



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUÍMICA

Desarrollo de Catalizadores Novedosos de HDS a
Partir de Sales de Heteropoliácidos con estructura
Keggin de Co, Mo y P.

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

INGENIERIA QUÍMICA

CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACTORES

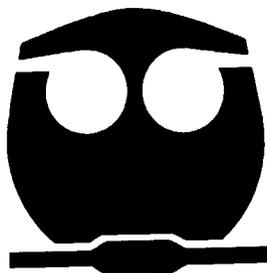
P R E S E N T A:

M.I. ADOLFO ROMERO GALARZA

TUTOR:

Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís.

2011





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



CONTENIDO

Resumen.....	1
Abstract.....	2

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Situación Actual.....	4
1.2 Hidrotratamiento.....	8
1.3 Desulfuración profunda de diesel.....	9
1.4 Rutas de reacción en HDS del 4,6-DMDBT.....	11
1.5 Heteropolianiones con estructura Keggin.....	15
1.6 Fase Mixta Co(Ni)MoS.....	18
1.7 Morfología de la fase CoMoS.....	21
1.8 Hipótesis.....	25
1.9 Objetivos.....	25

CAPÍTULO 2

Preparación de Catalizadores.

2.1 Preparación del Precursor (Sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$).....	27
2.2 Preparación de catalizadores.....	27

CAPÍTULO 3

Caracterización.

3.1 Fisisorción de N_2 . Método BET.....	36
3.2 Difracción de Rayos X. DRX.....	38
3.3 Microscopia Electrónica.....	42
3.4 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	46
3.5 Espectroscopía Raman.....	48
3.6 Sulfuración a Temperatura Programada (TPS).....	50
3.7 Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TGA-DTA).....	53



3.8 Pruebas de actividad catalítica HDS del 4,6-DMDBT.....	54
--	----

CAPÍTULO 4

Resultados y Discusión.

4. Resultados y Discusión.....	58
4.1 Caracterización de la sal ($\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$).....	58
4.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	58
4.1.2 Microscopía Electrónica de SEM-EDX.....	59
4.1.3 Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TGA-DTA).....	59
4.1.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	62
4.2 Caracterización de los catalizadores en estado oxidado.....	63
4.2.1 Propiedades texturales. Fisisorción de Nitrógeno.....	63
4.2.2 Difracción de Rayos X.....	66
4.2.3 Espectroscopia Raman.....	67
4.3 Caracterización de los catalizadores en estado sulfurado.....	70
4.3.1 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	70
4.3.2 Evaluación catalítica.....	73
4.3.2.1 Esquema de reacción.....	74
4.3.2.2 Análisis de la ruta Desulfuración Directa (DDS).....	76
4.3.2.3 Análisis de la ruta de Hidrogenación (HYD).....	76
4.3.2.4 Selectividad.....	79
4.3.2.5 Constantes de rapidez de reacción.....	81
4.3.3 Espectroscopia Infrarrojo; Adsorción de CO.....	83
4.3.4 Sulfuración a Temperatura Programada (TPS).....	93
4.4 Conclusiones.....	98



APENDICE.

Apéndice A. Preparación de catalizadores.....	102
Apéndice B. Tarjetas del Centro Internacional de Datos de Difracción.....	106
Apéndice C. Estudio de los resultados de HRTEM.....	110
Apéndice D. HRTEM MoS ₂	111
Apéndice E. Constante de rapidez de reacción.....	112
Apéndice F. Modelo cinético: HDS de 4,6-DMDBT.....	115
Apéndice G. Coeficiente molar de extinción (Ley de Beer).....	121
Apéndice H. Cálculo de los Coeficientes de Extinción (ϵ_{Mo} y ϵ_{CoMoS}).....	123
Apéndice I. Deconvolución de Espectros.....	127
Apéndice J. Deconvolución de Espectros FTIR Adsorción de CO.....	130
Apéndice K. Cantidad de Co presente en los bordes de la fase activa MoS ₂	134



Resumen.

Se estudió el desempeño catalítico en la reacción de HDS para el 4,6-DMDBT de catalizadores calcinados y no calcinados $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$ preparados con la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ y fueron comparados con un catalizador preparado convencionalmente por co-impregnación con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio, nitrato de cobalto y ácido fosfórico. La sal precursora ($\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) fue caracterizado por fisisorción de nitrógeno, espectroscopia Raman, y difracción de rayos X. Los catalizadores sulfurados fueron caracterizados por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución. El grado de promoción obtenido con cada método de preparación fue cuantitativamente determinado por adsorción de CO y la actividad intrínseca de los diferentes sitios coordinativamente insaturados fueron evaluados. El uso de $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ como precursor del catalizador llevó a obtener una mayor actividad en HDS 2.5 veces mayor que el catalizador preparado por co-impregnación. La mayor actividad del catalizador preparado con $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ fue relacionada con el mayor número de sitios de Mo promovidos (CoMoS). Este número de sitios promovidos por Co depende del pretratamiento hecho antes de la sulfuración del catalizador. La más alta actividad se obtiene evitando la calcinación, y la actividad disminuye con la temperatura de calcinación. Dos diferentes tipos de sitios promovidos CoMoS con diferente actividad intrínseca en HDS parecen co-existir en el catalizador sulfurado.



Abstract.

HDS activity of 4,6-DMDBT for calcined and non-calcined CoMoP/Al₂O₃ catalysts prepared with Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ was compared to that of a catalyst prepared conventionally by coimpregnation with a solution containing ammonium heptamolybdate, cobalt nitrate and phosphoric acid. The state and transformations of the precursor salt before sulfidation were characterized by nitrogen physisorption, Raman spectroscopy, and X-ray diffraction. After sulfidation the catalysts were characterized by High resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The extent of promotion for each method of preparation was quantitatively determined by CO adsorption, and the intrinsic activity of the different coordinatively unsaturated Mo sites in the catalyst was evaluated. The use of Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ as catalyst precursor leads to higher HDS activity than the catalyst prepared by coimpregnation. The high activity of the former catalyst was related to a higher number of Co promoted molybdenum sites. The number of Co promoted sites depends on the pretreatment before sulfidation, particularly calcination. Highest activity is obtained by avoiding calcination, and the activity decreases with the calcination temperature. Two different types of promoted CoMoS sites with different HDS intrinsic activities seem to co-exist in the sulfided catalyst.



CAPITULO 1.

Antecedentes.

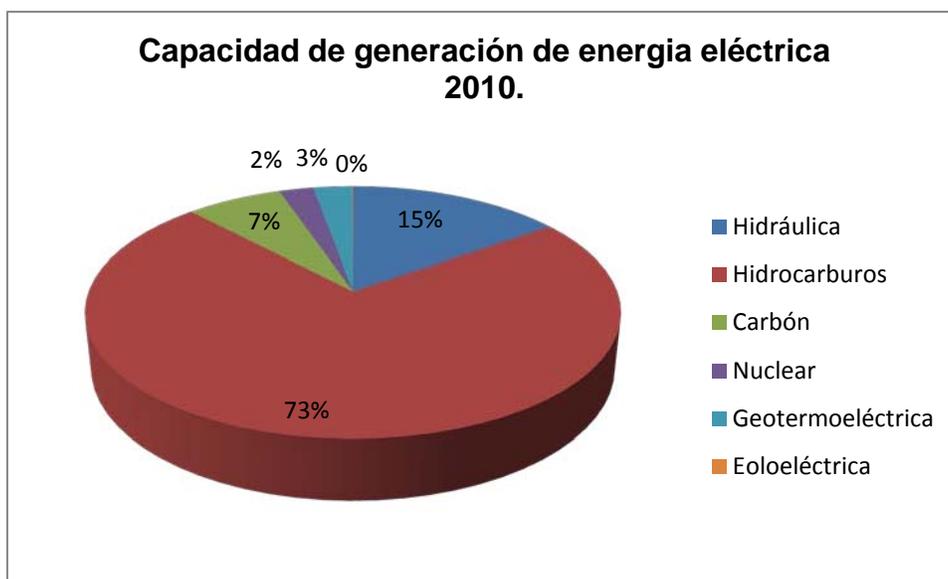


CAPITULO 1. Antecedentes.

1.1 Situación Actual.

La energía es una de las problemáticas que definirán el destino de México y el mundo en el siglo que comienza. Lo que hagamos o dejemos de hacer a partir de ahora determinará nuestra capacidad para satisfacer los requerimientos energéticos del país, en el futuro.

Con el incremento de la población mundial y la búsqueda de mejores estándares de vida, la cantidad de energía necesaria para sostener a la sociedad moderna se incrementa exponencialmente. Al mismo tiempo, la disponibilidad de fuentes de energía, en particular combustibles fósiles, está reduciéndose rápidamente. Por esto, ha surgido la tendencia de que la cantidad de energía necesaria para sostener a la sociedad tendrá que ser limitada y en lo posible suministrada por fuentes renovables de energía para evitar una crisis energética, y un deterioro ambiental irreversible. Así, las tecnologías empleadas para la generación de energía alternativas se volverán cada vez más relevantes. A continuación se presenta una gráfica de la capacidad de producir energía eléctrica a partir de fuentes primarias en México en el año 2010 [1].





Como se observa los hidrocarburos constituyen más del 70% de las fuentes primarias para la generación de energía eléctrica, hecho que refleja nuestra alta dependencia en combustibles fósiles, reflejándose en sectores tales como la industria, comercios y servicios, doméstico, gobierno y **sistemas de transporte**, este último además representa la mayor fuente de contaminación del aire, todos los vehículos producen emisiones y se estiman que unas 500,000 personas en el mundo por año mueren como resultado de la contaminación del aire. El transporte consume más de la mitad de la producción mundial del petróleo como, gasolina, Diesel y Keroseno.

A nivel nacional, la contaminación atmosférica se limita a las zonas de alta densidad demográfica o industrial. Las emisiones anuales de contaminantes en el país son superiores a 16 millones de toneladas, de las cuales el 65 % es de origen vehicular.

En la Ciudad de México se genera 23.6 % de dichas emisiones, en Guadalajara el 3.5 %, y en Monterrey el 3 %. Los otros centros industriales del país generan el 70 % restante.

Por lo tanto nuestra alta dependencia en los hidrocarburos nos genera hoy en día apreciables problemas de contaminación. Uno de ellos es la producción de emisiones sulfurosas a la atmósfera, ya que el petróleo tiene una fracción relativamente pesada que contiene una gran cantidad de compuestos sulfurados y nitrogenados, por ejemplo Crudo Maya (Pemex), que es un crudo de tipo pesado como lo indican sus propiedades: °API = 22.07, Azufre (% Peso) = 3.6, Vanadio, ppm = 271.4, tales compuestos al ser quemados, generan diversos óxidos, como lo son el óxido de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y óxidos de azufre (SO_x). Estos últimos se consideran principalmente peligrosos ya que el dióxido de azufre en el aire se transforma en ácido sulfúrico que cae como lluvia ácida, nieve o partículas ácidas secas. Produce daños ambientales directos al ser humano, tales como la irritación de ojos y constricción de los conductos respiratorios, causando daño a toda la población, pero especialmente para los asmáticos y otros individuos sensibles. También daña la vegetación, causa decoloración y lesiones en las hojas, siendo especialmente sensibles los líquenes, musgos y retoños de árboles.



Los efectos en los ecosistemas son serios, ya que se alteran los ritmos de erosión y formación de suelos, y el equilibrio de especies en los bosques. Además el dióxido de azufre ha sido asociado con la corrosión del acero, deterioro de materiales de construcción, papel, cuero, monumentos históricos y ciertos textiles.

Debido a los problemas de contaminación, la ciudadanía demanda a los gobiernos medidas cada vez más estrictas para abatir los niveles de las emisiones de los contaminantes. Estas demandas populares han provocado que los cuerpos legislativos emitan normas y leyes que fijan las cantidades de compuestos precursores de los contaminantes en niveles cada vez más bajos en los combustibles. Por ejemplo, a nivel mundial se han emitido legislaciones que regulan los niveles de contenido de azufre en los combustibles, es interesante ver como desde el año 2000 al 2010 estos niveles permitidos de azufre en gasolina han disminuido drásticamente de 500 ppm a concentraciones menores de 10 ppm (Ver Fig 1).

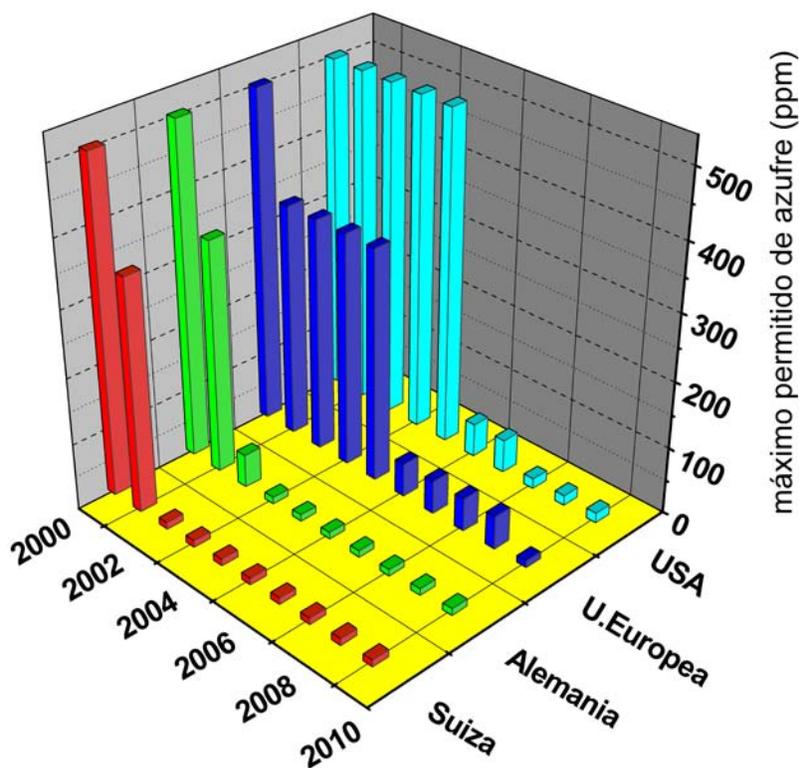


Figura 1. Niveles máximos permitidos de azufre en gasolinas a nivel mundial [1].

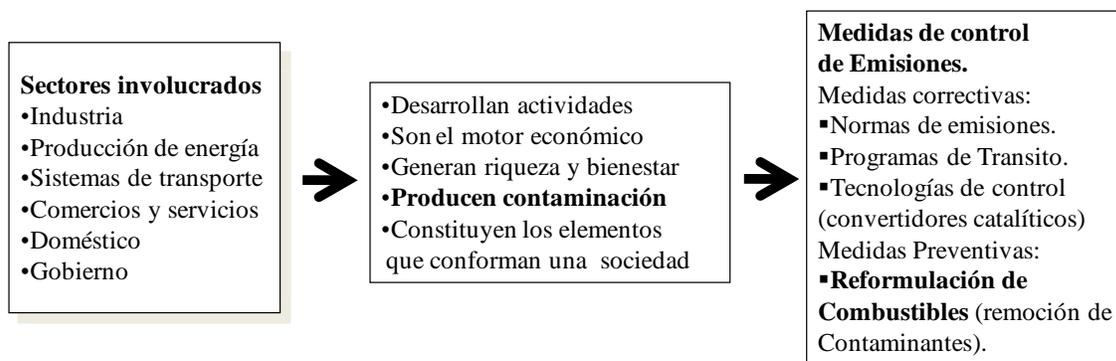


En México se ha estado revisando la modificación a la norma NOM-086-SEMARNAT, publicándose el 30 de enero de 2006 con las siguientes especificaciones:

Para la gasolina Premium a partir de Octubre del 2006 se propuso un contenido promedio de entre 30 ppm y un máximo de 80 ppm de azufre.

Para la gasolina Magna y Diesel se propuso la misma especificación de la gasolina Premium (30ppm-80ppm de azufre) a partir de enero de 2008 en zona metropolitana y a partir de enero de 2009 producir diesel con un contenido máximo de 15 ppm.

En resumen la situación actual en México es que somos una sociedad que dependemos fuertemente de los combustibles fósiles, en consecuencia es urgente que se tomen medidas para hacer frente a los problemas de contaminación atmosférica, es decir disminuir las descargas de contaminantes por la quema de combustibles. Para ello es importante tener un panorama general de los sectores involucrados en la problemática así como también su contribución en la economía del país y las posibles estrategias para el control de emisiones de contaminantes, con tal fin se presenta el siguiente diagrama:



Las medidas correctivas involucran el tratamiento de los efluentes que salen de chimeneas y de escapes de los automotores por medio de convertidores catalíticos. Los tratamientos preventivos involucran **la remoción de los precursores de los contaminantes durante el proceso de elaboración de los combustibles en las refinerías de petróleo**, como sería el aumentar el número de reactores en los procesos de hidrotreatmento o mejorar el desempeño de los catalizadores. Con el fin de lograr el punto anterior, actualmente se



plantean cinco líneas distintas de investigación en cuanto a catalizadores de hidrotratamiento se refiere:

- 1.- Usos de fases diferentes a la tradicional [2].
- 2.- Uso de precursores diferentes [3].
- 3.- Uso de soportes diferentes a la alúmina [4-6].
- 4.- Uso de agentes quelantes en las soluciones de impregnación [7].

La presente investigación se sitúa en el punto dos, **el uso de precursores diferentes**, y en concreto el uso de sales de Keggin como precursor de la fase activa.

1.2 Hidrotratamiento.

El proceso utilizado en las refinerías para eliminar el azufre de los cortes de petróleo es el hidrotratamiento (HDT). Las reacciones de hidrotratamiento son de un interés considerable dentro de la industria petrolera, ya que permiten remover las diferentes fracciones que se obtienen en la destilación atmosférica y al vacío. Todas las reacciones de hidrotratamiento catalítico son efectuadas bajo una corriente de H_2 en un intervalo entre 60-200 atm y temperaturas mayores a 280 °C.

En este proceso, además de la reacción para eliminar azufre (hidrodesulfuración, HDS) se realizan otras reacciones como hidrogenación (HDN), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesmetalización (HDM), hidrogenación (HYD). Todos estos procesos, además de necesitar hidrógeno, requieren de un reactor que tenga un catalizador capaz de acelerar las reacciones de eliminación correspondientes. En la actualidad se buscan catalizadores que puedan desempeñar las funciones de hidrotratamiento de una manera más eficiente, sin disminuir la calidad de los combustibles (número de octanos en caso de gasolinas y número de cetanos en el caso del diesel).

Tomando en cuenta que un poco más del 50% de las reservas en México son del tipo pesado, es decir con un alto contenido de compuestos con azufre, nitrógeno y metales



como vanadio y níquel, el proceso de hidrotratamiento juega un rol importante en el sistema de refinación actual.

De tal suerte que estamos frente a dos desafíos:

- 1.- La necesidad de procesar crudos cada vez más pesados y en consecuencia con mayores concentraciones de azufre, nitrógeno y metales.
- 2.- Los requerimientos cada vez más estrictos en cuanto a la cantidad de azufre en los combustibles (alrededor de 10 ppm), hecho que se ve reflejado en el mejoramiento de la calidad de gasolinas y el Diesel, garantizando la calidad exigida por el mercado.

Por tal razón el presente trabajo busca el desarrollo de nuevos catalizadores que presenten alta actividad en la hidrodesulfuración profunda de moléculas tan refractarias como el 4,6-DMDBT.

1.3 Desulfuración profunda de diesel.

La hidrodesulfuración (HDS) es una de las reacciones del proceso de hidrotratamiento y el objetivo es eliminar el azufre que contienen las corrientes provenientes de la planta de destilación atmosférica y de vacío.

