asignado a acidez de Brønsted que únicamente se había estado observando en algunos catalizadores calcinados. Al igual que en los catalizadores anteriores, las señales provenientes de acidez de Brønsted son más intensas en el catalizador calcinado que en el sulfurado.

Por otra parte, en el estudio micro Raman se identificó la presencia de nuevas especies de Mo y la presencia de óxido de Co. Estas nuevas especies corresponden a CoMoO_4 , MoO_3 y Co_3O_4 , además del $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$ que ya se observaba en catalizadores con bajo contenido de Co. El óxido de molibdeno (MoO_3) es considerado un compuesto con acidez de Brønsted de fuerza media a fuerte.

Tanto la espectroscopía de infrarrojo de piridina adsorbida como la espectroscopía Raman generan evidencia de la presencia de acidez de Brønsted en el catalizador CoMoA-r0.3, que corresponde a lo observado en los resultados de actividad del 4,6-DMDBT (ver Fig. 5.2). El cambio en la acidez es grande en comparación a los catalizadores de baja acidez.

5.2.4 Caracterización del catalizador CoMoA-r0.4

Este catalizador presentó la mayor constante de rapidez de hidrocraqueo, por lo que es el que tiene mayor acidez de Brønsted de la serie de catalizadores. Se espera que este catalizador muestre la mayor presencia de acidez de Brønsted en los espectros.

5.2.4.1 Espectros de infrarrojo de piridina adsorbida en catalizador calcinado

Se presentan los espectros de piridina adsorbida en el catalizador C-CoMoA-r0.4 a continuación.

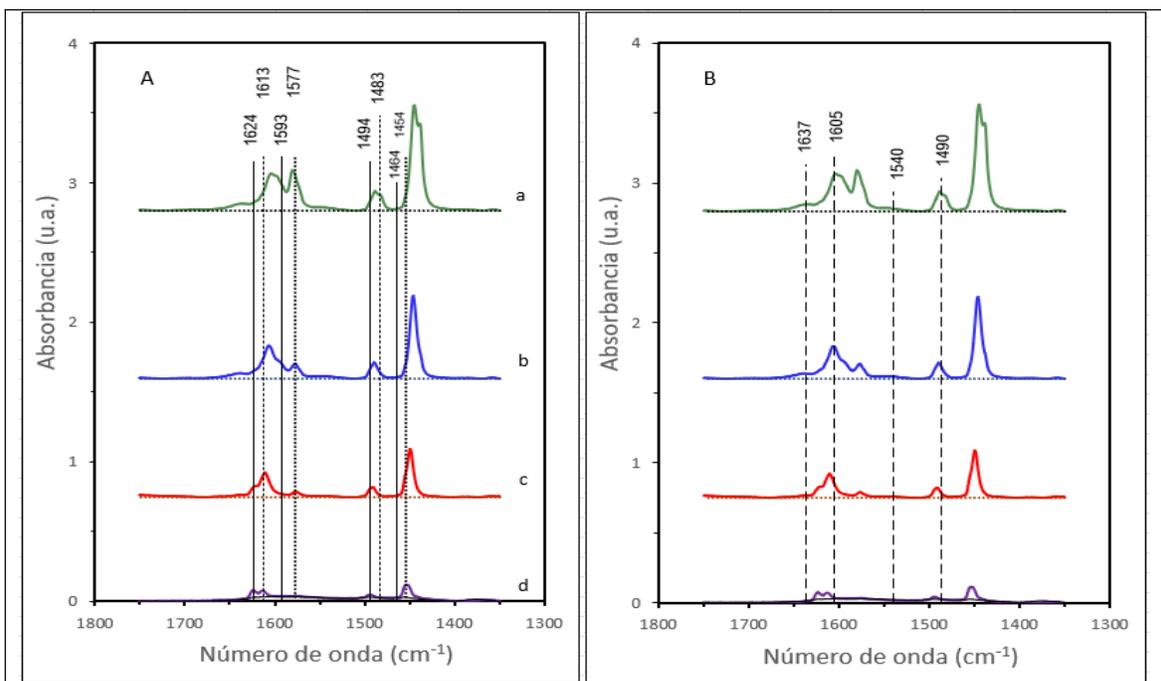


Figura 5.21. Espectros de piridina adsorbida en el catalizador C-CoMoA-r0.4 con SALF (A) y SABF (B) señalados con líneas verticales, tomados: (a) con 10 Torr de Py en la celda, (b) después de evacuación de piridina a temperatura ambiente, (c) después de evacuación de piridina a 150 °C, (d) después de evacuación de piridina a 320 °C y (e) después de la desgasificación y antes de la adsorción de piridina.

- Al igual que en el catalizador C-CoMoA-r0.3, la señal asignada a SABF en 1605 cm^{-1} es importante en esa región. Incluso se observa el máximo en esta frecuencia en el espectro de Py-10 Torr.
- Las señales provenientes de SABF en ~ 1637 y $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ se enciman de la línea base en los espectros de Py-10 Torr y Py- T_{amb} .
- La intensidad relativa del estándar interno con la señal en $\sim 1490\text{ cm}^{-1}$ (I_{1490}/I_{1577}) en los espectros de Py- T_{amb} es 1.1.