Se sabe que para cada tipo de combustible, las moléculas que contienen azufre son distintas y el orden de reactividad de estos compuestos de azufre en HDS depende en mayor medida de su estructura. El orden de reactividad para la remoción del azufre puede variar en varias magnitudes. Generalmente, los sulfuros acíclicos como los sulfuros, disulfuros y tioles son altamente reactivos en HDS en comparación con el tiofeno [8, 9]. Las reactividades de compuestos de azufre con 1 a 3 anillos disminuyen en el siguiente orden tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos [8, 10-14]. Similarmente la reactividad de compuestos alquil-sustituidos como por ejemplo 4, metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son mucho menos reactivos que otros compuestos



que contienen azufre debido al impedimento estérico que presentan los grupos metilo [15-18]. Por lo tanto en la hidrodesulfuración profunda, la conversión de estos alquildibenzotiofenos determinan en gran medida las condiciones requeridas. Gates y Topsøe [15] indicaron en 1997 que el 4-metildibenzotiofeno y el 4,6-DMDBT son los compuestos más apropiados para la investigación de nuevos catalizadores y mecanismos de reacción. En la Figura 1 se representa cualitativamente la relación entre el tipo y tamaño de molécula en varias fracciones de destilado y su reactividad relativa [19]. En el caso de diesel predominan los dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos los cuales presentan una baja reactividad (Ver Figura 1).

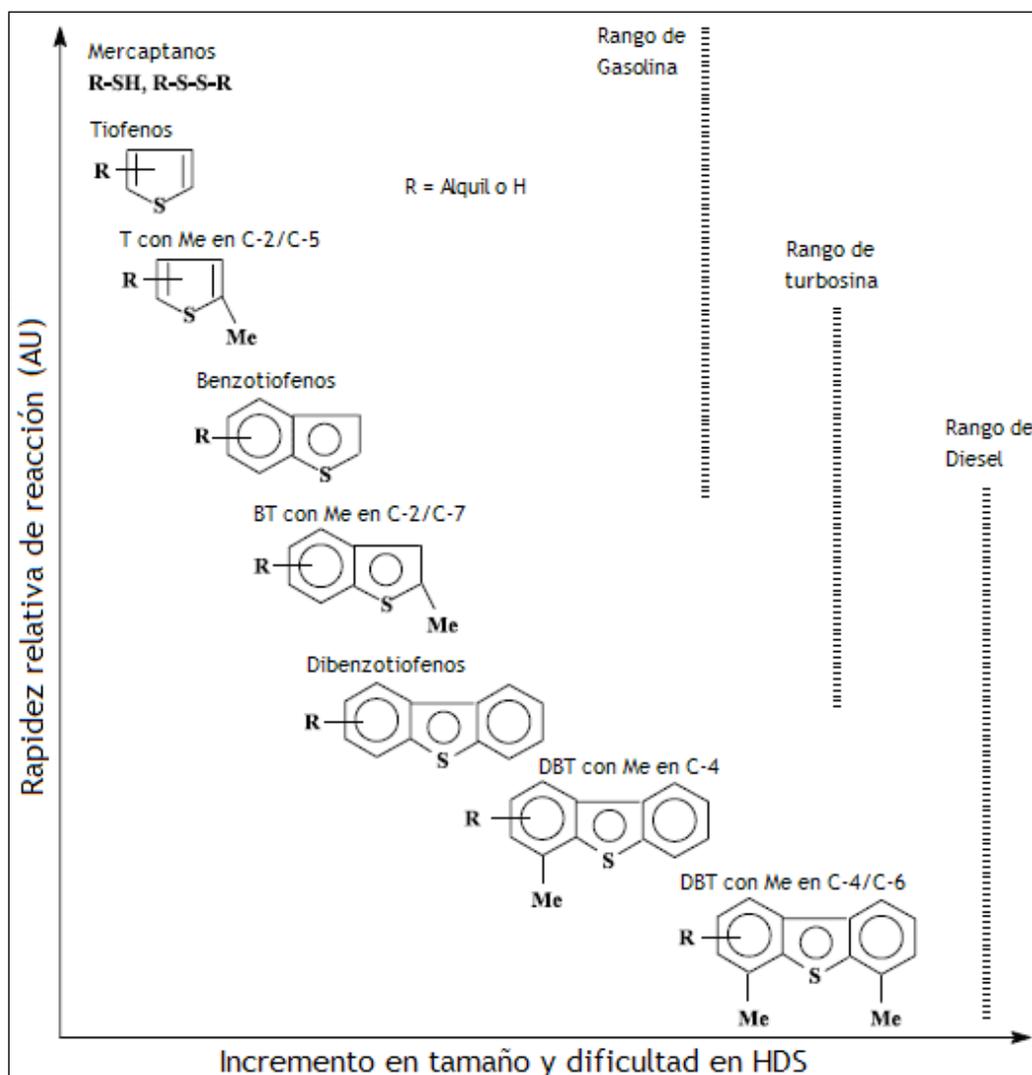


Figura 1 Velocidad de reacción relativa de especies que contienen azufre^[8]



En la Figura 2 se muestran los compuestos de azufre en el producto final de diesel tomado de un combustible de USA [19]. Se puede observar que en el producto final se encuentran aquellos compuestos de azufre que tienen una baja reactividad.

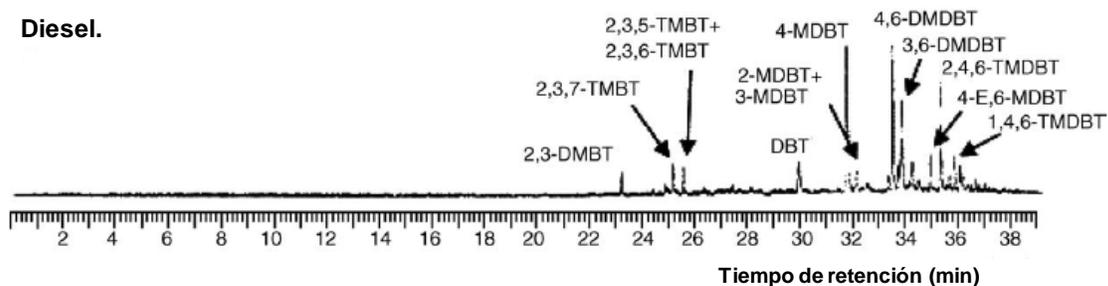


Figura 2. Compuestos de azufre en un Diesel comercial [20].

Para estos compuestos existen diferentes rutas de reacción a través de las cuales el azufre puede ser removido de la molécula.

El siguiente esquema de reacción muestra dos principales rutas en la hidrodesulfuración de un alquil dibenzotiofeno.

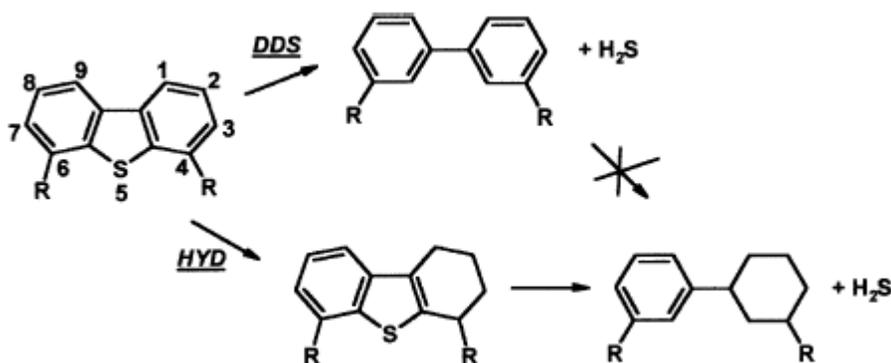


Figura 3. Rutas de reacción para el 4,6 DMDBT^[21].



1.4 Rutas de reacción en la HDS del 4,6-DMDBT.

Desulfuración Directa (DDS). En esta ruta el átomo de azufre es removido de la estructura y reemplazado por hidrógeno, sin que se lleve a cabo ninguna hidrogenación de cualquiera de los dobles enlaces carbono-carbono.

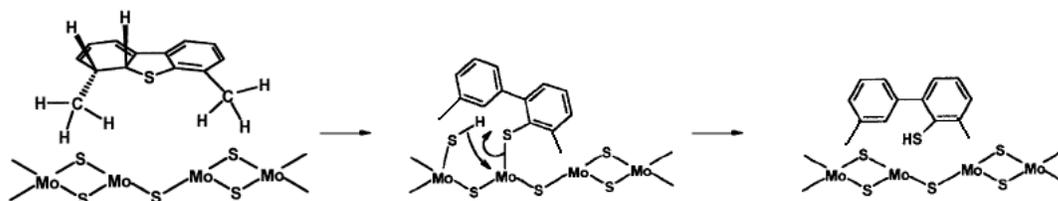
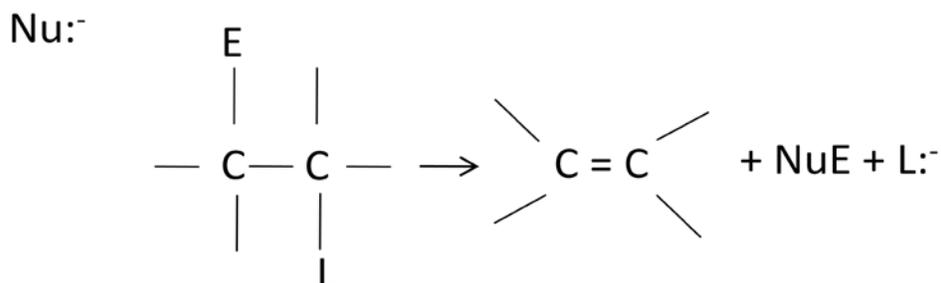


Figura 4. Mecanismo del rompimiento del enlace C-S en la ruta DDS^[22].

Hidrogenación (HYD). Asumiendo que el rompimiento del enlace C-S ocurre a través del proceso de eliminación- β , varias explicaciones para la baja reactividad de 4,6-DMDBT han sido propuestas y discutidas por el grupo [22]: (a) impedimento estérico de la adsorción de los hidrointermedios por los grupos metilos; (b) impedimento estérico por los grupos metilo para la ruptura del enlace C-S; (c) el hecho de que solo un átomo de H está disponible para la ruptura del enlace C-S; (d) un efecto del grupo metilo en la acidez del átomo de H involucrado en el paso de eliminación.

Antes de explicar los puntos b, c y d es importante recordar cómo se da un mecanismo de eliminación (E_2). Tanto el sustrato como el nucleófilo participan en el único paso del mecanismo β -eliminación que se designa E_2 -eliminación. Un nucleófilo elimina un grupo (el electrófilo E) al tiempo que el otro grupo (el grupo saliente L) abandona la molécula.



El nucleófilo es normalmente una base que abstrae un protón del átomo $\epsilon\beta$ con respecto al grupo saliente (L). En nuestro caso específico el nucleófilo es un grupo S:^- que abstrae un protón de la molécula a hidrodesulfurar (4,6-DMDBT) y el grupo saliente es el átomo de S de dicha molécula.

Ahora daremos paso a la explicación de los puntos b, c y d mencionados arriba propuestos por el grupo [22]. Si la hidrogenación catalítica generalmente aceptada del doble enlace consiste en adición-cis de los dos átomos de hidrógeno, y por otra parte el átomo de azufre y el átomo de hidrógeno- β en el hidrointermediario debiera ser en configuración-trans ver Figura 5:

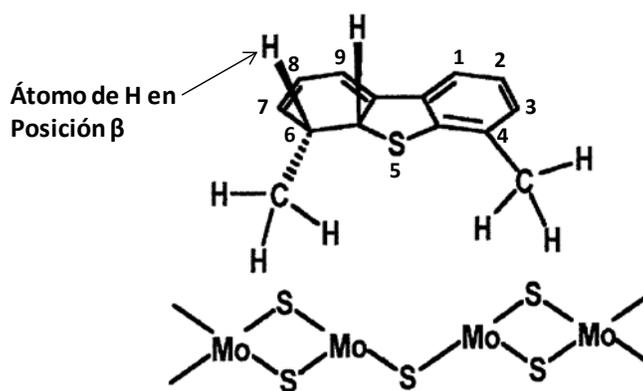


Figura 5. Hidrointermediario del 4,6-DMDBT.

Esta configuración es favorable para una antieliminación a pesar del hecho de lo difícil que es llegar a tener tal configuración, es decir al mismo tiempo, ambos el átomo de azufre y el átomo de hidrógeno- β en interacción con la superficie. En cualquier caso la posición del grupo metilo sobre el carbón 6 (Figura 5.) puede obviamente impedir el proceso de eliminación mediante la obstrucción de cualquiera ya sea del átomo de azufre o el átomo de hidrógeno- β al aproximarse al centro catalítico. Por otra parte el grupo metilo en el 4,6-DMDBT también pueden ocasionar que el átomo de hidrógeno- β involucrado en el proceso de eliminación sea menos ácido que en DBT (Ver Figura 6). Por otra parte sólo un átomo de hidrógeno está disponible para la eliminación en lugar de dos como es el caso del dihidrointermediario para DBT (esto es si no se descarta la posibilidad que un átomo de hidrógeno-cis- β pudiera estar involucrado en el proceso de eliminación). Todo estos efectos pueden bajar la reactividad de 4,6DMDBT comparado al DBT.

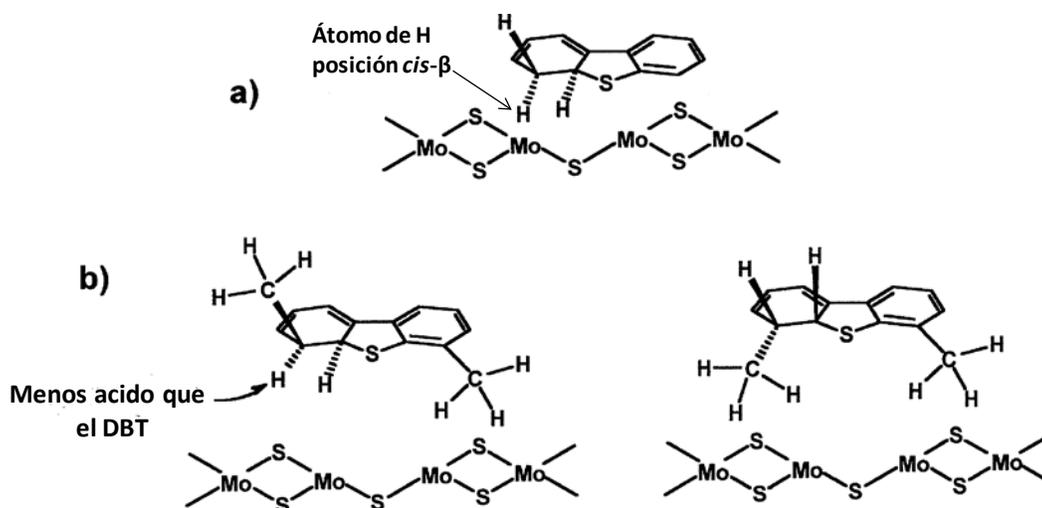


Figura 6 Aproximación de los Hidrointermediarios del (a) DBT y (b) del 4,6-DMDBT al centro catalítico.

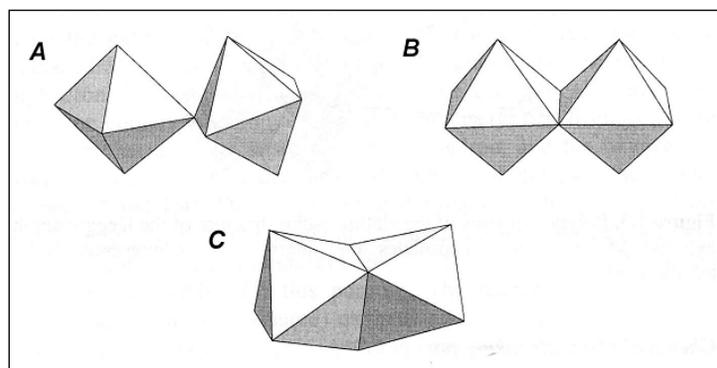
Para la hidrodesulfuración de fracciones de petróleo se emplean catalizadores sulfurados de Mo o W promovidos por Co o Ni soportados en γ -alúmina. Se ha visto que las vacantes de azufre, sitios coordinativamente insaturados (CUS), presentes en los bordes de los cristales de MoS₂ son los sitios activos [23-29], y que las propiedades catalíticas de la fase activa MoS₂ son fuertemente mejoradas por la presencia cercana de un átomo promotor (Co o Ni) en las llamadas estructuras Co(Ni)MoS [30-40]. En el presente trabajo surgió la siguiente pregunta **¿Cómo maximizar el número de sitios de fase mixta CoMoS?**. Para



ello, una alternativa es emplear sales precursoras que contenga en su estructura Co y Mo. Bajo este contexto, algunos investigadores han sugerido el uso de sales de heteropoliácidos de Mo y W con estructura Keggin [41, 42] como precursor para la preparación de catalizadores de HDS. Para entender las posibles ventajas que ofrece utilizar este tipo de precursores es necesario conocer un poco más de las características que presentan este tipo de estructuras.

1.5 Heteropolianiones con estructura Keggin.

La estructura Keggin se compone de un heteroátomo rodeado por cuatro oxígenos para formar un tetraedro. El heteroátomo se encuentra en una ubicación céntrica y enjaulada por doce unidades octaédricas de MO_6 unidas entre sí por los átomos de oxígeno vecinos. Estas uniones son de tres tipos; A) Esquina-compartida (O_e), B) Borde-compartido (O_b) y C) Cara compartidas.



Hay un total de 24 átomos de oxígeno de puente que enlazan los 12 átomos adicionales (O_{esquina}) y finalmente 12 átomos de oxígeno terminales. La longitud del enlace entre los átomos varía en función del heteroátomo central ($X = Si^{4+}, P^{5+}$, etc) y los átomos exteriores ($M = Mo^{6+}$ o W^{6+}). Para el ácido 12-fosfomolibdico [$H_3PMo_{12}O_{40}$] la longitud de enlace entre el heteroátomo (P) y cada uno de los cuatro átomos de oxígeno central es de 1.5 Å. La longitud del enlace entre el oxígeno central y los átomos exteriores (Mo) es de 2.43 Å. La longitud de enlace entre los átomos exteriores (Mo) y cada uno de los átomos de oxígeno de



borde (O_b) es de 1.9 Å. Los 12 átomos restantes de oxígeno terminales (O_T) tienen una longitud de enlace de 1.7 Å.

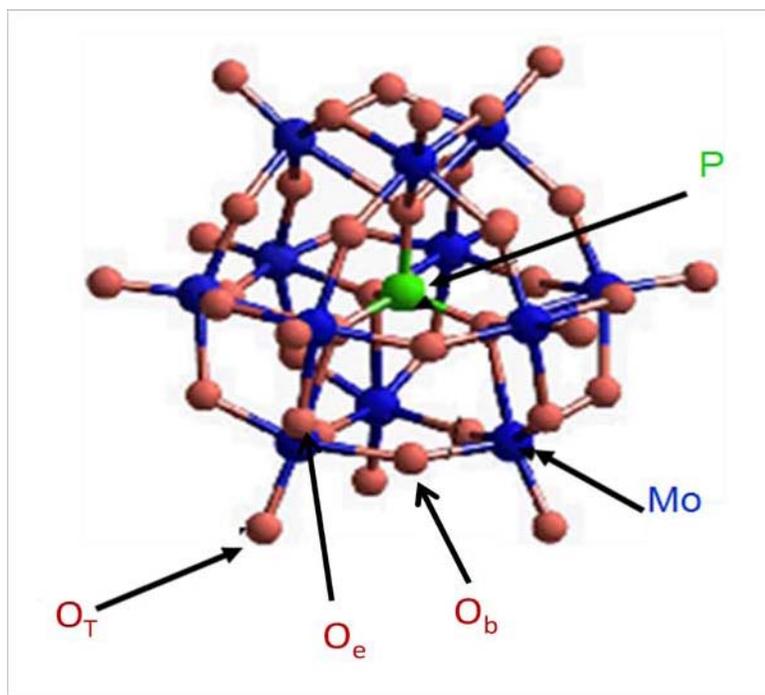


Figura 7. Estructura de Keggin del anión $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$.

Algunas veces se habla de estructuras lacunares, este término se aplica a los iones que les faltan uno o varios elementos, a veces llamados estructuras con defecto. Por ejemplo el anión $[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$ es una estructura lacunar del anión $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ por la eliminación de un Mo de la estructura de Keggin y un oxígeno.

Otra característica que posee el anión Keggin es que tiene una estructura “jerárquica” (como se muestra en la Figura 8) [43]. La estructura primaria es la estructura del heteropolianión en si, por ejemplo el grupo oxido-metal o polianión. La estructura secundaria es el arreglo tridimensional que consiste de polianiones, contracationes y moléculas adicionales. La estructura terciaria es la manera en el cual la estructura secundaria se ensambla, la cual depende del agua de hidratación [44] y se relaciona a propiedades tales como tamaño de partículas, área superficial y estructura de poro.

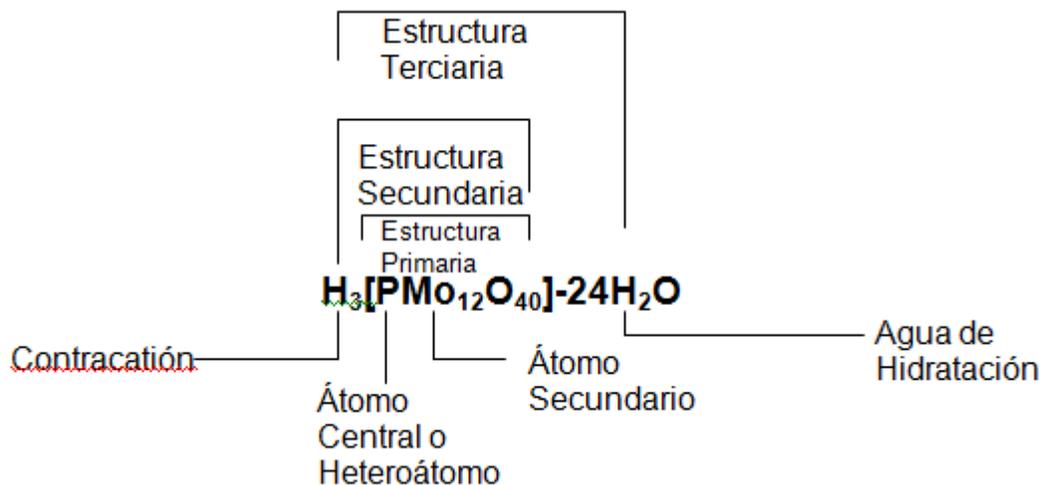


Figura 8. Estructura primaria, secundaria y terciaria del anión Keggin.

Por otra parte las estructuras Keggin presentan una alta solubilidad en solventes polares como agua, alcoholes menores, cetonas, éteres, esteres, etc., y son insolubles en disolventes no polares como hidrocarburos. En solución acuosa, los ácidos de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ están completamente disociados, por lo tanto presentan acidez fuerte del tipo Brönsted.

Otra de las propiedades de los heteropolianiones Keggin es que tienen una alta estabilidad en la mayoría de sus estados redox, esto permite la posibilidad de ajustar sus potenciales redox cambiando el heteropolianión sin afectar apenas su estructura. La variabilidad de los cationes de metales de transición que pueden ser incorporados en la estructura y la posibilidad de transferencia electrónica múltiple, hace a los heteropolianiones Keggin atractivos en la catálisis redox.

Una característica importante de los heteropolicompuestos Keggin totalmente oxidados es que los átomos metálicos no poseen electrones d (configuración d^0), y como consecuencia son resistentes a la oxidación. **Pueden aceptar un número significativo de electrones sin descomponerse, pudiéndose muchas veces aislar el compuesto reducido.** Estas reducciones pueden darse en el metal M^{6+} pero también en los heterátomos. Los iones completamente oxidados como $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, etc., bajo rápidas reducciones reversibles con uno y dos electrones producen los denominados polioxoaniones azules, *heteropoly blue*, y con reducciones multielectrónicas irreversibles su



descomposición. Estos productos de color azulado conservan su estructura original y los electrones adicionales, *blue electrons*, están deslocalizados en ciertos átomos o regiones de la estructura.

En resumen los heteropolianiones con estructura Keggin presentan las siguientes características:

1. Alta solubilidad en agua o en solventes polares tales como alcoholes, éteres y cetonas.
2. Alta estabilidad en soluciones ácidas.
3. Acidez fuerte correspondiente al ácido del metal (ácido molíbdico).
4. Importantes propiedades redox.

Vemos que los aniones Keggin presentan interesantes propiedades que podemos utilizar para nuestros fines, es decir en la preparación de catalizadores novedosos para la HDS. Para ello con objeto de tener una visión más amplia del sistema a emplear también es necesario hablar de la fase activa de los catalizadores de HDS.

1.6 Fase Mixta Co(Ni)MoS.

Se han propuesto varios modelos [45-50] para describir la estructura y operación de la fase activa. Sin embargo en el presente trabajo se tomó el modelo de la fase mixta “Co(Ni)MoS” propuesto por Topsøe [49], sobre el cual se encuentra la mayor cantidad de estudios. En dicho modelo, se asume que los átomos de Co pueden estar localizados en los bordes de los cristales de MoS₂ [39, 40], de tal manera que el Co está presente en tres diferentes fases en el catalizador (Fig 9). También postula que los sitios activos son sitios coordinativamente insaturados (CUS), ubicados en los bordes y esquinas de los cristales de la fase mixta Co(Ni)MoS. M. Daage y R. Chianelli [29] han propuesto que los sitios localizados en los bordes superiores e inferiores del cristal (rim site) son activos en la HDS, mientras los sitios localizados en los bordes interiores del cristal (edge sites) son activos en la HYD. Recientemente Topsøe y col. [30] mediante estudios de microscopia de efecto túnel (STM) combinado con cálculos teóricos de Teoría de Funcionales de Densidad (DFT), llegaron a



detectar sitios con carácter metálico en la parte superior del cristal de MoS_2 , los cuales llamaron “sitios brim”, los cuales juegan un rol importante en la HDS [32].

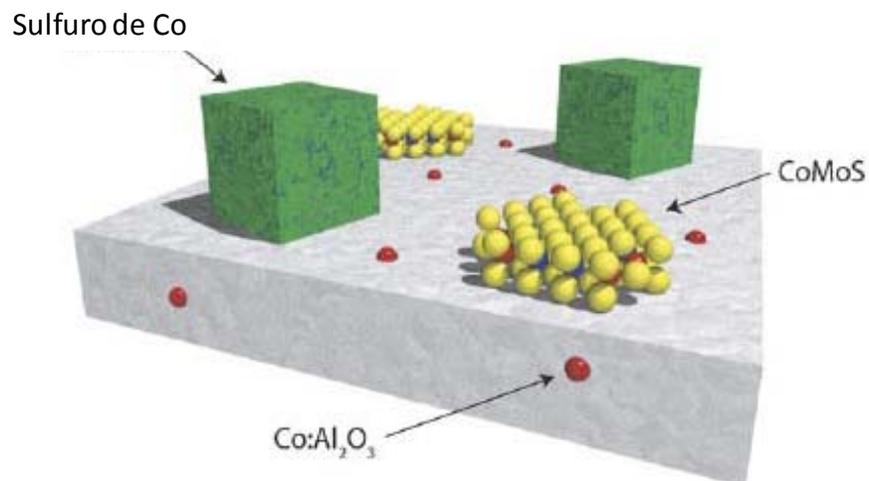


Figura 9. Ilustración de las fases en un catalizador sulfurado de Co-Mo soportado en Al_2O_3 .

También se ha reportado que existen dos tipos de estructuras de molibdeno que forman los llamados sitios mixtos Co(Ni)-Mo-S , que son de tipo I y tipo II, y que estos últimos son más activos que los sitios tipo I. En vista de esto es importante entender la diferencia entre las estructuras CoMoS Tipo I y II. Resultados recientes han mostrado [51,52] que las estructuras tipo I, se enlazan fuertemente con el soporte del catalizador vía Mo-O-Al [33, 35, 40]. Si tal interacción existe es posible pasar de estructuras tipo I a tipo II, rompiendo el enlace con el soporte, mediante la sulfuración a alta temperatura. Sin embargo esa opción de producir estructuras Tipo II no es deseable, dado que el tratamiento a altas temperaturas produce una sinterización y en consecuencia una pérdida de sitios de borde. Por lo tanto es importante encontrar la forma de **debilitar la interacción entre la fase activa y el soporte**.

Una forma bien conocida es emplear soportes que presenten una baja interacción con la fase activa como por ejemplo sílice o carbón, y para producir estructuras de MoS_2 de “multicapas” de tal manera que los cristallitos superiores en la estructura tengan una baja interacción con el soporte, y formar estructuras Tipo II. Esta idea ha sido muy generalizada



es decir, que estructuras apiladas o de multicapas son de Tipo II y que estructuras de una sola capa son de Tipo I, como se muestra en el siguiente esquema:

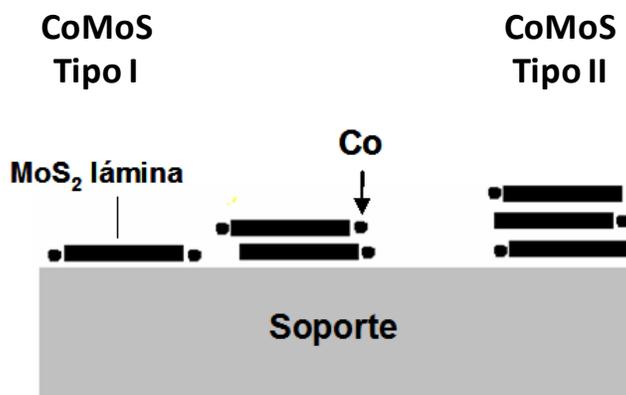


Figura 10. Estructuras CoMoS tipo I y II.

Sin embargo, lo mostrado en la Fig. 10 no es necesariamente cierto ya que podemos tener estructuras de una sola capa que sean de Tipo II, mediante una **sulfuración completa** de la fase oxidada al debilitar la interacción electrónica con el soporte, a continuación se presenta un esquema para ejemplificar lo mencionado.

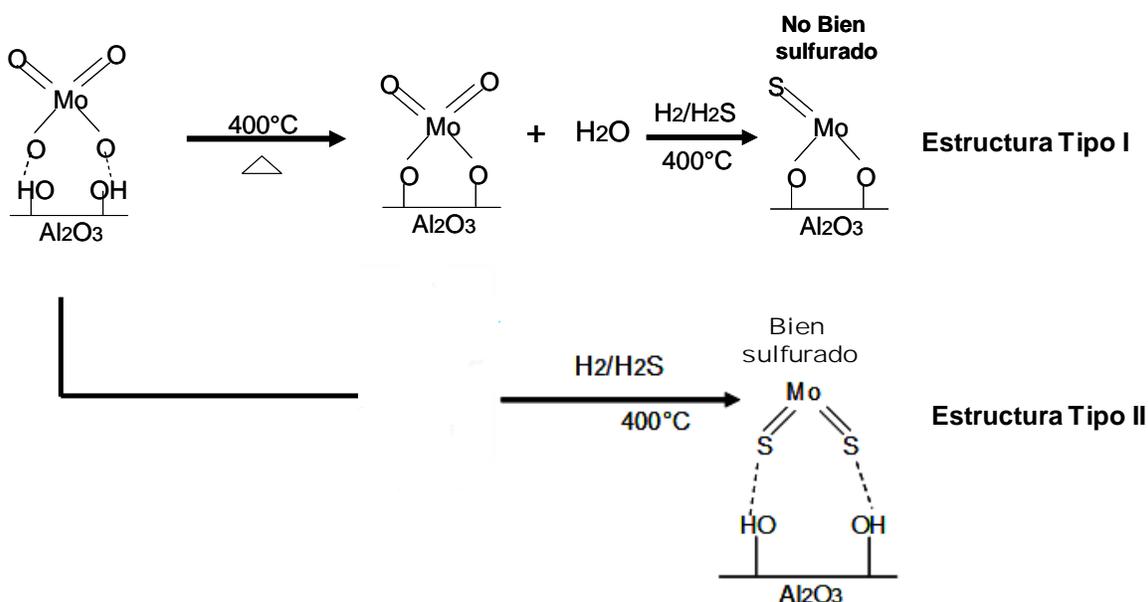


Figura 11. Reacción de activación en catalizadores Mo/Al₂O₃.



1.7 Morfología de la fase CoMoS.

Como se menciona arriba el grupo de Topsøe [31], mediante el uso de técnicas modernas de microscopía (STM) combinado con cálculos teóricos (DFT), investigaron a una escala atómica la estructura de la fase activa Co(Ni)MoS.

El principal indicador de que la fase mixta Co(Ni)MoS se ha formado es un cambio pronunciado en la morfología del cristal de MoS₂. Una imagen a gran escala de microscopía STM se muestra en la Figura 12, donde claramente se ve este cambio. Para el cristal MoS₂ (Fig. 12a) la morfología es principalmente triangular, mientras que la fase CoMoS (Fig.12b) presenta morfologías truncadas.

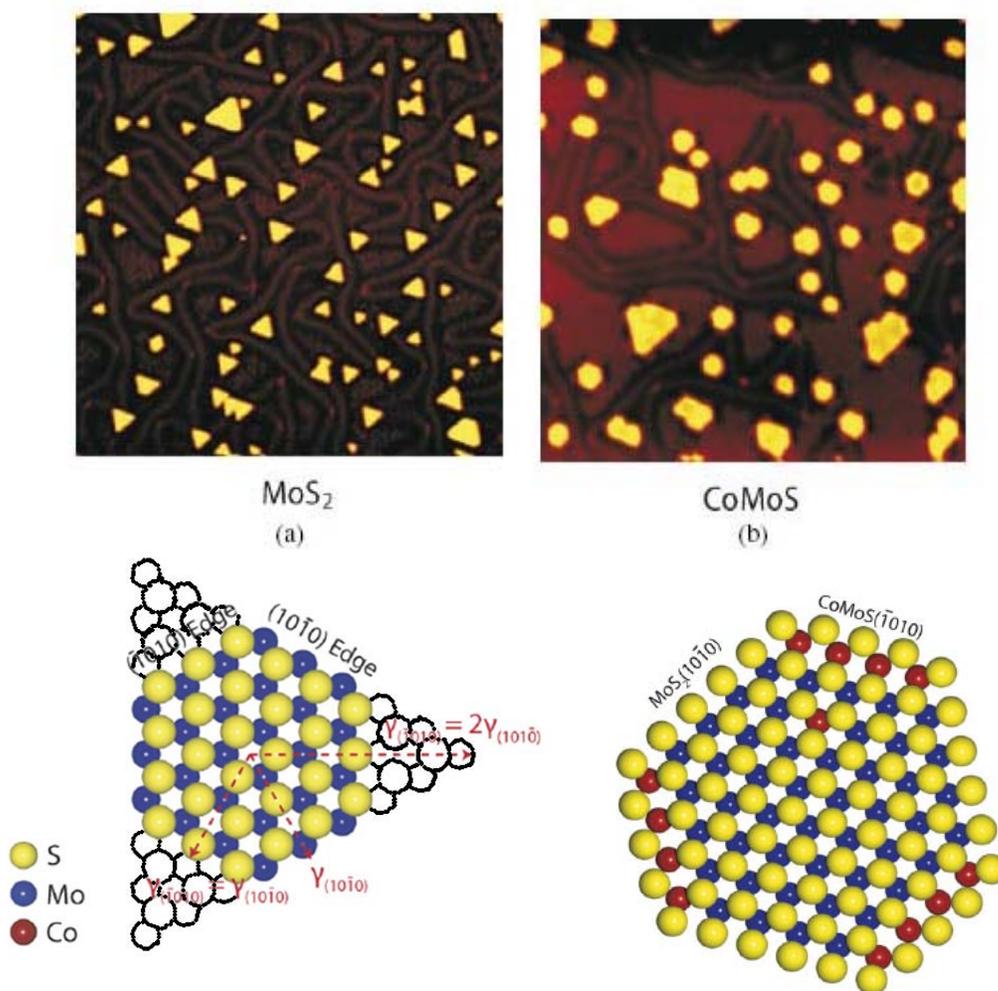


Figura 12. Morfología de cristales a) MoS₂ (triangular); b) CoMoS (hexagonal)^[31].



Por lo tanto el cambio observado en la morfología puede ser atribuido a la incorporación del promotor (Co) en la estructura de MoS_2 , formando la estructura hexagonal CoMoS , la cual presenta dos tipos de bordes, uno de ellos es el borde de S como se ha nombrado en la literatura y corresponde a aquél borde formado por dímeros de S, en donde todos los átomos de Mo están cubiertos por Co en coordinación tetraédrica, con un índice de Miller-Bravais hexagonal de $(\bar{1}0\bar{1}0)$. El otro tipo de borde es el de molibdeno, que es aquél que está cubierto por un monómero de azufre con índice hexagonal $(10\bar{1}0)$, ver a continuación.

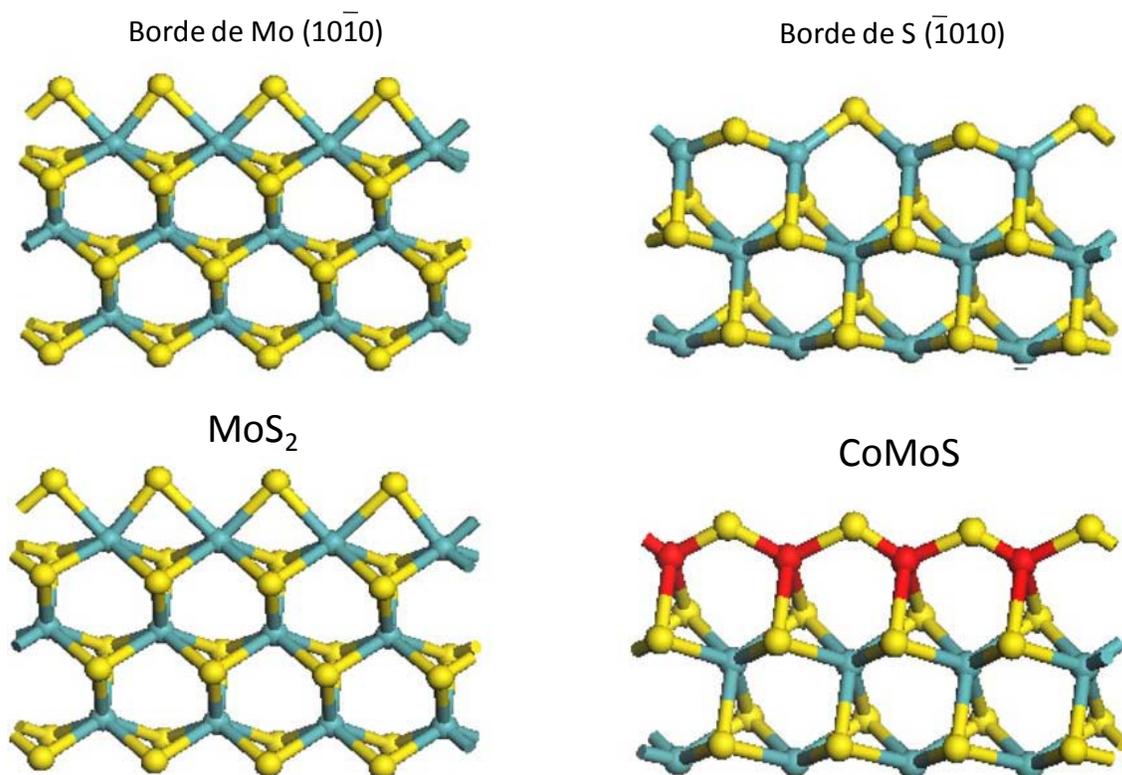


Figura 13. Modelo de bolas de los bordes de las estructuras MoS_2 y CoMoS ; bolas azules (Mo); bolas amarillas (S); bolas rojas (Co) ^[53].