- d) Estas cuatro características en el espectro indican la presencia de acidez de Brønsted en el catalizador.
- e) Los picos observados en 1597 y 1577 cm^{-1} prácticamente desaparecen con las evacuaciones llevadas a cabo con temperatura, indicando que los sitios ácidos adsorben piridina más débilmente.

Con esto se termina el análisis individual de cada catalizador, y de manera global se pueden remarcar las siguientes características para la serie completa.

1. En los espectros del soporte y de los catalizadores existen fuertes señales que provienen de la presencia de piridina fisisorbida y de la interacción de piridina con sitios OH de la superficie a través de puentes de hidrógeno. Estos intensos picos, que persisten en el segundo caso aún con los tratamientos de evacuación a T_{amb} y a 150 °C, dificultan la observación de picos provenientes de la adsorción en SALF y SABF. Para poder distinguir todas las contribuciones al espectro con seguridad es necesario ver la evolución de todos los picos durante las subsecuentes etapas del experimento.

2. Se tienen señales de dos tipos de sitio ácidos de Lewis fuertes en los catalizadores, como sucedía en alúmina. La posición de los picos es muy similar. Por ello no es posible discernir si los sitios ácidos de Lewis observados en los catalizadores pertenecen a la fase soportada o al soporte o a ambos. La única diferencia registrada es que las señales provenientes del modo de vibración 8b con máximos en el espectro en 1597 y 1577 cm^{-1} desaparecen con el tratamiento a alta temperatura en todos los catalizadores, mientras que en la alúmina no.

3. En todos los catalizadores es clara la presencia de cuatro picos que se pueden asociar a piridina adsorbida en sitios ácidos de Brønsted. Este resultado es esperado por la presencia de Mo en estado oxidado, que presenta sitios ácidos de Brønsted fuertes.

4. Todos los picos disminuyen en intensidad con los diferentes tratamientos de evacuación del experimento. En particular, los picos provenientes de SABF prácticamente desaparecen con el tratamiento de evacuación a 150 °C, y en

algunos casos disminuyen drásticamente con la evacuación a T_{amb} . Por su lado, los picos provenientes de piridina adsorbida en los SALF resisten incluso el tratamiento de evacuación a 320 °C.

5.2.4.2 Espectros de infrarrojo de piridina adsorbida en catalizador sulfurado

En la figura 5.22 se presentan los espectros de piridina adsorbida en el catalizador S-CoMoA-r0.4.

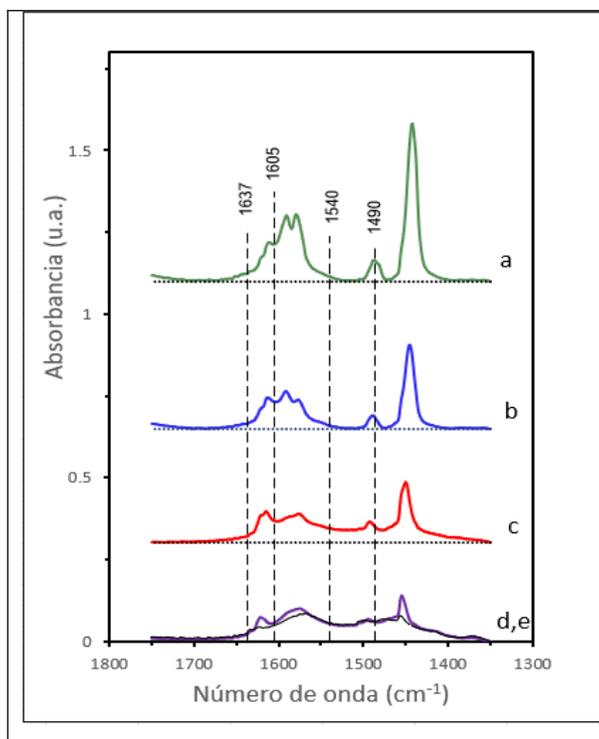


Figura 5.22. Espectros de piridina adsorbida en el catalizador S-CoMoA-r0.4 con SABF señalados con líneas verticales, tomados: (a) con 10 Torr de Py en la celda, (b) después de evacuación de piridina a temperatura ambiente, (c) después de evacuación de piridina a 150 °C, (d) después de evacuación de piridina a 320 °C y (e) después de la desgasificación y antes de la adsorción de piridina.

En los espectros del catalizador S-CoMoA-r0.4, no se encuentran señales claras generadas por la presencia de acidez de Brønsted. Al igual que los espectros del catalizador S-CoMoA-r0.2, la única señal proviene de que la zona en 1639 y entre 1560 y 1520 cm^{-1} están ligeramente encima de la línea base.

Por otra parte, en los resultados de cinética observamos que el catalizador S-CoMoA-r0.4 es el que presenta la mayor constante de rapidez de hidrocraqueo. Los resultados de espectroscopía de infrarrojo de piridina adsorbida no indican esta tendencia encontrada en los resultados de cinética.