Resumiendo, la sulfuración completa de la fase de molibdeno conduce a estructuras llamadas Tipo II, que son más activas que las estructuras parcialmente sulfuradas Tipo I, las cuales interactúan fuertemente con el soporte vía puentes Mo-O-Al. Por lo tanto, la producción de catalizadores altamente activos en la hidrodesulfuración depende en gran



medida del grado de promoción alcanzada y de que estén sean de Tipo II durante la preparación del catalizador. Para incrementar el número total de sitios promovidos CoMoS, es conveniente que los átomos de Co y Mo se encuentren lo más cerca posible durante la activación (sulfuración) del catalizador. Por lo tanto como, ya se menciona arriba, una alternativa interesante, es el uso de una sal precursora única que ya contenga en su estructura ambos átomos, Mo y Co, en una relación conveniente, en lugar de dos sales precursoras, uno de Mo y otra de Co, como en los catalizadores preparados por el procedimiento convencional.

Una sal con estructura Keggin presenta propiedades interesantes. Aunque algunos autores han utilizado este tipo de estructuras como precursores de catalizadores para la HDS es importante mencionar que en dichos trabajos utilizan una solución de un heteropoliácido comercial como el $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ y el Co o Ni son incorporados en la forma de nitratos para alcanzar la cantidad necesaria para llegar a una relación de $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Co}(\text{Ni})+\text{Mo}$ alrededor de 0.33, la cual es la relación óptima reportada para los catalizadores de HDS preparados convencionalmente [54]. Sin embargo, este método de preparación nos lleva a la formación de una sal $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, con una relación $\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo} = 0.11$, ya que la cantidad estequiométrica de Co intercambiable al heteropoliácido ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), es 1.5 átomos de Co por cada anión Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Para alcanzar la relación óptima de $\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo} = 0.33$, en estas preparaciones se adiciona un exceso de nitrato de Co o Ni, lo cual tendría la desventaja de la preparación por un método tradicional por ejemplo, la posibilidad de formar especies segregadas del promotor Co durante la calcinación o sulfuración, y una gran probabilidad de la interacción del promotor con el soporte de alúmina formando especies inactivas de aluminato de Co (ver Fig. 9). Los catalizadores soportados en alúmina preparados por este método han sido evaluados en la HDS de Tiofeno [55-58], otros han sido soportados sobre materiales mesoporosos de sílica (HMS) y evaluados en la HDS de benzotiofenos [42, 59], y sólo pocos trabajos se han desarrollado para HDS de compuestos refractarios como el 4,6-DMDBT [60]. Estos resultados muestran que los catalizadores preparados a partir de heteropoliácidos son más activos en la HDS de tiofeno y 4,6-DMDBT que los catalizadores preparados a partir de precursores convencionales con sales de heptamolibdato de amonio y nitratos de Co o Ni.



En la presente investigación se busca analizar las ventajas que tiene el emplear un solo precursor como una sal de Keggin y observar el efecto que ofrece este tipo de estructuras como es el de asociar todos los elementos a depositar a una sola estructura, y observar la ventaja que nos ofrece el utilizar este tipo de precursor. Para esto es necesario no llegar a tener un exceso de promotor Co o Ni, y sólo intercambiar la cantidad estequiométrica de Co en el anión Keggin. Sin embargo surge un problema, la cantidad estequiométrica intercambiable de Co al anión comercial $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ es de una relación de $\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo} = 0.11$, que está muy por debajo de la relación optima sugerida de 0.33, de tal manera que **es necesario incrementar la relación de promoción Co/Co+Mo en la estructura Keggin.** Considerando que el anión Keggin puede aceptar un número significativo de electrones sin descomponerse (propiedad redox), Grivobal y col. [3] propusieron una reducción parcial del anión Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ a $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$, para de esta forma **incrementar el número de sitios intercambiables del anión** alcanzar una relación final de la sal **Co/Co+Mo = 0.23.** Los estudios realizados con esta sal reducida en la HDS de tiofeno muestran que la actividad de los catalizadores preparados con la sal del heteropoliácido reducido fué 32% mayor que la de los preparados a partir de precursores convencionales.

Los resultados de Grivobal también muestran que la actividad de **los catalizadores calcinados a 400°C es mayor que la del catalizador no calcinado.** Este resultado es sorprendente dado que uno esperaría que el catalizador sin calcinar donde el Mo y Co se encuentran en la misma entidad estructural dé lugar, durante la activación del catalizador (sulfuración), a un mayor número de sitios promovidos CoMoS. La calcinación por otro lado llevaría a la formación de óxidos de Mo y de Co, lo que implica tener una preparación convencional. Por lo tanto, es necesario llevar a cabo un estudio detallado de la cantidad de sitios de Mo promovidos y no promovidos formados durante la sulfuración del catalizador a partir de catalizadores calcinados y no calcinados y establecer fuera de toda duda la ventaja de preparar un catalizador a partir de sales de Co de un heteropoliácido reducido.

Hasta donde sabemos, ningún estudio ha sido reportado sobre la hidrodesulfuración de compuestos refractarios como es el 4,6-DMDBT usando sales de Co de aniones Keggin reducidos como es $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$. Además, aunque es reconocido que el uso de sales de



heteropoliácidos puede llevar a una mejor promoción, una evaluación cuantitativa del número de sitios no promovidos y promovidos en catalizadores preparados mediante el uso de sales de heteropoliácidos reducidos no existe reportada en la literatura. Por lo tanto, en el presente trabajo se prepararon catalizadores CoMoP/Al₂O₃ preparados a partir de una sal de Keggin reducida (Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀), Estos materiales fueron evaluados en la HDS del 4,6-DMDBT y se les midió de manera cuantitativa, mediante la adsorción de CO analizada por infrarrojo, el número de sitios promovidos y no promovidos presentes después de la sulfuración. Finalmente se analiza si la actividad catalítica correlaciona adecuadamente con el número de sitios promovidos y no promovidos.

1.8 Hipótesis.

El empleo de la sal de Keggin (Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀) como precursor de la fase activa de un catalizador de HDS CoMoP/Al₂O₃ aumentará el número de sitios promovidos CoMoS, lo cual se reflejará en un incremento de actividad en las reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-DMDBT.

1.9 Objetivos:

- Sintetizar la sal precursora Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀.
- Preparar catalizadores CoMoP/Al₂O₃ preparados utilizando el precursor del punto anterior y precursores convencionales como referencia (heptamolibdato de amonio, nitrato de cobalto y ácido fosfórico).
- Analizar la dispersión de cristales MoS₂, el número y tipo de sitios coordinativamente insaturados (CUS), formados durante la preparación de catalizadores por el método aquí propuesto y el método convencional.
- Analizar si existe una correlación directa entre el número de sitios activos y la actividad de los catalizadores en la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT.



Referencia.

- [1] Pagina web de SENER www.sener.gob.mx
- [2] P. Castillo, J. Ramírez, J. Catal. 268 (2009) 39.
- [3] A. Grivobal, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 106 (1997) 181
- [4] J. Ramírez, L. Cedeño, G. Busca, J. Catal. 184 (1999) 59
- [5] J. Ramírez, P. Rayo, A. Gutiérrez, J. Ancheyta, M. S. Rana, *Catal. Today* 109 (2005) 54
- [6] G. Macías, J. Ramírez, A. Gutierrez, R. Cuevas, *Catal. Today*, 133 (2008) 261
- [7] M. S. Rana, J. Ramírez, A. Gutiérrez, J. Ancheyta, L. Cedeño, S.K. Maity, *J. Catal.* 246 (2007) 100
- [8] C. Song, *Catal. Today*, 86 (2003) 211
- [9] J.J. Phillipson, Paper Presented at the American Institute of Chemical Engineers Meeting, Houston, TX, 1971.
- [10] C.G. Frye, J.F. Mosby, *Chem. Eng. Prog.* 63 (1967) 66
- [11] D.R. Kilanowski, H. Teeuwen, V.H.J. De Beer, B.C. Gates, B.C.A. Schuit, H. Kwart, *J. Catal.* 55 (1978) 129
- [12] M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J. De Beer, B.C. Gates, H. Kwart, *J. Catal.* 61 (1980) 523
- [13] M.G. Giris, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem.* 30 (1991) 2021
- [14] P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro, *Catal. Rec-Sci. Eng.* 38 (1996) 161
- [15] B.C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron* 16 (1997) 3213
- [16] T. Kabe, A. Ishiharam, H. Tajima, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1577
- [17] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem.* 33 (1994) 218
- [18] X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 748
- [19] C. Song, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Prep.* 47 (2002) 438
- [20] X. Ma, L. Sun, C. Song, *Catal. Today* 77 (2002) 107
- [21] F.L. Plantenga, R. G. Leliveld, *Appl. Catal. A*, 248 (2003) 1
- [22] F. Bataille, J-L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kaztelan, *J. Catal.* 191 (2000) 409
- [23] B.C. Gates, Henrik Topsøe, *Polyhedron*, Vol. 16 (1997) 3213.
- [24] Chunshan Song, *Catal. Today*, 86 (2003) 211.
- [25] J.A.R. van Veen, P.A. J. M. Hendricks, R.R. Andrea, E.J.G.M. Romers, and A.E. Wilson, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5282.



- [26] W.C. Cheng, N.P. Luthra, *J. Catal.*, 109 (1988) 163.
- [27] Atanasova, P. Uchytíl, J. Kraus, M., Halachev T., *Appl. Catal.* 65 (1990) 53
- [28] Atanasova, P., Halachev, T., T. Uchytíl, J., Kraus, M. *Appl. Catal.*, 38 (1988) 235.
- [29] M. Daage, R. R. Chianelli, *J. Catal.*, 149 (1994) 414.
- [30] H. Topsøe. *Appl. Catal. A* 322 (2007) 3.
- [31] J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen, P.G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.* 249 (2007) 220.
- [32] P.G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J.K. Nørskov, *J. Catal.* 248 (2007) 188.
- [33] M. Brorson, A. Carlsson, H. Topsøe, *Catal. Today* 123 (2007) 31
- [34] J.V. Lauritsen, M.V. Bollinger, E. Lægsgaard, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 221 (2004) 510.
- [35] J.V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, and F. Besenbacher, *J. Catal.* 224 (2004) 94.
- [36] J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 197 (2001) 1.
- [37] F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, P.G. Moses, J.K. Nørskov, H. Topsøe, *Catal. Today* 130 (2008) 86.
- [38] G. Berhault, M. Perez De la Rosa, A. Mehta, M.J. Yacaman, R.R. Chianelli, *Appl. Catal. A* 345 (2008) 80.
- [39] H. Topsøe, B. Clausen, *Appl. Catal.* 25 (1986) 273.
- [40] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massot, J.R. Anderson, M. Boudart, *Catal. Sci. and Tech.* Vol 11, Springer, Berlin 1996.
- [41] A. Grivobal, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, J. R. Bernard J. *Catal.* 188 (1999) 102.
- [42] B. Pawelec, S. Damyanova, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, I. Sobrados, J. Sanz, L. Petrov, *J. Catal.* 223 (2004) 86.
- [43] Guixian Li, Yong Ding. *J. Mol. Catal. A*, 262 (2007) 67.
- [44] I. V. Kozhevnikov. *Chem. Rev.* 98 (1998) 171.
- [45] G.C. A. Schuit, B.C. Gates, *Chem. J.*, 19 (1973) 417
- [46] R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuiver, *J. Catal.*, 23 (1971) 228
- [47] R.J.H. Voorhoeve, *J. Catal.* 23 (1971) 236
- [48] G. Hagenbach, b, Delmon, *J. Catal.* 31 (1973) 264
- [49] R. Candia, J. Villadsen, N-Y. Topsøe. B.S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, 93 (1984) 763



-
- [50] H. Topsøe, B.S. Clausen, *Appl. Catal.* 25 (1986) 273
- [51] H. Topsøe, *Appl. Catal. A.* 322 (2007) 3
- [52] B. Hinnemann, J.K. Nørskov, H. Topsøe, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2245
- [53] M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* 241 (2006) 162
- [54] M. Boudart, J.S. Arrieta, R. Dalla Betta, *J. Amer. Chem. Soc.* 105 (1983) 6501.
- [55] A. Grivobal, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 106 (1997) 181
- [56] P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval, E. Payen, *Appl. Catal. A* 322 (2007) 33.
- [57] A. Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *J. Catal.* 188 (1999) 102.
- [58] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *Appl. Catal. A* 217 (2001) 173.
- [59] S. Damyanova, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 144 (1996) 59.
- [60] L. Lizama, T. Klimova, *Appl. Catal. B* 82 (2008) 139.

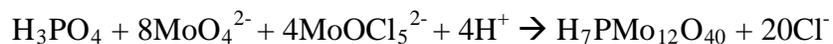
CAPITULO 2.

Preparación de Catalizadores.

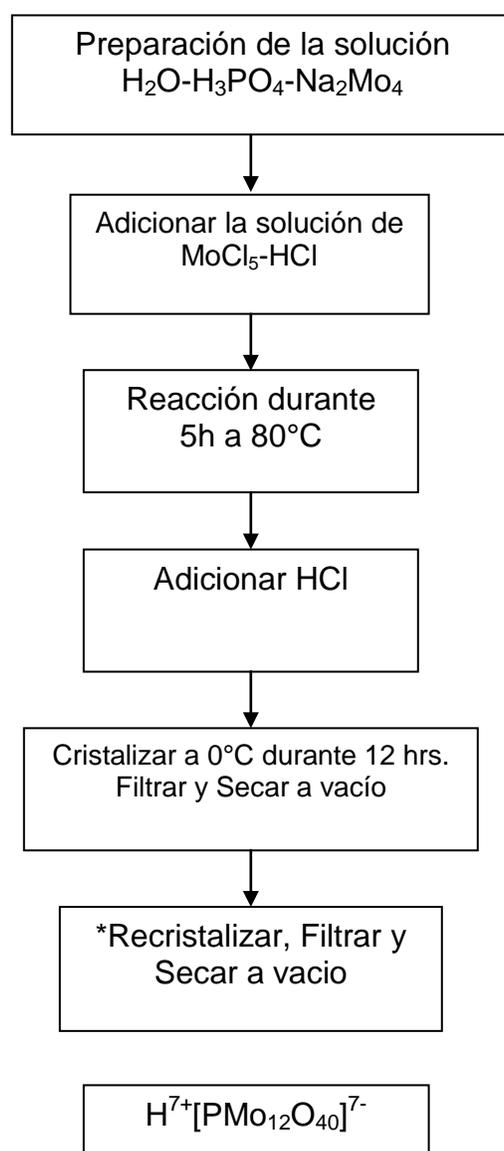


2.1 Preparación del Precursor (Sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$).

Para la preparación de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ es necesario primero sintetizar el heteropoliácido reducido $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, para ello se siguió el método descrito por Grivobal y col. [1,2]. En donde la síntesis se hizo en atmósfera inerte mediante la reacción de molibdato de sodio, ácido fosfórico y MoOCl_5^{2-} obtenido por hidrólisis en una solución 3M de MoCl_5 en HCl (37%, Aldrich), de acuerdo a la siguiente ecuación [1]:



El procedimiento empleado se detalla a continuación:





* Con el objetivo de eliminar el cloro en forma de sal (cloruro de sodio) se llevó a cabo la recristalización del heteropoliácido.

Una vez obtenido este heteropoliácido $H_7PMo_{12}O_{40}$ se procede a preparar la sal $Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$, utilizando como precursor de cobalto, carbonato de cobalto ($CoCO_3$).

El procedimiento para la síntesis de la sal es el siguiente: Se disuelven la cantidad requerida para preparar de heteropoliácido (HPA) y la cantidad estequiométrica de $CoCO_3$ en 9 ml de agua. Esta solución se calienta hasta $65^\circ C$, y una vez alcanzada esta temperatura se agita por 60 min. Posteriormente se enfría hasta temperatura ambiente y se procede a filtrar. El producto se seca a $100^\circ C$ y finalmente se pasa a un desecador. El **pH de la solución fue entre 1.5-2.0**.

2.2 Preparación de catalizadores.

Una vez preparado el precursor de la fase oxidada, se procedió a preparar los catalizadores $CoMoP/Al_2O_3$. El soporte utilizado fue γ -alúmina ($206\text{ m}^2/\text{g}$), la cual fue impregnada con una solución acuosa de $Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ con 2.8 átomos de Mo/nm^2 y una relación de $Co/Co+Mo$ de 0.23, los cuales corresponden a 12.2 % en peso de MoO_3 , 1.85 % en peso de CoO y 0.6% en peso de P_2O_5 , utilizando el método de impregnación por volumen de poro. Después, los catalizadores se dejaron madurar por 2h a temperatura ambiente, posteriormente se secaron a $100^\circ C$ por 24 horas, y finalmente se calcinaron a 350 y $400^\circ C$ por 4 horas utilizando una velocidad de calentamiento de $1^\circ C/\text{min}$ bajo un flujo de nitrógeno ($20\text{ ml}/\text{min}$). Los catalizadores son nombrados como **CoMoP/Al S, CoMoP/Al 350, CoMoP/Al 400**.

Donde:

S = Catalizador seco

350 = Catalizador calcinado a $350^\circ C$

$400^\circ C$ = Catalizador calcinado a $400^\circ C$

Nota: Todos los catalizadores fueron sulfurados antes de su evaluación catalítica.

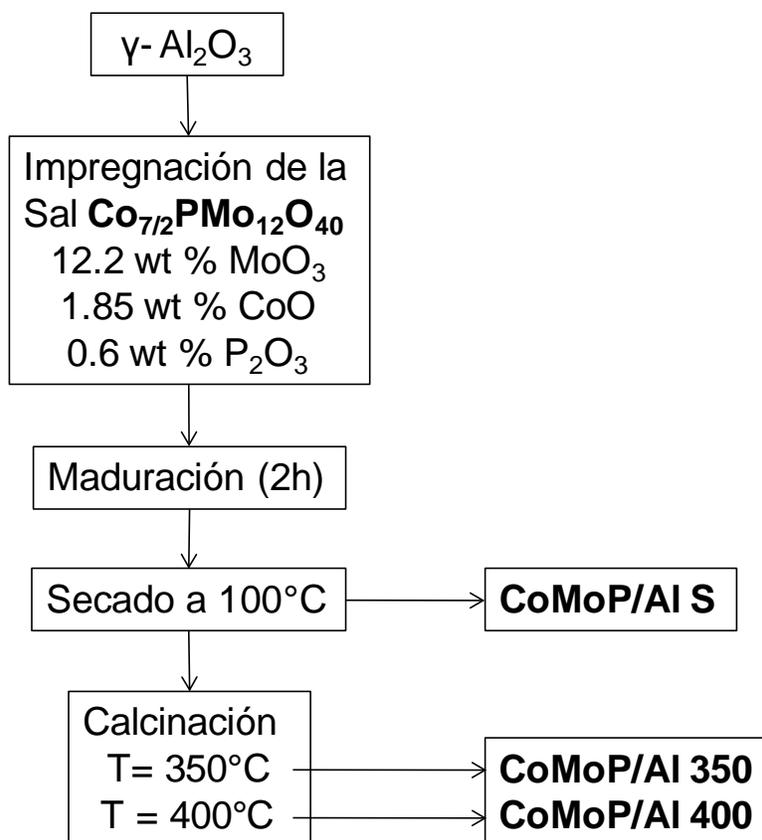


Figura 1. Diagrama de flujo para la preparación de los catalizadores CoMoP.

Como referencia, un catalizador con la **misma composición** fue preparado, impregnando el soporte alúmina con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio (HMA), (97 % Aldrich), nitrato de cobalto (98% Aldrich) y ácido fosfórico (85.4%, JT Baker). Este catalizador nombrado **CoHMA/Al 400**, fue secado a 100°C por 24 horas y calcinado en aire a 400°C por 4 horas.