Del análisis de los espectros de las muestras sulfuradas de todos los catalizadores de la serie se puede decir lo siguiente:

1. La presencia y comportamiento de la Py-F y Py-Pte H observadas en los espectros son similares a los observados en los catalizadores calcinados.
- 2.- Existe una menor evidencia de la presencia de SABF en los catalizadores sulfurados con respecto a los calcinados. La señal en 1605 cm^{-1} únicamente se define en el catalizador sulfurado S-CoMoA-r0.3, y tampoco existe un crecimiento relativo en $\sim 1490\text{ cm}^{-1}$ con respecto al estándar interno en 1577 cm^{-1} en el espectro Py-T_{amb}.

5.2.4.3 Espectros Raman

El catalizador CoMoA-r0.4 es heterogéneo a nivel microscópico. Al igual que el catalizador CoMoA-r0.3 se obtuvieron espectros con intensidad y relación de intensidades diferentes según el punto donde se tomó el espectro. Por lo tanto, para describir las señales encontradas en los diferentes espectros de los puntos representativos se presenta en la Fig. 5.23 el espectro promedio de C-CoMoA-r0.4.

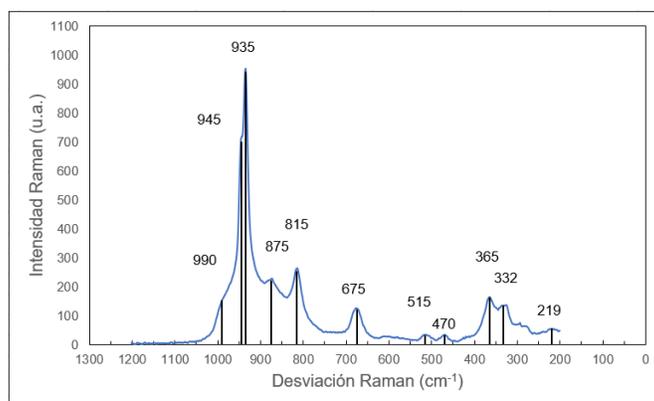


Figura 5.23. Espectro Raman promedio de C-CoMoA-r0.4 con picos señalados.

El espectro promedio del catalizador C-CoMoA-r0.4 se describe de forma similar al de C-CoMoA-r0.3, es decir, con contribuciones de CoMoO_4 , MoO_3 , $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$ y Co_3O_4 . La asignación de especies para cada señal encontrada se explica en la sección de espectros Raman del catalizador calcinado C-CoMoA-r0.3 (sección 5.2.3.3) y se resume a continuación.

Existe una señal intensa que presenta picos en 945, 935 y un hombro en 990 cm^{-1} las cuales corresponden a heptamolibdato $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$, molibdato de cobalto (CoMoO_4) y óxido de molibdeno MoO_3 , respectivamente. El máximo que sobresale en 875 cm^{-1} se asigna a CoMoO_4 . El pico observado en 815 cm^{-1} contiene contribución tanto de MoO_3 como de CoMoO_4 . En este espectro promedio es evidente la contribución de MoO_3 al total.

La serie de picos encontrados en 675, 515 y 470 cm^{-1} corresponden a óxido de cobalto (Co_3O_4). Los picos en 365, 332 y 219 cm^{-1} corresponden a la flexión del enlace $\text{Mo}=\text{O}$ en las diferentes especies de Mo encontradas en el catalizador. La región asignada la flexión de estas especies se encuentra por encima de la línea base y parece ser que hay contribuciones que no se resuelven para definir un máximo. Esto se debe a la presencia de muchas especies de Mo que tienen sus propias contribuciones de flexión.

Al igual que el catalizador calcinado C-CoMoA-r0.3 se encuentran diferentes espectros según el punto donde se tomó la muestra. En un grupo no se ven señales de enlace Co-O y sí hay de Mo-O y Mo-O-Co. En otro grupo de catalizadores donde no dominan las señales de Mo-O-Co se observa un pico claro y no traslapado en 995 cm^{-1} , proveniente de MoO_3 . En un tercer grupo los picos de 945 y 935 cm^{-1} no están resueltos y tiene grandes contribuciones en 978 y 873 cm^{-1} que la forma de un pico ancho y asimétrico, además, presenta pequeñas señales provenientes del enlace Co-O.