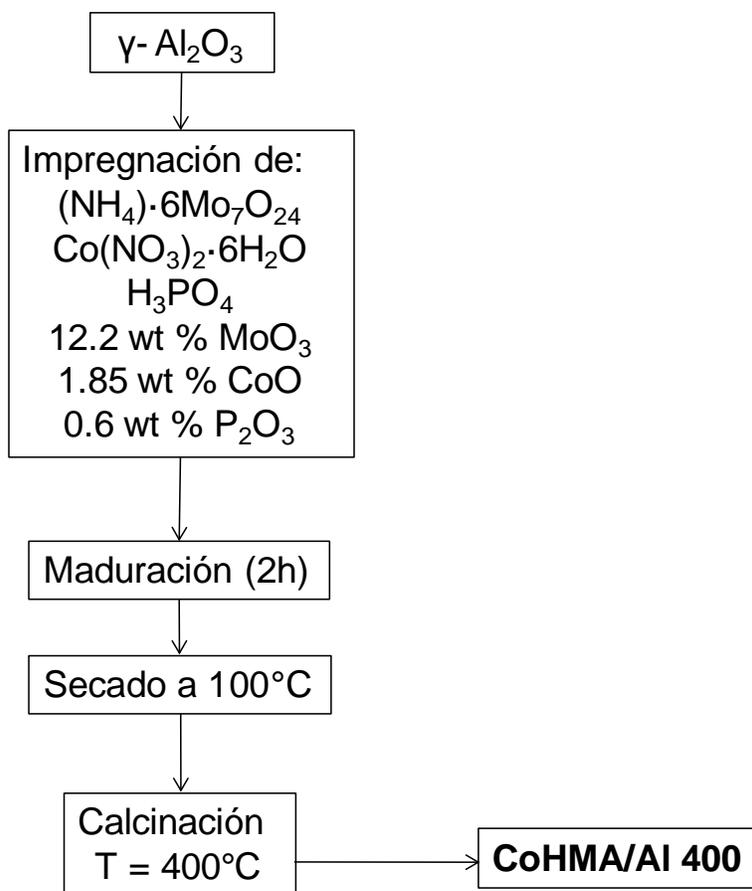


Figura 2. Diagrama de flujo para la preparación de los catalizadores CoHMA.

Adicionalmente, dos catalizadores no promovidos, **MoPH/Al S** y **MoPH/Al 400**, fueron preparados, utilizando como precursor el heteropoliácido reducido $H_7PMo_{12}O_{40}$ y empleando un procedimiento similar al utilizado con los catalizadores CoMoP.

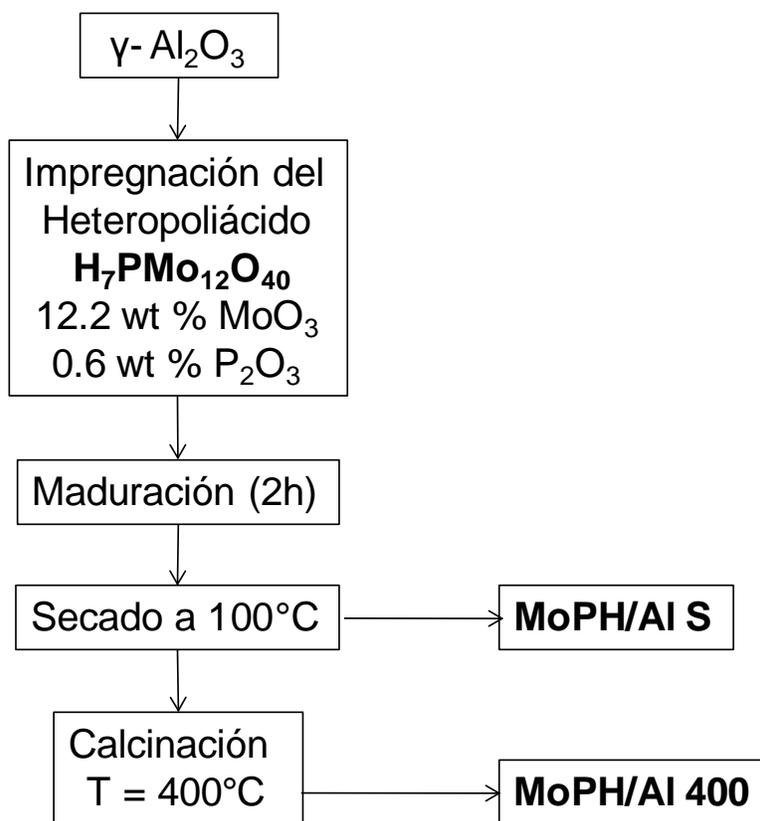


Figura 3. Diagrama de flujo para la preparación de los catalizadores MoPH.

Referencias:

- [1] A. Grivobal, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, Stud. Surf. Sci. Catal. 106 (1997) 181
- [2] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, Inorg. Chem. 22 (1983) 207.



CAPITULO 3.

Caracterización.



3.1 Fisisorción de N₂. Método BET

En catálisis heterogénea las reacciones ocurren en la superficie del catalizador sólido, por lo tanto es importante conocer sus propiedades texturales, como área superficial, volumen promedio de poro, diámetro promedio de poro. Es de suponerse que entre mayor área superficial tenga el sólido, se facilita la capacidad de “alojar” a los reactivos y en consecuencia mayor será la rapidez de reacción de reactivos a productos. En general para los catalizadores de HDS se emplea γ -Alúmina como soporte, ya que presenta un área superficial grande y buena estabilidad térmica, facilitando la adsorción de los reactivos. El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular.

El método más empleado para **la determinación del área específica** es el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), cuya teoría extiende el modelo de Langmuir a adsorción en multicapas [1].

Postulados del modelo BET.

- Todos los sitios de adsorción en la superficie son energéticamente idénticos.
- Sólo se consideran interacciones adsorbato-adsorbente (verticales) y se desprecian las interacciones adsorbato-adsorbato (horizontales).
- Todas las capas segunda y mayores se consideran equivalentes.

El modelo matemático para la adsorción de capas múltiples es la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C_B P}{(P^0 - P) \cdot \left[1 + (C_B - 1) \cdot \frac{P}{P^0} \right]}$$



Donde P° es la presión de vapor o de saturación y C_B es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido.

De acuerdo con la ecuación anterior, una grafica de $p / v(p^\circ - p)$ en función de p/p° es una línea recta, con los valores de la pendiente y de la ordenada al origen se obtiene el valor de V_m .

El cálculo del área específica (S) de un gramo de sólido es: $S = n_m a_m N_0$

Donde:

a_m es el área promedio ocupada por molécula.

n_m es el número de moles de una capa de espesor molecular por gramo de adsorbente.

N_0 es el número de Avogadro.

V_m es el volumen de gas de una monocapa por gramo de adsorbente.

$$S = \frac{V_m}{22414} a_m N_0 * 10^{-20}$$

La histéresis formada por las curvas de adsorción y desorción se relaciona, con la forma de los poros, dando lugar a cinco tipos de histéresis que son:

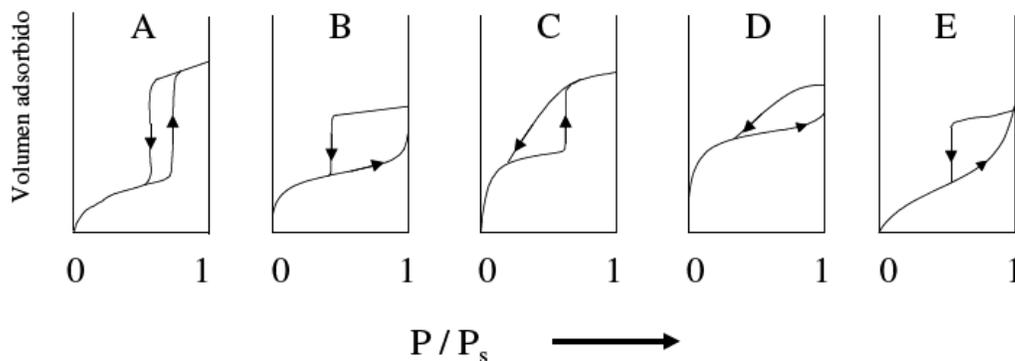


Figura 1. Tipos de histéresis [2].



Tipo A. Poros tubulares abiertos por los dos extremos, con sección transversal aproximadamente constante, poros de cuello de botella.

Tipo B. Poros de hendidura de placas paralelas; Poros muy amplios con entradas estrechas.

Tipo C. Distribución heterogénea de poros que mostrarían un comportamiento tipo A si se presentan en un intervalo restringido de diámetros; ciertos poros de forma cónica.

Tipo D. La mayoría de las hendiduras; poros con cuerpos anchos y una distribución de cuellos estrechos.

Tipo E. Cavidades esféricas de radio variable, pero cuello constante; poros de cuello de botella, vacíos entre partículas empacadas de forma compacta.

Las propiedades texturales (área superficial, diámetro de poro y volumen de poro) de los catalizadores fueron obtenidos utilizando un analizador automático Micromeritics TriStar 3000. Previo a las mediciones de fisisorción todas las muestras fueron desgasificadas a 270°C durante 3 horas (micromeritics Vac Prep 061).

3.2 Difracción de Rayos X. DRX^[3]

La difracción de rayos X es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales (materia ordenada). Aunque los datos de polvos pueden proporcionar las “huellas digitales” de un compuesto, y, en los casos más sencillos, pueden proporcionar bastante información, es necesario hacer crecer los cristales para un estudio más completo.

Las aplicaciones dentro de esta técnica: Identificación de materiales desconocidos, determinación de pureza y refinamiento de parámetros de celda, investigación de diagramas de fase, determinación de tamaños de cristal, refinamiento de estructura, cambios de fase y coeficientes de expansión.

Los patrones de difracción pueden describirse en términos de ordenamientos tridimensionales llamados puntos de la red cristalina. El ordenamiento más sencillo de puntos a partir de los cuales puede crearse un cristal, se denomina *celda unitaria*. En dos



dimensiones, las celdas unitarias son comparables a los azulejos de un piso. La celda unitaria puede tener una de las siete formas fundamentales (los siete sistemas cristalinos), que son; Triclínico, Monoclínico, Ortorrómbico, Tetragonal, Trigonal, Hexagonal y Cúbico. Los cuales se definen según la simetría del cristal, que conduce a ciertas relaciones entre los bordes de las celdas unitarias y ángulos para cada sistema.

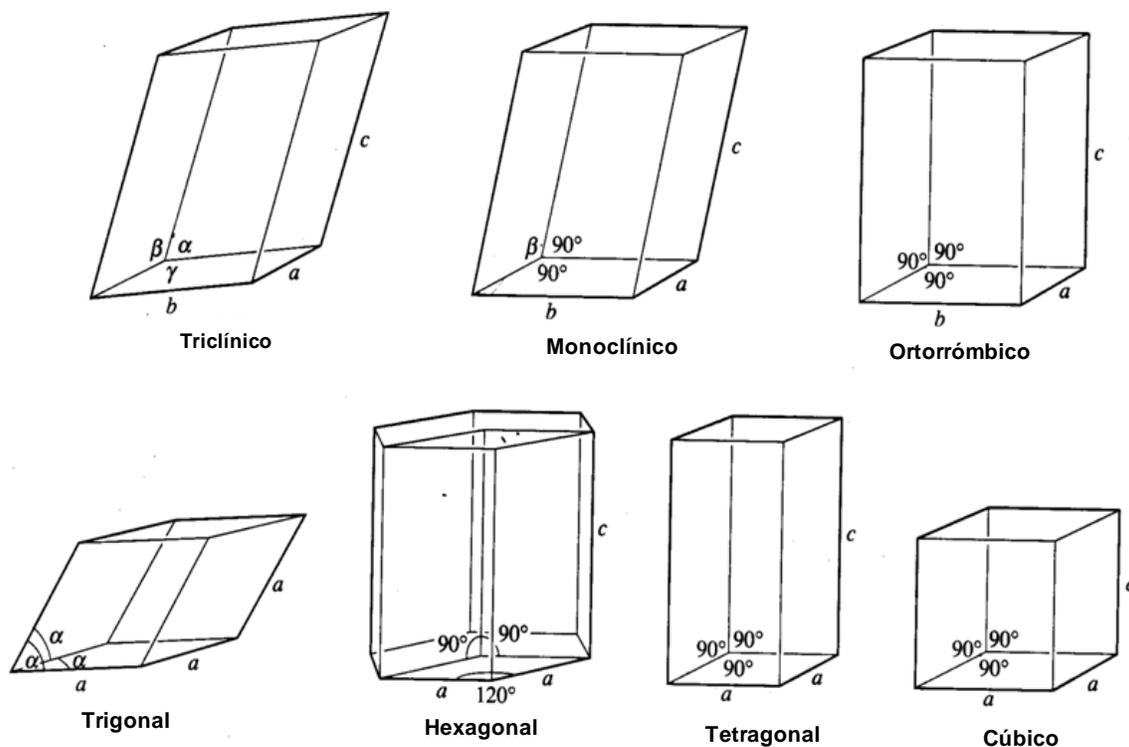


Figura 2. Los siete sistemas de cristales [3].

Aunque se puede decir que estas relaciones entre las dimensiones de las celdas que caracterizan a un sistema de cristales en particular, no son el criterio por el cual el cristalógrafo asigna el cristal a uno de los sistemas durante la determinación de su estructura. Más bien esta asignación se realiza basándose en los rasgos de simetría del cristal. Por ejemplo, puede parecer dentro de los errores experimentales, que una estructura tenga todos los bordes de las celdas unitarias (a , b y c) de diferente longitud y ángulos (α , β y γ) iguales a 90° , de manera que aparentemente sea **ortorrómbica**. Sin embargo, si se encuentra que únicamente tiene un eje doble, debe clasificarse como **monoclínica**.



Sólo son posibles catorce redes cristalinas espaciales que se conocen como redes cristalinas de Bravais para los siete sistemas cristalinos. Se llaman *P* (primitiva), *I* (centrada en el cuerpo), *F* (centrada en las caras), *C* (centrada en las caras en un conjunto de caras) y *R* (romboédrica)

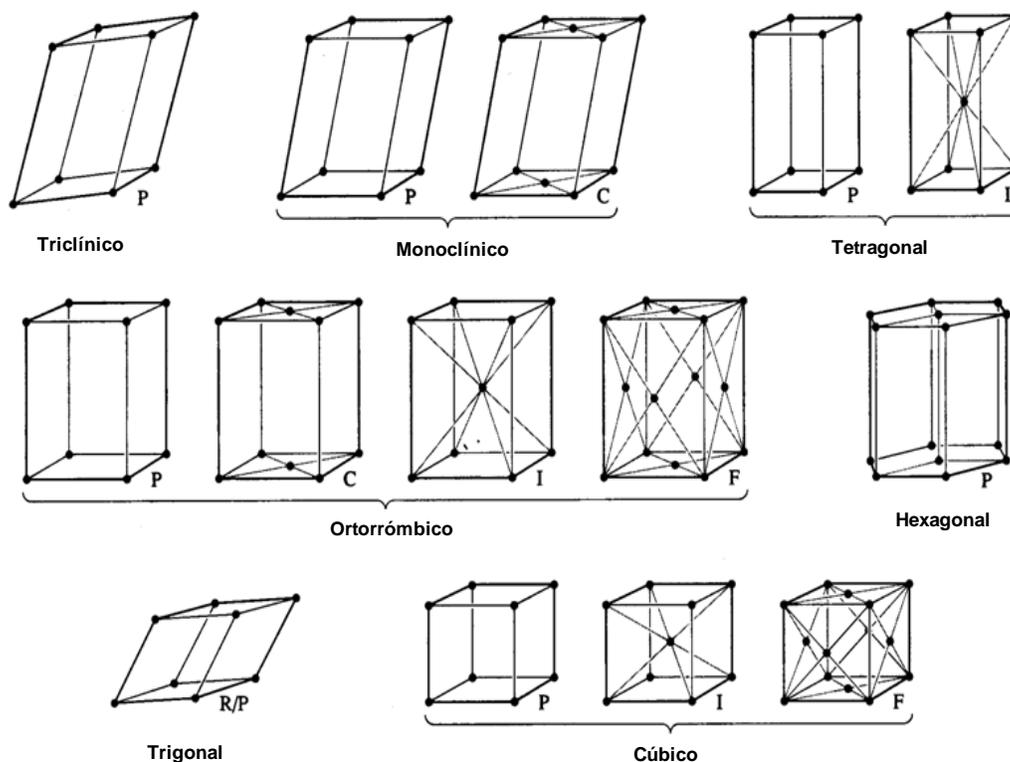


Figura 3. Redes Cristalinas de Bravais agrupadas según los siete sistemas cristalinos ^[3].

Ley de Bragg.

La relación entre la longitud de onda de los rayos λ (la distancia interplanar (d_{hkl}), el ángulo entre el rayo incidente y la superficie del cristal establecido geoméricamente por Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Siendo n un número entero

Esta ecuación de Bragg tiene una interpretación sencilla, y es que cuando en la interacción cristal-radiación se produce una situación de máximo de difracción, el fenómeno es *como si*



la radiación incidente se estuviera reflejando en la secuencia de planos cristalinos de índices hkl y espaciado d_{hkl} .

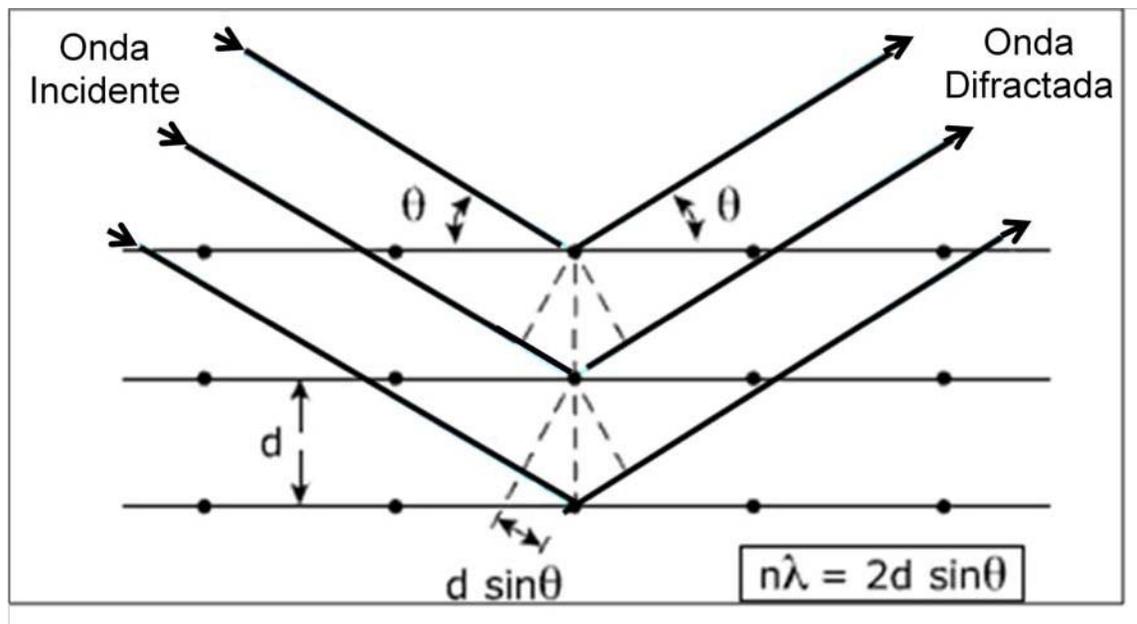


Figura 4.2 Difracción de rayos X en planos cristalinos.

Diferencia en la trayectoria

$$BD + DC = 2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Consideraciones en la ley de Bragg.

- La dispersión es elástica (dispersión coherente).
- Los planos son equidistantes y su separación está dada por d_{hkl} .
- La diferencia de camino óptico entre el haz incidente y difractado es $2d \sin \theta$.
- Una interferencia constructiva se produce sólo cuando la diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de λ :
- $2d \sin \theta = n\lambda$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)
- Aunque se suponga que cada plano actúa como espejo, sólo para algunos valores de θ se suman las reflexiones de todos los planos paralelos para dar un haz reflejado (difractado) suficientemente intenso para producir una señal detectable.
- La ley de Bragg requiere que $\lambda < 2d$.