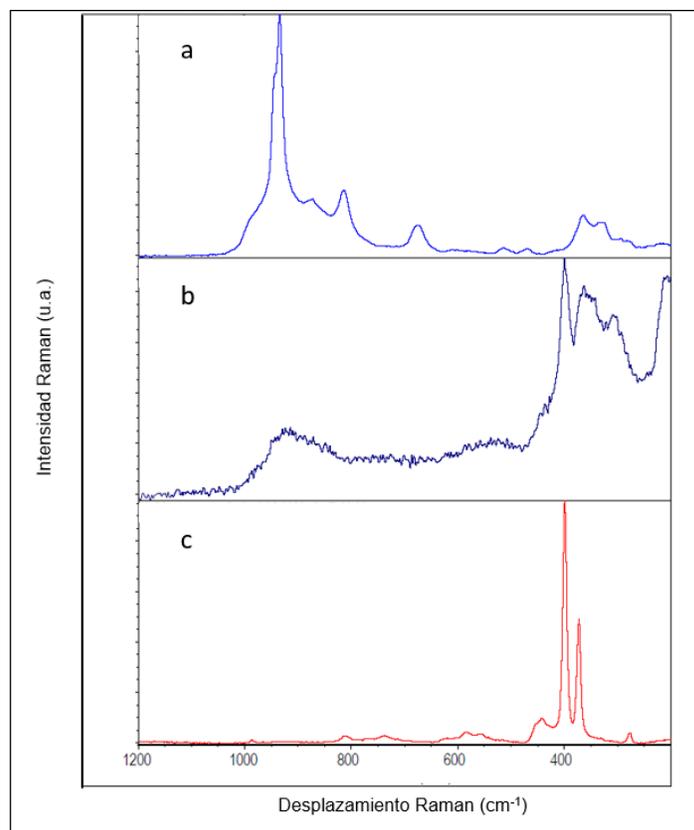


Figura 5.24. Espectros Raman de: (a) C-CoMoA-r0.4, (b) S-CoMoA-r0.4 y (c) MoS₂.

El espectro del catalizador sulfurado S-CoMoA-r0.4 se describe de forma similar al de S-CoMoA-r0.3. En este, se definen picos provenientes de Mo sulfurado en 440, 400 y 370 cm⁻¹. Además, se encuentran dos picos en 305 y ~215 cm⁻¹, estos se asignan a flexión de las especies oxidadas de Mo. El espectro se encuentra sobre la línea base desde ~1100 cm⁻¹ hasta menores frecuencias, estas señales provienen de especies oxidadas de Mo remanente y se asignan a las especies de Mo reportadas en el espectro Raman de C-CoMoA-r0.4. En esta región se encuentra un hombro en ~970 cm⁻¹ y un máximo en ~930 cm⁻¹.

De los espectros Raman del catalizador CoMoA-r0.4 calcinado y sulfurado observamos la presencia de diversas especies de Mo y Co encontradas también en el catalizador CoMoA-r0.3. Entre estas, el MoO₃ se considera que posee acidez de Brønsted de fuerza media a fuerte, y las señales se encuentran más definidas en los espectros.

5.2.3.4. Análisis global de espectros

En los espectros de infrarrojo de piridina adsorbida del catalizador CoMoA-r0.4 calcinado y sulfurado únicamente se identifican señales de la presencia de acidez de Brønsted en 1637 y 1540, ya que se encuentran ligeramente por encima de la línea base. En general, los espectros muestran poca evidencia de la presencia de esta acidez.

Por otra parte, en el estudio micro Raman se encontraron especies de CoMoO_4 , MoO_3 y Co_3O_4 , además del $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$, identificadas previamente en el catalizador CoMoA-r0.3. Como se mencionó anteriormente, el óxido de molibdeno (MoO_3) es una especie que presenta acidez de Brønsted de fuerza media a fuerte. De forma general, la descripción de los espectros Raman es similar entre los catalizadores de alta acidez.

En los resultados de actividad de HDS de 4,6-DMDBT (ver Fig. 5.2) observamos que la constante cinética de hidrocraqueo es la mayor en esta serie de catalizadores. El análisis IR de piridina adsorbida no corresponde con este resultado, pero en las especies identificadas en la espectroscopía Raman se encuentra MoO_3 , que presenta la acidez que puede explicar este resultado.

6 Conclusiones

- ❖ El análisis IR de piridina adsorbida permite ver que los catalizadores presentan acidez de Brønsted por la presencia de picos característicos de piridina protonada, pero en el catalizador con mayor constante cinética de hidrocrqueo no se hizo evidente la presencia de este tipo de sitios.
- ❖ Los resultados de actividad de 4,6-DMDBT pueden ser explicados en términos de las especies identificadas mediante espectroscopía Raman. Esto permitió corroborar que la clasificación de los catalizadores en baja acidez (CoMoA-r0.1 y CoMoA-r0.2) y alta acidez (CoMoA-r0.3 y CoMoA-r0.4) es correcta. En los primeros, las especies presentes son $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$ y $(\text{MoO}_4)^{2-}$, mientras que en los segundos son CoMoO_4 , MoO_3 , $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$ y Co_3O_4 . El MoO_3 tiene una alta acidez de Brønsted, y su presencia residual en los catalizadores sulfurados puede ser el origen de la acidez de Brønsted observada.
- ❖ Algunos espectros de infrarrojo de piridina adsorbida de catalizadores sulfurados con bajo contenido de Co presentan evidencia de más de un tipo de SABF, capaces de protonar piridina, pero no de adsorberla fuertemente.
- ❖ La complementación de la técnica de espectroscopía de infrarrojo de piridina adsorbida con espectroscopía Raman permite realizar un mejor análisis de los resultados.