Para identificar las fases cristalinas de determinada muestra, se compara las distancias interplanares obtenidas con las tarjetas de difracción de rayos X del Joint Committee of Powder Diffraction Data (J.C.P.D.D.) (Ver Apéndice B).



El análisis de las muestras por esta técnica se realizó en un rango de $3 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ con un difractor Phillips PW 1050/25, usando una radiación Cu K α con Fe filtrado ($\lambda=1.5418$ A).

3.3 Microscopia Electrónica.

Microscopia Electrónica [4]

Dentro de los microscopios electrónicos utilizados, se encuentran el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM). Cada uno de ellos, permite el estudio de diferentes características de una muestra. La información que se obtiene por SEM es la morfología y características de la superficie, y por medio del Análisis de Energía Dispersiva (EDS) obtenemos la composición de la muestra, mientras que con TEM podemos conocer la estructura de MoS₂.

Microscopia Electrónica de Transmisión.

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes:

1. Cañón de electrones
2. Sistema de lentes
3. Pantalla fluorescente

Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío.

El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt.



El filamento es calentado por el pasaje de corriente (alrededor de 2600 K). Los electrones emitidos por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

El sistema de lentes está formado por lentes condensadores objetivos, intermedios y proyectores. Los lentes condensadores, en los microscopios son dos. El primero, proyecta la imagen punto de entrecruzamiento demagnificada (spot size), mientras que el segundo controla su diámetro, el ángulo de convergencia y limita al haz que incide sobre la muestra.

La lente objetivo forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones.

Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente.

La pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluoresce cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango longitud de onda del visible.

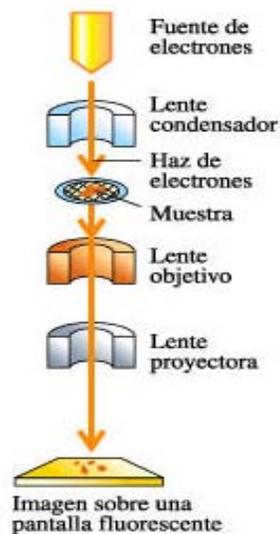


Figura 4. Microscopio Electrónico de Transmisión.



Las muestras son preparadas de la siguiente forma: La muestra (polvo) se coloca en un solvente (heptano) y se dispersa por ultrasonido durante un tiempo de 15 a 30 min. Se deja reposar para que las partículas mas grandes se asienten y se toma un poco de la solución que contiene a las partículas más finas con un capilar, de la cual se coloca una gota sobre una rejilla de cobre, que lleva un recubrimiento de formvar y carbón que es donde quedan las partículas. Finalmente la rejilla se introduce al microscopio.

La resolución del TEM puede acercarse a pocos ángstrom (1.9 \AA), y puede operar a aumentos que se ajustan fácilmente de 100 a 1,500,000x.

En el presente trabajo la microscopia electrónica de transmisión será utilizada para evaluar longitud y grado de apilamiento de los cristalitas de MoS_2 . Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión de los catalizadores en su fase sulfurada fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL, modelo 2010.

Microscopia Electrónica de Barrido.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es similar al microscopio electrónico de transmisión. Ambos tienen ciertas características comunes tales como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadores y objetivo, sistema de vacío. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtenga de cada uno sea distinta. Mientras el TEM permite el estudio de la estructura de muestras delgadas, el SEM posibilita conocer la morfología superficial.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico llega a la muestra. Cuando el haz de electrones choca contra la muestra, ocurren interacciones entre dichos electrones y los átomos que componen la muestra. De allí surgen señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos x característicos, electrones Auger, catodoluminiscencia. Todas estas señales se producen simultáneamente pero cada una de ellas es captada por detectores diferentes. Uno de los detectores más comunes es el de



electrones secundarios. Los mismos son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Por esta razón, poseen baja energía (50 eV). Ellos brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT.

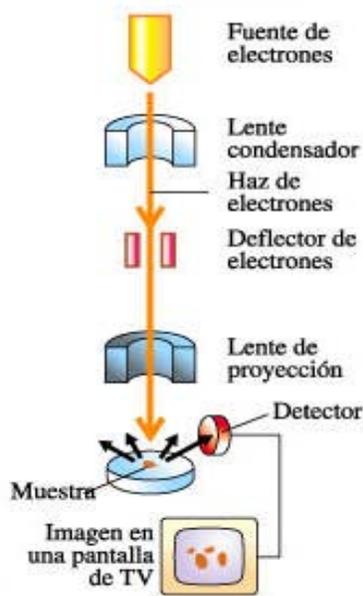


Figura 5. Microscopio Electrónico de Barrido.

Las muestras son preparadas de la siguiente forma: Se utiliza un porta muestras de aluminio en el cual se coloca una película de carbón de 0.5 mm de espesor, encima de ésta se coloca la muestra sin aplicar ningún recubrimiento. La resolución del SEM puede acercarse a pocos nanómetros (3.5 nm), y puede operar a aumentos que ajustan a 18x 300,000x.



El análisis elemental por EDS de los soportes y catalizadores fue obtenido mediante un microanálisis realizado con un equipo OXFORD, modelo ISIS acoplado a un microscopio JEOL-5900-LV SEM. La profundidad del análisis por el sistema EDS realizado para obtener la composición de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ fue de 1.5 micrones.

3.4 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).^[4,5]

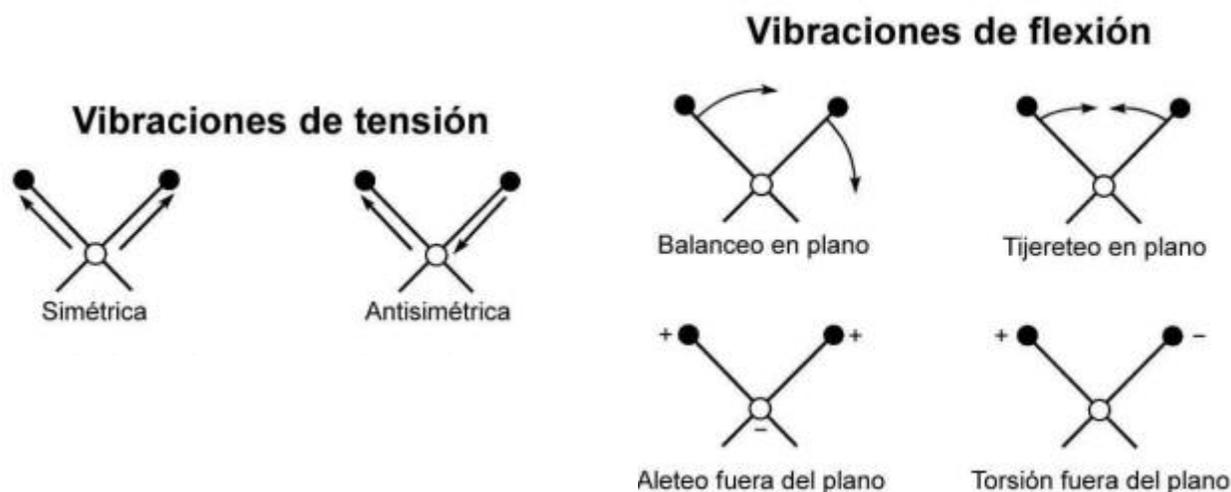
En la espectroscopia de infrarrojo (IR) los fotones que tienen energías correspondientes a la excitación de ciertas vibraciones moleculares son absorbidos y se reduce la transmisión de luz infrarroja a esas frecuencias.

La región del IR normalmente se divide en tres regiones, infrarrojo cercano, medio y lejano, cada región está comprendida en un intervalo de longitud de onda, como se muestra a continuación.

Región IR	Intervalo de longitud de onda (cm^{-1})
Cercano	12800-4000
Medio	4000-200
Lejano	200-10

Las vibraciones moleculares suceden a valores cuantizados de energía. Las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces en una molécula dependen de la masa de los átomos involucrados y de la fuerza de unión entre ellos.

El número de modos vibracionales de una molécula formada por N átomos es $3N-6$ (o $3N-5$ cuando es lineal). La molécula tendrá un total de $3N$ grados de libertad, de los cuales tres estarán asociados con la traslación y otros tres (dos si es lineal), con la rotación. Estas vibraciones se pueden clasificar en dos categorías de flexión y de estiramiento (tensión). Las vibraciones de estiramiento son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.



La energía correspondiente a la radiación IR se absorbe para efectuar ciertos cambios en los niveles vibracionales de energía de una molécula. Para que una vibración tenga actividad en el infrarrojo debe haber un cambio en el vector del *momento dipolar* asociado a la vibración. Considérense las moléculas más sencillas posibles. En las moléculas X_2 , sólo hay una vibración de elongación y no habrá variación del momento dipolar (porque no hay momento dipolar antes o durante la vibración siempre y cuando los dos átomos X sean idénticos) y, por tanto, la vibración no tendrá actividad en infrarrojo. Las moléculas H_2 , F_2 , Cl_2 y N_2 no muestran absorción en el infrarrojo. Sin embargo, el monóxido de carbono, que es isoelectrónico, tiene momento dipolar pequeño y la vibración molecular tiene actividad en el infrarrojo porque el momento dipolar cambia a medida que la longitud del enlace varía. Lo interesante es que la onda infrarroja electromagnética puede interactuar con el momento dipolar eléctrico; *en esencia, el campo eléctrico de la onda del infrarrojo puede “tomar” el momento dipolo eléctrico vibratorio produciendo una vibración molecular de la misma frecuencia, pero de mayor amplitud.*

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de los átomos que componen dicha sustancia.



La espectroscopia infrarroja es una técnica de gran interés para el estudio y diseño de catalizadores. En este proyecto se utilizó en diferentes etapas de su desarrollo:

1. Síntesis de Heteropolicompuesto: Permitió analizar la estructura del heteropolicompuesto obtenido, mediante la identificación de oxígenos externos que son característicos de la estructura de Keggin. Esto con el fin de corroborar que la estructura permanecía después del intercambio iónico con cobalto. Para el análisis no se tuvo un tratamiento previo de la muestra solamente se mezcló ésta con bromuro de potasio (KBr).
2. Para los experimentos de adsorción de CO (molécula sonda) se hicieron pastillas de catalizadores en polvo de 6.7 mg/cm^2 , colocadas en una celda de IR, y después se sometieron a un proceso de sulfuración a las mismas condiciones empleadas que las pruebas de actividad catalítica. Posteriormente la celda fue desgasificada en vacío a 723 K por dos horas. La adsorción de CO fue llevada a cabo a 100 K por medio de adición de pequeños pulsos de CO hasta alcanzar una presión de 1 Torr al equilibrio. Los espectros fueron obtenidos con un espectrofotómetro Nicolet Magna 760 FT-IR con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 scans por espectro. Los coeficientes molares de extinción ϵ de CO se determinaron en una celda de IR a temperatura de nitrógeno líquido (100K) mediante la introducción de pequeñas dosis de CO (0.005Torr). Los valores utilizados en este trabajo fueron los siguientes: ϵ_{Mo} (band at 2110 cm^{-1}) = $18 \text{ cm} \mu\text{mol}^{-1}$, ϵ_{CoMoS} (band at 2070 cm^{-1}) = $28 \text{ cm} \mu\text{mol}^{-1}$ (Ver Apéndice H-J).

3.5 Espectroscopia FT- Raman. ^[4,5]

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material. El análisis se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que



permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta del incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia entre la molécula y el fotón) puede distinguirse los siguientes casos:

- Si el fotón tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_1$ y se produce la dispersión Raman Stokes.
- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a ese estado por lo tanto el fotón es dispersado con una frecuencia $\nu_0 + \nu_1$ y se produce la dispersión Raman Anti-Stokes.

Con el fin de obtener mayor información de la evolución de la estructura Keggin de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ durante la calcinación a distintas temperaturas, se realizó la caracterización por FT- Raman.

Los espectros FT- Raman de las muestras fueron obtenidas a temperatura ambiente usando un equipo Nicolet 950 FT Raman con un detector In Ga As y una fuente láser de Nd-YA6.

3.6 Sulfuración a Temperatura Programada. (TPS).

La técnica TPS por sus siglas en inglés, es una técnica que proporciona información acerca de las distintas especies que se sulfuran en el proceso de activación (sulfuración) de los catalizadores. Dicha técnica se basa en el monitoreo de la superficie de reacción de un determinado sólido en un medio heterogéneo (en este caso gas-sólido) por medio de un análisis continuo del hidrógeno y el H_2S de la fase gaseosa a través de detectores de conductividad térmica y ultravioleta-visible respectivamente. El aparato consta de:

- Reactor de cuarzo (6mm de diámetro interno).



- Horno Tubular Sybron/thermolyne F25815.
- Control de temperatura West 3750, que regula al horno tubular.
- Espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 50.
- Detector de conductividad térmica (TCD) Gow-Mac 20-270.
- Computadora con Software para procesar ambas señales.
- Controlador de flujo másico MKS de dos canales.

Los experimentos se realizan con un flujo de 19.6 mL/min (5% de H₂S en H₂ en volumen). Además de estudiar los cambios que le ocurren a los catalizadores en las condiciones de sulfuración, existe una razón más relevante por lo cual son importantes este tipo de experimentos, y es que las condiciones de presulfuración afectan a la actividad y la selectividad significativamente [6].

Para realizar los experimentos TPS se siguieron los siguientes pasos:

1. Se ponen en el reactor 0.25 g de muestra del catalizador.
2. Se somete a un pre-tratamiento en donde se deja la muestra en una atmósfera de flujo continuo de Ar de 20 mL/min a temperatura ambiente, durante 30 min.
3. Para obtener una línea base se espera el equilibrio de fisisorción entre la muestra y la atmosfera sulfurante (5% de H₂S en H₂ en volumen) con un flujo continuo de 19.6 mL/min a temperatura ambiente.
4. Calentamiento con una velocidad de 10°C/min.
5. Sulfuración a 400°C durante media hora (después de este tiempo se ha observado que el termograma ya no muestra variación).
6. Obtención del termograma mediante el espectrofotómetro UV a una longitud de 200 nm para detectar el H₂S consumido y mediante el detector de conductividad térmica para detectar las variaciones de concentración de hidrogeno.

Las reacciones desde una perspectiva general que ocurren durante la TPS se presentan a continuación:

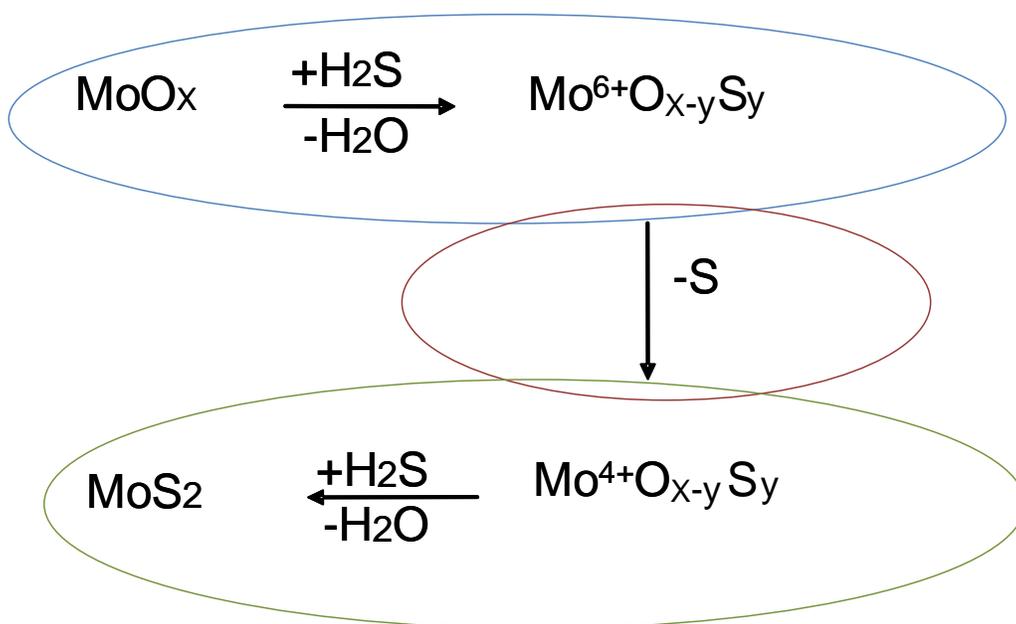
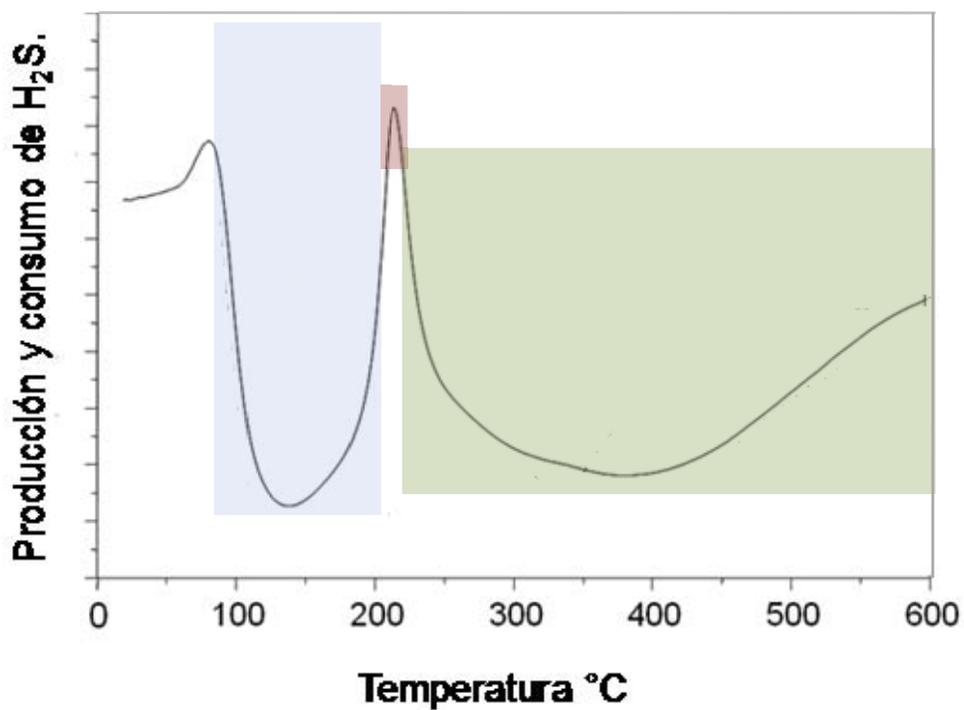


Figura 6. Esquema de reacción para los catalizadores sometidos a TPS.



3.7 Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TGA-DTA).^[5]

La termogravimetría (TGA) es una técnica en la cual el peso de una muestra se mide continuamente en función de la temperatura, mientras la muestra está sometida a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento.

En la curva TG se representa el peso en el eje de las ordenadas y la temperatura en el de las abscisas. La variación de peso se puede representar bien en miligramos o en porcentaje en peso de la muestra original. La instrumentación utilizada se denomina termobalanza. Básicamente consiste en una balanza de precisión, un horno controlado por un programa de temperatura y un registro.

El Análisis Térmico Diferencial (DTA) es una técnica en la cual se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia inerte que suele ser alúmina, el cual no debe experimentar procesos térmicos en el intervalo de temperatura a estudiar, no debe reaccionar con el crisol que lo contiene o con los termopares y no debe presentar una conductividad térmica similar a la de la muestra. Esta última se encuentra asimismo sometida a un programa de calentamiento o enfriamiento controlado.

El método DTA detecta el cambio de entalpía que tiene lugar en una muestra cuando es calentada o enfriada en unas determinadas condiciones. Los cambios que experimenta el material se controlan midiendo la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia en función del tiempo.