7 Referencias

- [1] International Energy Agency, IEA. “World Energy Balance” (IEA, 2022).
<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/world-energy-balances>
(consultado el 24 de noviembre de 2022)
- [2] Secretaria de Energía, SENER. “Balance Nacional de Energía” (2020).
https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/707654/BALANCE_NACIONAL_ENERGIA_0403.pdf
(consultado el 25 de noviembre de 2022)
- [3] Servicio Geológico Mexicano, SGM. “Características del petróleo” (2017)
https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Caracteristicas-del-petroleo.html
(consultado el 27 de noviembre de 2022)
- [4] SCT, Tipos de Petróleo Crudo en México (2021).
<https://www.puertodosbocas.com.mx/ultimas-noticias/288-tipos-de-petroleo-crudo-en-mexico-2019>
(consultado el 24 de noviembre de 2022)
- [5] Organización Mundial de la Salud, OMS. “Contaminación del aire ambiente (exterior) (2022)”
[https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
(consultado el 15 de enero de 2023)
- [6] NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.
https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=2092335&fecha=20/09/2005#gsc.tab=0
(consultado el 8 de agosto de 2022)
- [7] Wang, E., Yang, F., Song, M., Chen, G., Zhang, Q., Wang, F., Bing, L., Wang, G., Han, D., Recent advances in the unsupported catalysts for the hydrodesulfurization of fuel, Fuel Process. Technol., 235 (2022) 107386.

- [8] Bej, S., Maity, S., Turaga U., Search of an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies, *Energy Fuels*, 18 (2004) 1227-1237.
- [9] J. Speight, *Heavy Oil Recovery and Upgrading*, Gulf Professional Publishing, 2019.
- [10] Topsøe, H., Clausen, B., Importance of Co-Mo-S Type Structures in Hydrodesulfurization. *Catalysis Reviews*, Volume 26 (1984) 395-420.
- [11] Liu, B. Liu, L. Chai, Y., Zhao, J., Liu, C., Essential role of promoter Co on the MoS₂ catalyst in selective hydrodesulfurization of FCC gasoline, *J. Fuel Chem. Technol.*, 46 (2018) 441-450.
- [12] Wei, H., Nie H., Long, X., Li, M., Yang, Q., Li, D., Effects of the support Bronsted acidity on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of sulfided NiMo/Al₂O₃ catalysts, *Catal. Tod.* 292 (2017) 58-66.
- [13] Topsøe, H., The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts. *Appl. Catal. A-Gen*, 322 (2007) 3-8.
- [14] Petit, C. Maugé, F. Lavalley, J., Acidity Induced by H₂S Adsorption on Unpromoted and Promoted Sulfided Catalysts. *Stud. Surf Sci. Catal*, 106 (1997) 157-166.
- [15] Topsøe, H., Hinnenmann, B., Norskov, J., Lauritsen, J., Besenbacher, F., Hansen, P., Hytoft, G., Egeberg, R., Knudsen, K., The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. *Catal. Today*, 107-108 (2005) 12-22.
- [16] Zheng P., Xiao C., Cao Z., Shi Y., Wang G., Duan A., Xu C., DFT insights into the hydrodesulfurization mechanisms of different sulfur-containing compounds over CoMoS active phase: Effect of the brim and CUS sites, *Chem. Eng. Sci*, 231 (2021) 116311.
- [17] Topsøe, H., Topsøe, N., FTIR Studies of Mo/Al₂O₃- Based Catalysts. II. Evidence of the Presence of SH Groups and Their Role in Acidity and Activity, *J. Catal.*, 139 (1993) 641-651.

- [18] Bej, S., Maity, S., Turaga, U., Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies, *Energy Fuels*, 18 (2004) 1227-1237.
- [19] O. Gutiérrez, T. Klimova, Effect of the support on the high activity of the (Ni)Mo/ZrO₂-SBA-15 catalyst in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT, *J. Catal*, 281 (2011) 50-62.
- [20] Chen J., Xia B., Zheng M., Zhang Y, Cao L, Dong L, Zhao L, Gao J, Xu C, Hydrotreatment of FCC Gasoline Catalyzed by CoMo Bifunctional Catalysts: The Effects of Acidity on Catalytic Performance, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (2021) 173-184.
- [21] Breyse, M., Berhault G., Kasztelan, S., Lacroix, M., Maugé, F., Perot, G. New aspects of catalytic functions on sulfide catalysts, *Catal Today*, 66 (2001) 15-22.
- [22] R. Chang, *Química* (12a. ed.), McGraw-Hill Interamericana, 2017.
- [23] E.G. Derouane, J.C. Védrine, R. Ramos, P.M. Borges, L. Costa, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos & F. Ramôa Ribeiro, The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity, *Catal. Rev. Sci. Eng*, 55 (2013) 454-515
- [24] Busca, G., Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts, *Catal Today*, 41 (1998) 191-206.
- [25] Y. Wang, C. Yin, X. Zhao, C. Liu, Synthesis of bifunctional highly-loaded NiMoW catalysts and their catalytic performance of 4,6-DMDBT HDS, *Catal. Commun.*, 88 (2017) 13-17.
- [26] B. Liu, L. Liu, Y. Chai, J. Zhao, Y. Li, D. Liu, Y. Liu, Effect of sulfiding conditions on the hydrodesulfurization performance of ex-situ presulfided CoMoS/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Fuel*, 234 (2018) 1144-1153.
- [27] B. Liu, Y. Chai, Y. Li, A. Wang, T. Liu, C. Liu, Kinetic investigation of the effect of H₂S in the hydrodesulfurization of FCC gasoline, *Fuel*, 123 (2014) 43-51.

- [28] B. Liu, L. Liu, Y. Chai, J. Zhao, C. Liu, Essential role of promoted Co on the MoS₂ catalyst in selective hydrodesulfurization of FCC gasoline, *J. Fuel Chem. Technol.*, 46 (2018) 441-450.
- [29] Zaki, M., Hasan, M., Fakhryia, A., Al-Sagheer, F., Pasupulety, L, 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 Surf A Physicochem Eng Asp*, 190 (2001) 261-274.
- [30] Morterra, C, Chiorino, A., Ghiotti, G., Garrone, E, Surface acidity of η-alumina. Part 1.- Pyridine chemisorption at room temperature, *J. Chem. Soc.*, 75 (1979) 271-288.
- [31] E. P. Parry, An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids. Characterization of Surface Acidity, *J. Catal*, 2 (1963) 371-379.
- [32] Jacobs, P. A., Heylen, C. F., Active Sites in Zeolites. III. Selective Poisoning of Brønsted Sites on Synthetic Y Zeolites, *J. Catal*, 34 (1974), 267-274.
- [33] P. Pitchat, M.-V. Mathieu, B. Imelik, *Bull. Soc. Chem. Fr.* 8 (1969) 2611.
- [34] L.H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed species*, Academic Press, London, 1966.
- [35] R. Ferwerda, J.H. van der Maas, F.B. van Duijneveldt, Pyridine adsorption onto metal oxides: an ab initio study of model systems *J. Mol. Catal. A* 104 (1996) 319.
- [36] Peter J. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy*, second ed., Elsevier, 2018.
- [37] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown. *Introductory Raman Spectroscopy*, second ed., Academic Press, 2003.
- [38] I.E. Wachs, Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts, *Catal. Today*, 27 (1996) 437-455.
- [39] B. Zhang, Y. Li, Y. Ma, B. Jin, X. Lang, Y. Zhu, Q Jiang, Sulfur-Modified Carbon-Coated CoMoO₃ Nanohybrid Electrodes for Enhanced Lithium-Storage Capacity, *ACS Appl. Nano Mater.*, 3 (2020) 1808-1820.

- [40] Z. Li, Y. Fu, J. Bao, M. Jiang, T. Hu, T. Liu, Y. Xie, Effect of cobalt promoter on Co–Mo–K/C catalysts used for mixed alcohol synthesis, *Appl. Catal. A- Gen.*, 220 (2001) Pages 21-30,
- [41] V. La Parola, G. Deganello, C.R. Tewell, A.M. Venezia, Structural characterisation of silica supported CoMo catalysts by UV Raman spectroscopy, XPS and X-ray diffraction techniques, *Appl. Catal. A-Gen*, 235 (2002) 171-180.
- [42] J. Mei, Y. Shi, C. Xiao, A. Wang, A. Duan, X. Wang, Hierarchically porous Beta/SBA-16 with different silica-alumina ratios and the hydrodesulfurization performances of DBT and 4,6-DMDBT, *Pet. Sci*, 19 (2022) 375-386.
- [43] B.C. Windom, W.G. Sawyer, D.W. Hahn, A Raman Spectroscopic Study of MoS₂ and MoO₃: Applications to Tribological Systems. *Tribol Lett*, 42 (2011) 301–310.
- [44] H. Tian, C.A. Roberts, I.E. Wachs, Molecular Structural Determination of Molybdena in Different Environments: Aqueous Solutions, Bulk Mixed Oxides, and Supported MoO₃ Catalysts, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 14110–14120.
- [45] T.S. Romanova, K.A. Nadeina, I.G. Danilova, V.V. Danilevich, V.P. Pakharukova, A.A. Gabrienko, T.S. Glazneva, E.Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, Yu.V. Vatutina, M.O. Kazakov, O.V. Klimov, A.S. Noskov, Modification of HDT catalysts of FCC feedstock by adding silica to the kneading paste of alumina support: Advantages and disadvantages, *Fuel*, 324 (2022) 124555.
- [46] O.V. Klimov, K.A. Nadeina, S.V. Budukva, E.A. Avdeenko, S.V. Cherepanova, Yu.A. Chesalov, E.Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, A.S. Noskov, Investigation of the regeneration of NiMoP/Al₂O₃ hydrotreating catalysts, *Appl. Catal. A-Gen*, 630 (2022) 118447.
- [47] H. Hu, I.E. Wachs, S.R. Bare, Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Characterization by Raman and Mo L₃-Edge XANES, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 10897–10910.
- [48] G. Zhang, F. Yang, Z. Xu, S. Che, S. Sun, C. Xu, G. Ma, W. Yang, Q. Wei, Y. Li, Electronic structure regulation of CoMoS catalysts by N, P co-doped carbon modification for effective hydrodesulfurization, *Fuel*, 322 (2022) 124160.