Las curvas DTA son características de cada sustancia, aunque es cierto que la forma de estas curvas está muy influida por las condiciones experimentales a las que se obtiene el termograma. El área del pico en una curva DTA depende de la masa de muestra utilizada, de la entalpía de la reacción, y de una serie de factores adicionales como la geometría y la conductividad térmica de la muestra.

Los cambios térmicos están asociados a fenómenos físicos o químicos. En los procesos físicos endotérmicos están incluidos la fusión, vaporización, sublimación y desorción. La absorción y adsorción suelen ser procesos endotérmicos y las transiciones cristalinas pueden ser tanto exotérmicas como endotérmicas. Las reacciones químicas pueden ser igualmente endotérmicas y exotérmicas.



Los principales factores que influyen en las curvas son:

- La atmósfera de trabajo: influye en la conductividad térmica; es necesario purgar en reacciones de descomposición.
- La velocidad de calentamiento: varía la anchura de los picos y la temperatura a la que se activan procesos cinéticos.
- Cantidad de sustancia: influye en la anchura del pico.
- Conductividad térmica: puede generar gradientes dentro de la muestra modificando la anchura del pico.

El instrumento utilizado en DTA se denomina analizador térmico diferencial y consta de un bloque portamuestras (para la muestra y la referencia, termopares, etc.), un horno o dispositivo calefactor con sensor de temperatura, un programador de temperatura con sistema de control, un dispositivo para registro con amplificador de señal, un controlador de la atmósfera y otro para el enfriamiento.

Las mediciones de TG-DTA para analizar la descomposición de la sal reducida se llevaron a cabo en un analizador térmico Simultaneous DSC-TGA modelo SDT.2960. Los experimentos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno usando una muestra de alrededor de 40 mg y calentándola a una velocidad de 5°C/min utilizando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como referencia.

3.8 Pruebas de actividad catalítica HDS del 4,6-DMDBT.

Antes de evaluar los catalizadores en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT se procedió a activarlos, es decir formar la fase activa (sulfuro de Molibdeno), a continuación se presenta el procedimiento que se siguió:

- 1.- Tamizar el catalizador entre 0.45-0.25 mm (malla 60).
- 2.- Depositar 0.2 g de catalizador tamizado en el plato poroso de un reactor de vidrio en forma de U.



- 3.- Calentar el reactor de temperatura ambiente hasta 60°C con una corriente de N₂ (20mL/min) para desplazar el aire y mantener una atmósfera inerte previa a la sulfuración.
- 4.- Cambiar el flujo por una mezcla de H₂S (15% vol)/H₂ con un flujo de 20 mL/min.
- 5.- Calentar hasta 400°C con una velocidad de calentamiento de 1°C/min durante 4 horas a presión atmosférica.
- 6.- Enfriar el reactor hasta temperatura ambiente.
- 7.- Cambiar el flujo de la mezcla de H₂S/H₂ por N₂ (20mL/min).
- 8.- Depositar el catalizador activado a un vial que se encuentra en atmósfera inerte y pesar nuevamente la cantidad de catalizador y registrar el nuevo peso.

La reacción se lleva a cabo en un reactor por lotes (300 mL) marca Parr de acero inoxidable tipo 316 que puede trabajar a una presión máxima de 3000 psi. Los pasos a seguir se presentan a continuación:

- 1.- Preparar la mezcla de reacción con 0.2 g de 4,6 DMDBT (97%, Aldrich) equivalentes a 1000 ppm de S en 40 mL de decano (98%, Aldrich). Adicionar la mezcla al reactor.
- 2.- En atmósfera de N₂, transvasar los ~0.2 g de catalizador activado y la mezcla de reacción al reactor batch.
- 3.- Sellar bien el reactor y presurizarlo con H₂ a 600 psi (a temperatura ambiente).
- 4.- Llevar a cabo la reacción a las siguientes condiciones: Temperatura de 320°C y presión de 1200 psi (presión inicial en el reactor a 320°C) durante 6 h, siendo tomada una muestra cada hora. El análisis de los productos de reacción se efectúa en un cromatógrafo HP 6890, con una columna HP-1 de 100 x 0.025 mm y un detector de ionización de flama. Los reactivos y productos fueron identificados por espectrometría de masas.



Referencias.

- [1] J.M. Smith, Ingeniería de la Cinética Química, Sexta Edición
- [2] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Ac. Press, London & NY (1967).
- [3] J.E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, Química Inorgánica, Cuarta Edición.
- [4] F. Delannay, H. Heinemann, Characterization of Heterogeneous Catalysts.
- [5] F. Rouessac, A. Rouessac, G. Ourisson, Análisis Químico, Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas.
- [6] P. Arnoldy, J. A. M. van den Heijkant, G. D. de Bok, J. A. Moulijn, J. Catal. 92 (1985) 35.



CAPITULO 4.

Resultados y Discusión.



4. Resultados y Discusión.

4.1 Caracterización de la sal ($\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$).

4.1.1 Espectroscopia De Infrarrojo Con Transformada de Fourier (FTIR).

Como se menciona en el Capítulo 2 el precursor de la fase oxidada la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ fue preparada según el método descrito por Grivobal y col. [1] así con el fin de corroborar si la estructura (Keggin) de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ se preserva una vez que se hace el intercambio iónico de protones (H^+) por cobalto (Co^{2+}), se registraron los espectros FT-IR del heteropoliácido y su sal de Co correspondiente (Figura 1.).

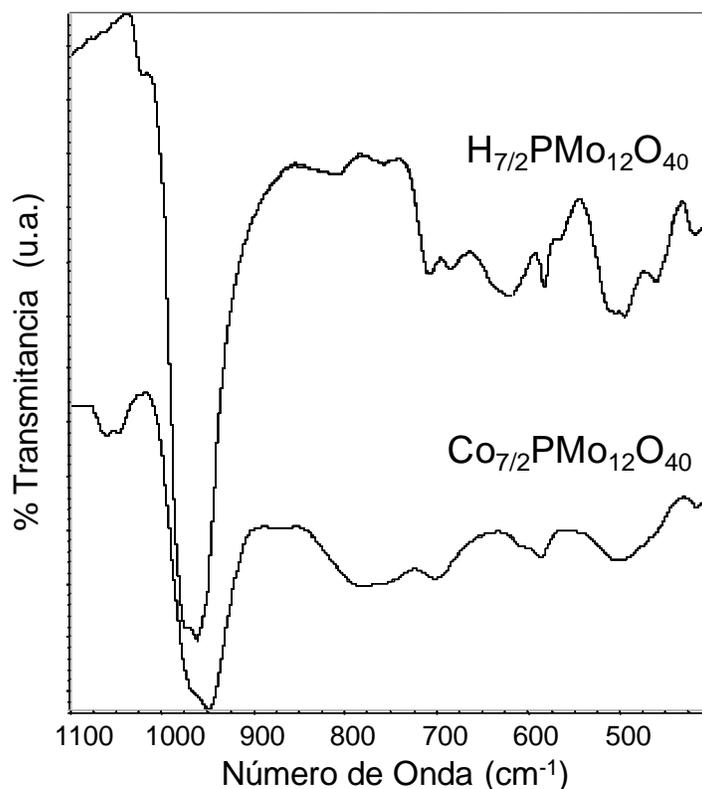


Figura 1. Espectro FTIR del heteropoliácido y su respectiva sal de Co.

Cabe mencionar que los espectros de la Fig. 1 son muy similares a los reportados por Grivobal [1]. El espectro de $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ presenta bandas en 1022, 965, un hombro en 974, y en 800 cm^{-1} , características de la estructura Keggin [1-3] asignadas a $\nu\text{P-O}$ (1022cm^{-1}), $\nu\text{Mo=O}$ ($965, 978\text{ cm}^{-1}$), y $\nu\text{Mo-O-Mo}$ (800 cm^{-1}). En el caso de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ las últimas tres bandas tienen un número de onda similar, y la banda en 1022 cm^{-1} aparece en



1065 cm^{-1} . No existen modificaciones drásticas observadas sobre la sustitución de átomos de H^+ por Co, lo que indica que la estructura Keggin se conserva. Se confirma la presencia de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ como es reportado por Grivobal y col. [1].

4.1.2 Microscopia Electrónica de SEM-EDX.

Con el objetivo de corroborar si el intercambio iónico de Co en el anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ se llevó a cabo estequiométricamente, se procedió a hacer el análisis elemental de la sal, en donde se observa que la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ de 0.23 es igual a la que se obtiene de la estequiometría de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Tabla 1. Análisis elemental de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Elemento	% Atómico
O	57.1
P	2.1
Co	8.9
Mo	29.3
Co/(Co+Mo)	0.23

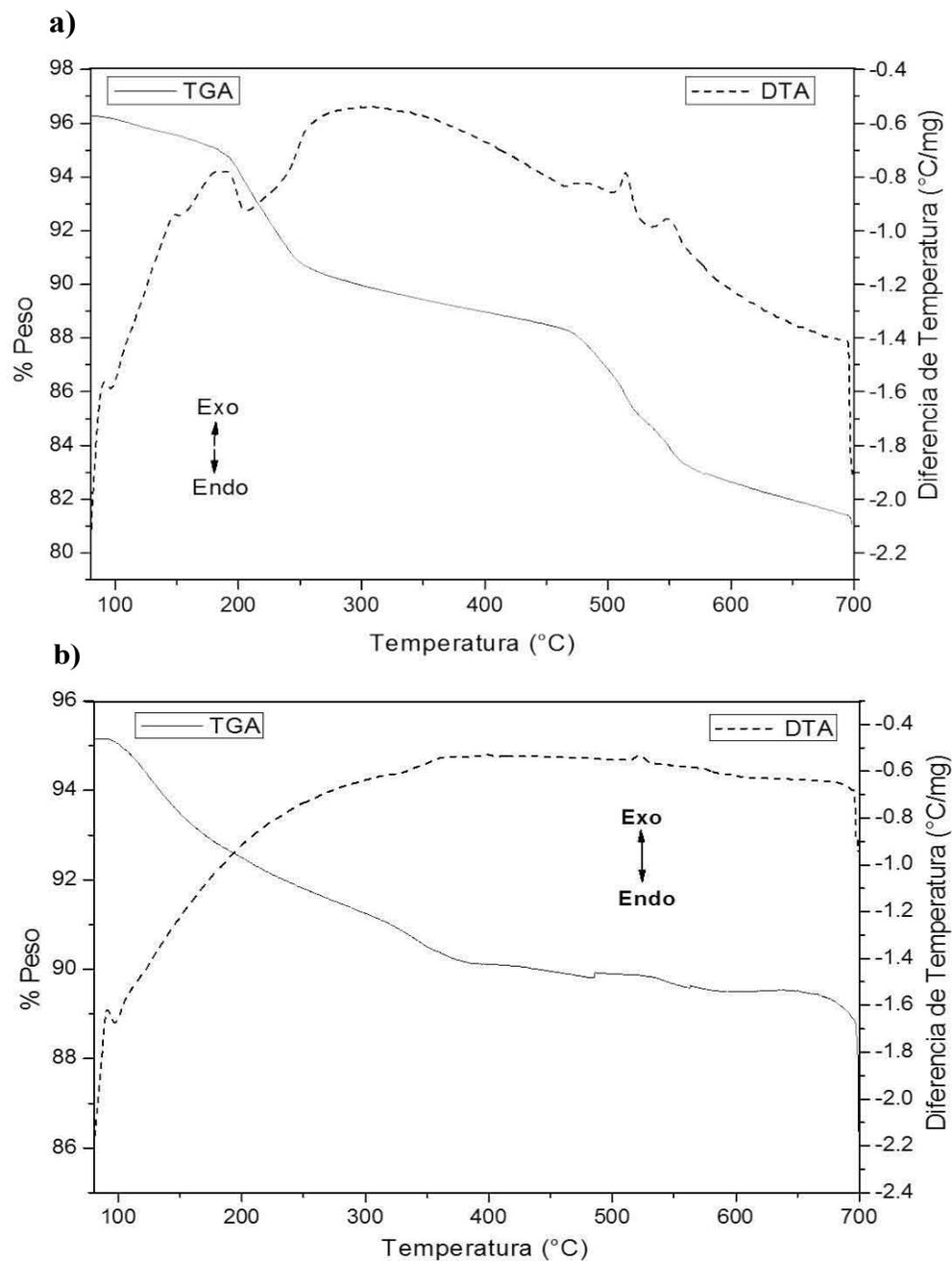
4.1.3 Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TGA-DTA).

En la Figura 2 se muestran las curvas TGA/DTA vs temperatura del heteropoliácido $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ y de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. La curva DTA del heteropoliácido presenta tres picos endotérmicos centrados en 97, 155 y 208 °C respectivamente, estos corresponden a 6 moléculas de agua de cristalización por anión Keggin [4-6]. A altas temperaturas $\sim 450^\circ\text{C}$, hay una pérdida en peso, correspondiente a 3 moléculas de agua por unidad Keggin. Esta agua, es llamada agua constitucional [4-10]. A temperaturas mayores de 450°C hay una pérdida en peso, que puede deberse al colapso de la estructura Keggin y en consecuencia la formación de óxidos.

El DTA de la sal de Co presenta un pico endotérmico amplio centrado en 97°C seguido de un pico también endotérmico centrado en 330°C . Esos picos son asignados a agua de cristalización correspondientes a 6 moléculas de agua por unidad Keggin. A altas temperaturas se puede observar un pequeño pico exotérmico centrado en 522°C , tal proceso se puede asociar a la descomposición parcial de la sal (formación de estructuras lacunares), por lo tanto podemos decir que la estructura Keggin de la sal es estable a temperaturas menores a 400°C , que viene siendo la máxima temperatura alcanzada en la



calcinación de un catalizador empleado, bajo las condiciones que se llevo a cabo el experimento es decir atmósfera inerte de N_2 y la sal sin soportar. Debe sin embargo considerarse que estos experimentos se realizaron con la sal pura y no con la sal soportada en alúmina.



. Figura 2. Curvas TGA/DTA de a) $H_7PMo_{12}O_{40}$ y b) $Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$



4.1.4 Difracción de Rayos X (DRX).

Con el objetivo de apreciar posibles cambios en la red cristalina de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (CoMoP) en función de la temperatura de calcinación, se hizo un estudio con las sales en estado másico ya que la cantidad de sal en un catalizador (alrededor del 12% en peso) no es suficiente para detectar los cambios en la fase cristalina de la sal (Ver Figura 3).

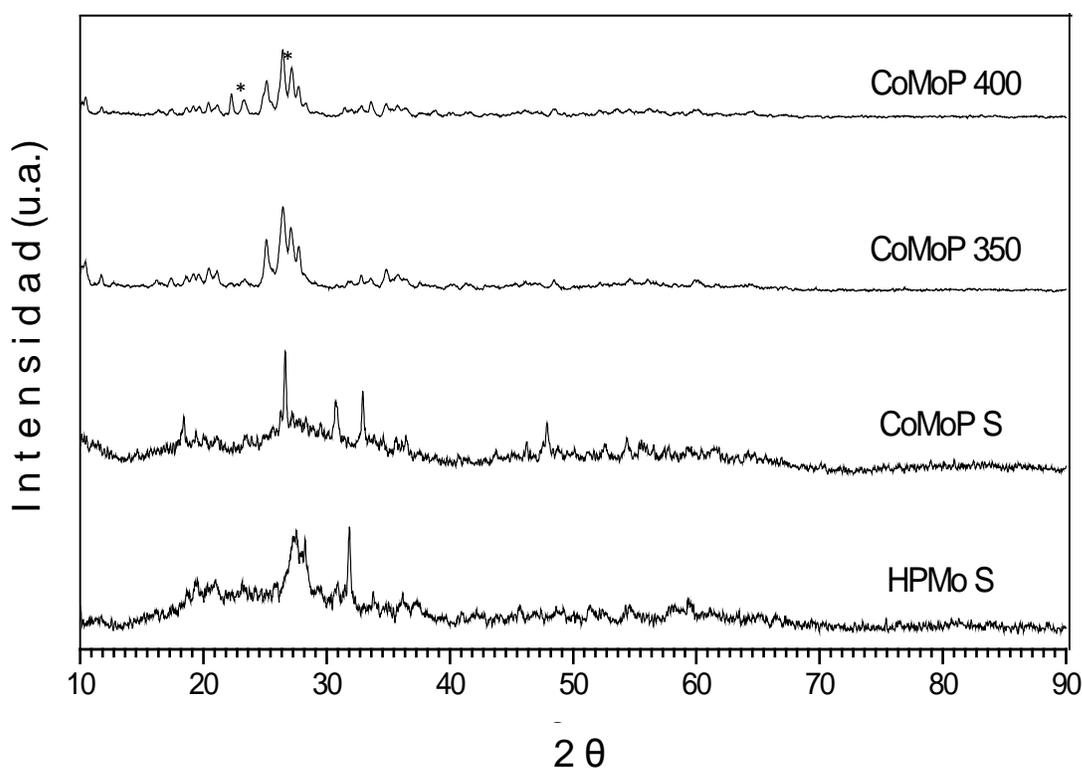


Figura 3. Difractogramas de rayos X para $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (MoP), y $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_4$ másico; seco (S), calcinado a 350 y 400 °C; * $\alpha\text{-MoO}_3$.

De acuerdo con lo reportado en la literatura [1,2] los picos observados en la región $d\theta$ entre 20-33°, son característicos de la red de oxígenos que conforman a la estructura Keggin. En la Fig. 3 se muestran los patrones de difracción de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (CoMoP) en estado seco, el cual presenta un pico intenso en $2\theta = 26.7^\circ$ y dos más en $2\theta =$



30.6 y 32.8 °, mostrando algunos cambios con respecto a los patrones de difracción del heteropoliácido $H_7PMo_{12}O_{40}$, como se ha reportado previamente, lo que sugiere que después del intercambio de protones por Co^{2+} hay una modificación en los patrones de la red cristalina de la estructura Keggin [1]. Al calcinar la sal de Co a $T=350^{\circ}C$ la intensidad de los picos disminuye y tres nuevos pico aparecen en $2\theta = 25, 27.4$ y 27.8° , indicando cambios en los patrones debido a un reacomodo de la red de la sal, probablemente se deba a la completa deshidratación (pérdida total de agua de cristalización), según lo observado por el análisis TGA-DTA. Por otro lado, calcinar la sal a $T= 400^{\circ}C$ causa la aparición de nuevos picos en $2\theta = 23.3$ y 27.3° [3], asignados a la fase cristalográfica αMoO_3 , indicando la descomposición parcial de la sal de Co a esta temperatura de calcinación.

Los resultados hasta el momento indican que la sal $Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ es estable en una atmósfera de nitrógeno a temperaturas menores de $400^{\circ}C$ y que por encima de esta temperatura se empieza a descomponer, muy probablemente a los óxidos correspondientes de Co y Mo. Es importante indicar que varios trabajos reportados en la literatura en la preparación de catalizadores de HDS con este tipo de precursor han utilizado una temperatura de calcinación en sus catalizadores de $400^{\circ}C$ [1,11-14], es significativo resaltarlo, dado que como se ha visto en este trabajo a la temperatura de $400^{\circ}C$ la sal se empieza a descomponer.

4.2 Caracterización de los catalizadores en estado oxidado.

4.2.1 Propiedades texturales. Fisisorción de Nitrógeno.

Los resultados de las propiedades texturales como área específica, diámetro y volumen de poro del soporte y catalizadores se presenta en la Tabla 2.



Tabla 2. Propiedades texturales del soporte y catalizadores.

Muestra	Area específica (m ² /g)	Diámetro de Poro Promedio (Å)	Volumen de Poro Promedio (cc/g)
Al ₂ O ₃	206	93	0.56
CoMoP/Al S	183	83	0.43
CoMoP/Al 350	180	88	0.41
CoMoP/Al 400	174	91	0.43
CoHMA/Al 400	188	71	0.45

En la tabla 2 se observa que el incorporar la sal Keggin Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ al soporte causa una disminución en el área específica, y el porcentaje de disminución de área en la serie de catalizadores CoMoP/Al es proporcional a la temperatura de calcinación. Es decir que al aumentar la temperatura de calcinación existe una mayor disminución de área. El catalizador impregnado con heptamolibdato de amonio, nitrato de cobalto y ácido fosfórico (CoHMA/Al 400) presenta una disminución de área similar al resto de los catalizadores.