- [49] M.O. Guerrero-Pérez, E. Rojas, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, F. Sánchez-Minero, C. Fernández-Vargas, M.A. Bañares, In situ Raman studies during sulfidation, and operando Raman-GC during ammoxidation reaction using nickel-containing catalysts: A valuable tool to identify the transformations of catalytic species, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 9260-9267.
- [50] F. Cesano, S. Bertarione, A. Piovano, G. Agostini, M.M. Rahman, E. Groppo, F. Bonino, D. Scarano, C. Lamberti, S. Bordiga, L. Montanari, L. Bonoldi, R. Millinib, A. Zecchina, Model oxide supported MoS₂ HDS catalysts: structure and surface properties, *Catal. Sci. Technol.*, 1 (2011) 123-136.
- [51] C. Lee, H. Yan, L.E. Brus, T.F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂, *ACS Nano*, 4 (2010) 2695–2700.
- [52] J. Liang, M. Wu, Z. Zhang, H. Wang, T. Huang, L. Zhao, Y. Liu, C. Liu, Constructing a superior Co–Mo HDS catalyst from a crystalline precursor separated from the impregnating solution, *Catal. Sci. Technol.* 12 (2022) 2278.
- [53] B. Jongsomjit, J. Panpranot, J.G. Goodwin, Co-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts, *J. Catal.*, 204 (2001) 98-109.
- [54] C. Tang, C. Wang, S. Chien, Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochim. Acta*, 473 (2008) 68-73.
- [55] S. Liang, T. Cai, J. Yuan, Q. Tong, X. Hu, Promoting effect of reduction-oxidation strategy on the Co₃O₄/γ-Al₂O₃ catalysts for propane total oxidation, *Mol. Catal.*, 533 (2022) 112762.
- [56] S. Hosseini, E. Ghasemi, Synthesis and characterization of hybrid MgAl-LDH@SiO₂@CoAl₂O₄ pigments with high NIR reflectance for sustainable energy saving application, *Appl Clay Sci*, 193 (2020) 105674.
- [57] C.M. Álvarez-Docio, K.K. Reinoso, A. del Campo, J.F. Fernández, Investigation of thermal stability of 2D and 3D CoAl₂O₄ particles in core-shell nanostructures by Raman spectroscopy, *J. Alloys and Compd*, 779 (2019) 244-254.
- [58] L. Zhang, L. Dong, W. Yu, L. Liu, Y. Deng, B. Liu, H. Wan, F. Gao, K. Sun, L. Dong, Effect of cobalt precursors on the dispersion, reduction, and CO

- oxidation of CoOx/ γ -Al₂O₃ catalysts calcined in N₂, *J. Colloid Interface Sci.*, 355 (2011) 464-471.
- [59] 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.
- [60] G. Busca, Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 5366–5410.
- [61] P.J. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier, 2018.
- [62] B. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2da edición, Taylor and Francis Group, CRC Press, United States, 2011.
- [63] M. Che. *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity*, first ed., Wiley-VCH, 2012.

8 Apéndices

Apéndice 1: Espectroscopía de Infrarrojo

Los parámetros importantes para hablar del espectro electromagnético (incluido la luz infrarroja) son: la longitud de onda (λ), frecuencia (ν), número de onda ($\bar{\nu}$, número de ondas por unidad de longitud) y se relacionan una con otra con la siguiente expresión $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$.

La región de interés de IR corresponde al rango entre 25 a 2.5 μm , que en términos de número de onda es entre 4000 y 400 cm^{-1} . La energía que corresponde a la onda es proporcional a la frecuencia mediante la ecuación $E = h\nu$ [61].

>14,000 cm^{-1}	14000 a 4000 cm^{-1}	4000 a 400 cm^{-1}	400 a 4 cm^{-1}	<4 cm^{-1}
Visible y UV	Infrarrojo cercano	Infrarrojo medio	Infrarrojo lejano	Microondas
Transiciones electrónicas	Vibraciones moleculares	Vibraciones moleculares	Vibraciones moleculares	Rotaciones moleculares



Mayor número de onda	Menor número de onda
Mayor frecuencia	Menor frecuencia
Longitud de onda más corta	Longitud de onda más larga
Mayor energía	Menor energía

Figura 8.1. Parte del espectro electromagnético [62].

El proceso de absorción de IR involucra la absorción de energía de la molécula si la vibración causa un cambio en el momento dipolar, generando un cambio en el nivel de energía vibracional.

Solo las vibraciones que corresponden a la variación del momento dipolar en la molécula generan una banda de absorción en espectroscopía de IR (ver Fig. 8.2). [63] A continuación se presentan ejemplos de vibraciones y cambios en momento dipolar.

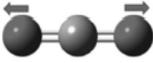
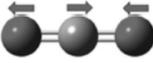
	Tensión simétrica	Tensión asimétrica	Flexión
Modo de vibración			
$(\delta\mu/\delta Q)$ Momento dipolar	0		
Actividad en IR	Inactivo	Activo	Activo

Figura 8.2. Cambio en momento dipolar de modos de vibración normales del dióxido de carbono.

Un espectro de infrarrojo se obtiene al graficar la intensidad de la transmitancia o absorbancia contra el número de onda, lo cual es proporcional a la diferencia de energía entre los estados vibracionales excitados y sin excitar.

El espectro de absorbancia se calcula con la siguiente ecuación $A = \log(I_0/I)$ donde:

A= Absorbancia

I_0 = Intensidad de luz inicial.

I= Intensidad de luz final.

La absorbancia se relaciona con la concentración de moléculas con la ecuación de la ley de Lambert-Beer: $A = \epsilon lc$ [26] donde:

A= Absorbancia

ϵ = Coeficiente de absorción molar

l = longitud de onda

c = concentración

Las moléculas no lineales cuentan con $3N-6$ modos de vibración, mientras que las lineales cuentan con $3N-5$, donde N es la cantidad de átomos presente en la molécula [24, 25].

Apéndice 2: Espectroscopía Raman

El efecto Raman consiste es un evento de desplazamiento inelástico generado entre dos fotones. Cuando una molécula es incidida por un fotón con una frecuencia ν_0 , los fotones son mayormente dispersados elásticamente; lo cual se conoce como dispersión de Raleigh. Sin embargo, una pequeña fracción de luz son dispersados inelásticamente. A esto se le conoce como dispersión Raman [35].

En espectroscopía Raman, la muestra es irradiada por un láser en la región UV-visible (ν_0) y la luz dispersada es observada en dirección perpendicular a la luz incidente. La luz dispersada es de dos tipos: a) Dispersión Raleigh, la cual tiene la misma frecuencia que la luz incidente (ν_0) y b) Dispersión Raman, la cual tiene frecuencias $\nu_0 \pm \nu_m$, donde ν_m es la frecuencia vibracional de la molécula. Las líneas $\nu_0 - \nu_m$ y $\nu_0 + \nu_m$ corresponden a líneas Stokes y anti-Stokes, respectivamente. Por lo tanto, en espectroscopía Raman, se mide la frecuencia vibracional $\nu_0 + \nu_m$ como el cambio con respecto a la frecuencia del láser incidente ν_0 [36]. Solo las vibraciones moleculares que generen cambios en la polarizabilidad son activos en Raman.

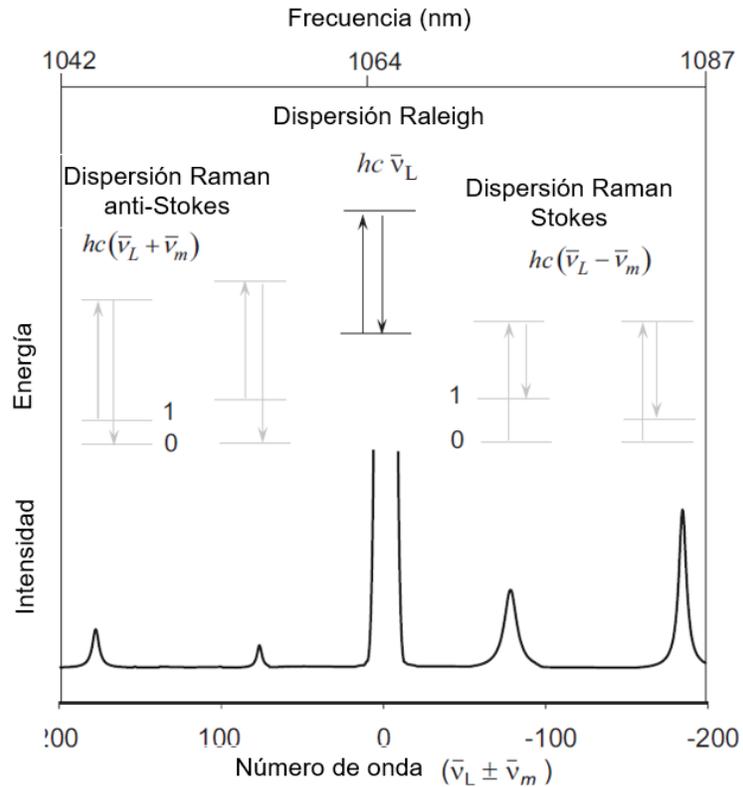


Figura 8.3. Representación de la dispersión Raleigh, así como la dispersión Raman de tipo Stokes y anti-Stokes [61].

En la figura 8.3, la frecuencia de excitación del láser (ν_L) se representa como una flecha hacia arriba. La frecuencia del fotón dispersado (flecha hacia abajo) no tiene cambios en la dispersión Raleigh mientras que es de mayor o menos frecuencia en la dispersión Raman; las líneas atravesadas indican los “estados virtuales”.