La gráfica de distribución de tamaño de poro (Fig. 4) muestra diámetros de poro pequeños para todos los catalizadores preparados con la sal Keggin con respecto a los preparados con heptamolibdato de amonio (HMA). Esto puede deberse a dos cuestiones, ya sea a la voluminosidad de la entidad de la sal de Keggin por mol de Mo comparado con el heptamolibdato de amonio o al taponamiento de los poros durante la impregnación de la sal de Keggin.

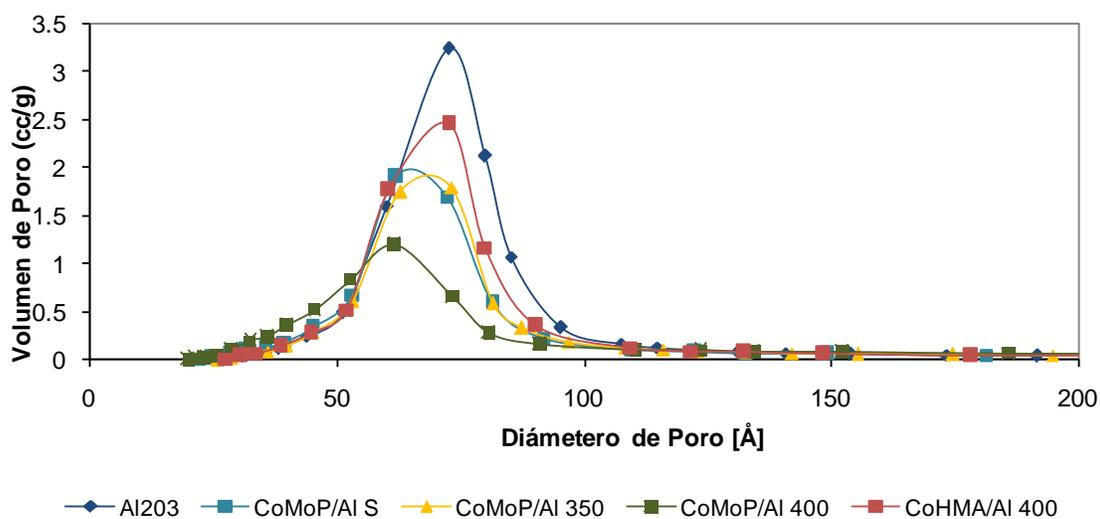


Figura 4. Curvas de distribución del tamaño de poro del soporte y catalizadores.

Las isotermas de adsorción-desorción (Fig.5) son del tipo A. Este tipo de histéresis corresponden a sólidos mesoporosos, los cuales presentan diferentes tamaños de cuerpo de poro, se puede observar que las isotermas son similares entre el soporte y catalizadores. Por otra parte también se observa que la principal diferencia entre los catalizadores es la temperatura de calcinación.

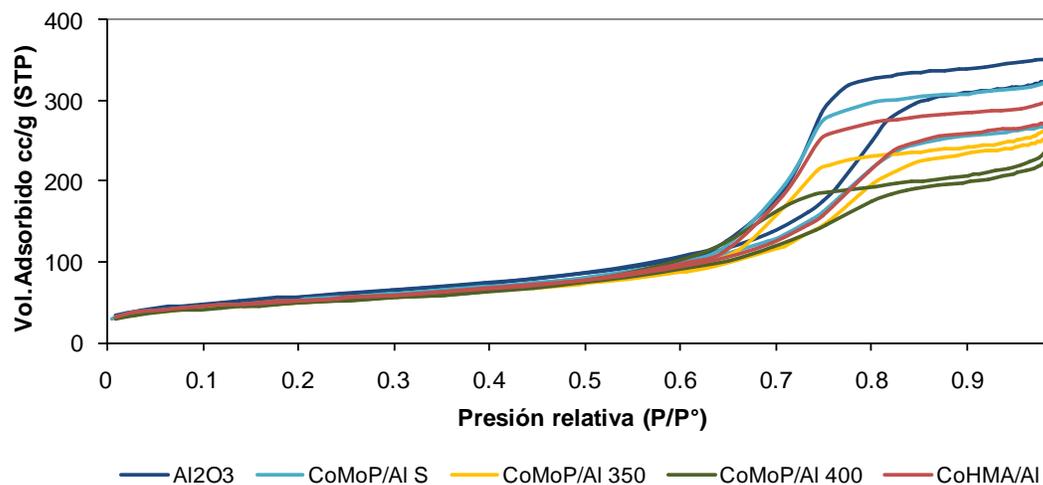


Figura 5. Isotermas de adsorción-desorción del soporte y catalizadores.



4.2.2 Difracción de Rayos X.

Con el objeto de identificar las fases cristalógicas presentes en los catalizadores se llevó a cabo el análisis de difracción de rayos X (DRX). En la Figura 6 se presentan los difractogramas del soporte (Al_2O_3), la sal de Keggin ($\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) y de los distintos catalizadores. Podemos ver que todos los catalizadores presentan los picos característicos de la fase cristalina de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 37^\circ, 46^\circ, 67^\circ$).

Por otra parte se observa que en el caso de los catalizadores CoMoP/Al S y CoMoP/Al 350 no presentan ningún pico característico asociado a la sal Keggin en la región 2θ entre $20\text{-}33^\circ$, lo que sugiere que las fases cristalinas se encuentran bien dispersas o al menos en cristales menores a 40 \AA , límite de detección del equipo, o bien a la descomposición parcial de la unidad Keggin. Al calcinar el catalizador a 400°C se presenta la aparición de un pico en $2\theta = 26^\circ$, que podría estar asociado a una estructura de Keggin distorsionada en un tamaño detectable por esta técnica. Los patrones DRX del catalizador CoHMA/Al 400 presentan pequeños picos en $2\theta = 27$ y 23° asociados a la fase $\alpha\text{-MoO}_3$ [3].

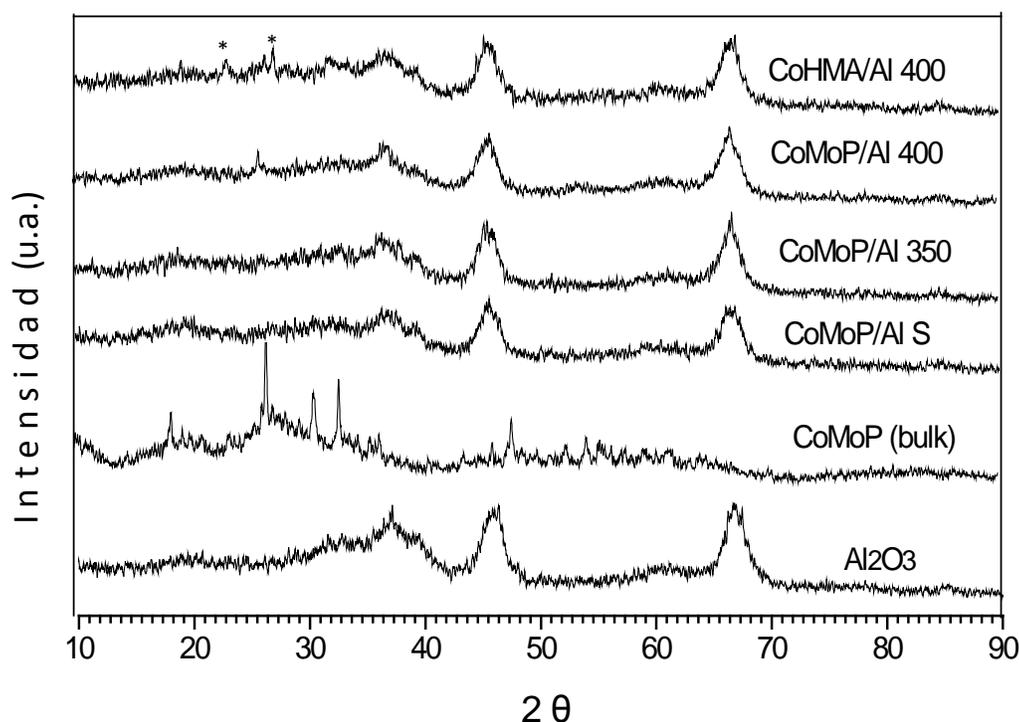


Figure. 6. Difractogramas de rayos X de Al_2O_3 , $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (CoMoP), y catalizadores; * $\alpha\text{-MoO}_3$.



Hasta ahora se puede decir que la estructura Keggin de la sal al menos se distorsiona si no es que ya se forman estructuras lacunares (polimolibdatos) a la temperatura de calcinación de 400°C. Para obtener información adicional sobre la evolución de la estructura Keggin en la calcinación, se realizaron experimentos de espectroscopia Raman que es más sensible al cambio estructural.

4.2.3 Espectroscopia FT- Raman.

En la Figura 7 se muestran los espectros Raman de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ y de los catalizadores de la serie CoMoP/Al.

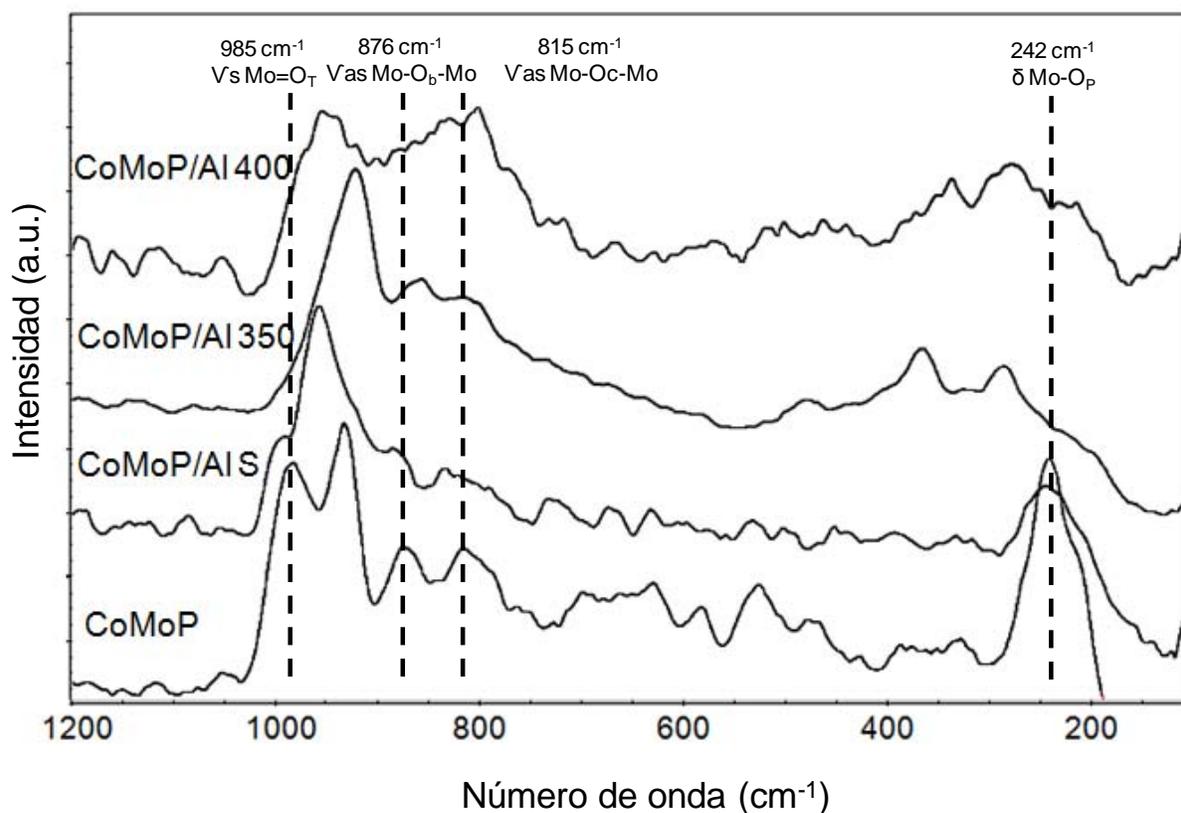


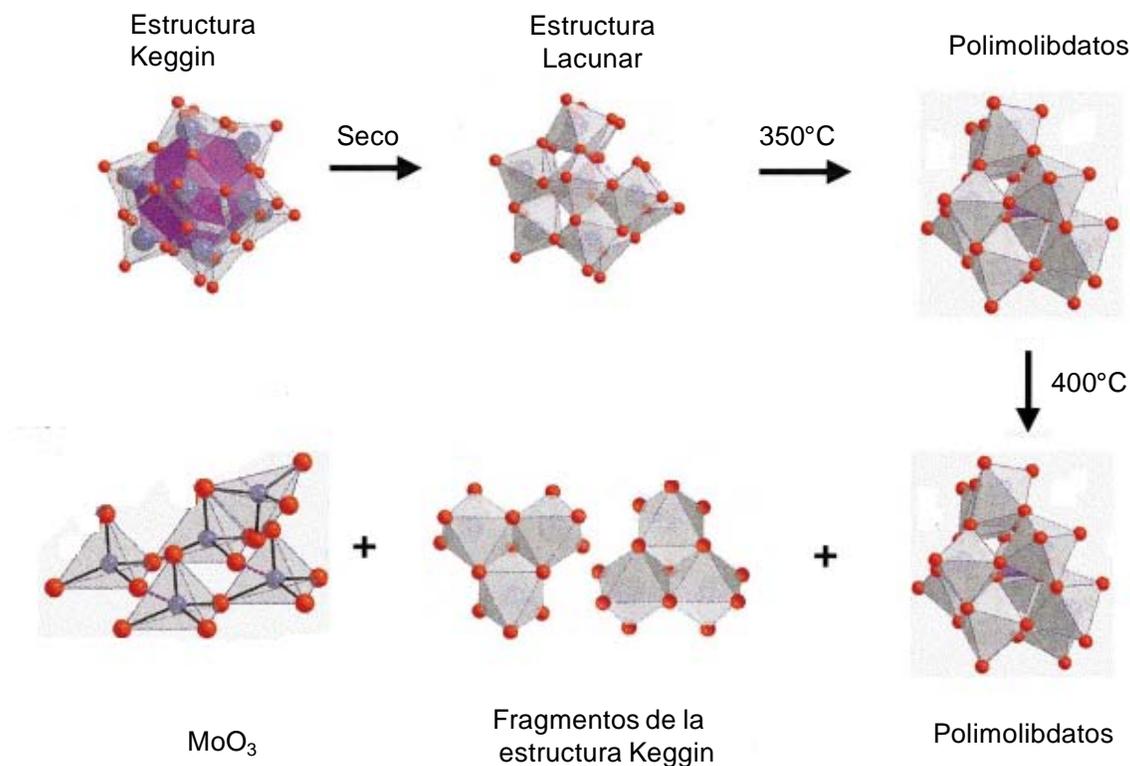
Figura 7. Espectroscopia Raman de catalizadores CoMoP.



El espectro correspondiente a la sal pura $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (CoMoP), presenta las bandas principales de la estructura Keggin [1,3, 15-17] localizadas en 985 cm^{-1} ($\nu_s \text{Mo}=\text{O}_T$), 876 cm^{-1} ($\nu_{as} \text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$), 815 cm^{-1} ($\text{Mo}-\text{O}_C-\text{Mo}$) y en 242 cm^{-1} ($\delta \text{Mo}-\text{O}_P$). La banda en 933 cm^{-1} ($\nu_{as} \text{Mo}=\text{O}_T$), podría ser originada por la descomposición parcial de la estructura por la intensidad del haz del láser [1].

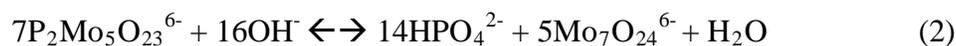
Después de impregnar la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ al soporte Al_2O_3 , esto es en el catalizador seco, hay una variación en las intensidades de los picos característicos de la unidad Keggin, siendo más significativa para el pico en 242 cm^{-1} , que es un indicador de la distorsión de la estructura Keggin [15]. Sin embargo la disminución en intensidad es muy probable que se deba a la disminución en la cantidad de la sal, ya que se encuentra soportado en una cantidad de 12.2 % en peso como MoO_3 .

Cuando el catalizador se calcina a 350°C , el espectro en general cambia, desapareciendo casi por completo la banda en 985 cm^{-1} ($\nu_s \text{Mo}=\text{O}_T$), y la banda en 933 cm^{-1} ($\nu_{as} \text{Mo}=\text{O}_T$) se desplaza a 924 cm^{-1} , indicando la descomposición parcial de la estructura de Keggin. De hecho el pico característico asignado al modo de vibración del enlace $\text{Mo}=\text{O}_T$ se preserva, indicando que la unidad Keggin no ha sido completamente colapsada. A temperaturas de calcinación mayores (400°C), la ausencia del pico en 985 cm^{-1} y la aparición de un pico intenso con dos máximos en $\sim 952\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 827\text{ cm}^{-1}$, muestra que a esa temperatura, el heteropolicompuerto es transformado a polimolibdatos y cristales MoO_3 [18]. A continuación se presenta un esquema para ejemplificar mejor las etapas de evolución del anión Keggin al impregnarse al soporte y al calcinarse.

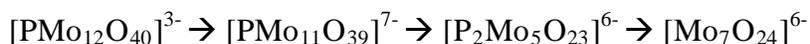


Esquema 1. Evolución estructural del anión Keggin al impregnarse al soporte (seco) así como al calcinarse a 350 y 400°C.

Por otra parte uno se podría preguntar ¿Qué tanto influye el soporte en la descomposición estructural del anión Keggin? Para responder a esta pregunta se consultaron algunos trabajos reportados en la literatura [18-21], en los cuales se comenta que la estabilidad del heteropoliácido ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) depende del efecto buffer del soporte. El incremento del pH de la solución de adsorción ayuda a la descomposición del heteropolicompuesto dado que desplaza el equilibrio hacia la derecha:



Más precisamente, la descomposición del heteropolicompuesto se lleva a cabo de acuerdo a la siguiente secuencia [6,7]:



Por otra parte la estabilidad del heteropolicompuesto, depende también de su estructura. Por ejemplo, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ es más estable que $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$ sobre alúmina [20]. En el caso del $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$ los dos átomos de fósforo están localizados en el exterior del ion donde están en posición de estar en contacto geométrica o eléctricamente con la superficie de la alúmina, mientras en el caso del $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ el fósforo está rodeado por una coraza de octaedros de MoO_6 y por lo tanto no puede interactuar tan fácilmente con la superficie de la alúmina, como es en el caso del catalizador en estado seco (CoMoP/Al S).

Por lo tanto, de los resultados anteriores y los informes de la literatura se puede concluir que efectivamente al impregnar la sal Keggin al soporte (Al_2O_3) sufre pequeños cambios estructurales (estructura lacunares), al calcinarse a $T= 350^\circ\text{C}$ la estructura se empieza a descomponer a polimolibdatos, y a $T= 400^\circ\text{C}$ la descomposición es mayor (polimolibdatos), incluso empieza a formarse la fase MoO_3 .

4.3 Caracterización de los catalizadores en estado sulfurado.

4.3.1 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

El desempeño de los catalizadores de HDS basados en sulfuros de molibdeno depende entre otras cosas de la morfología y dispersión de los microcristales MoS_2 , Con este objetivo se realizó la caracterización por esta técnica.

El uso de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ como precursor de la fase activa CoMoS puede cambiar el grado de promoción y dispersión de las fases activas soportadas. El grado de dispersión también puede ser afectado por los diferentes tratamientos dados al catalizador antes de la activación como por ejemplo las condiciones de secado y calcinación.

La morfología de la fase sulfurada de Mo soportada para los diferentes catalizadores empleados puede ser observada en la Figura 8.

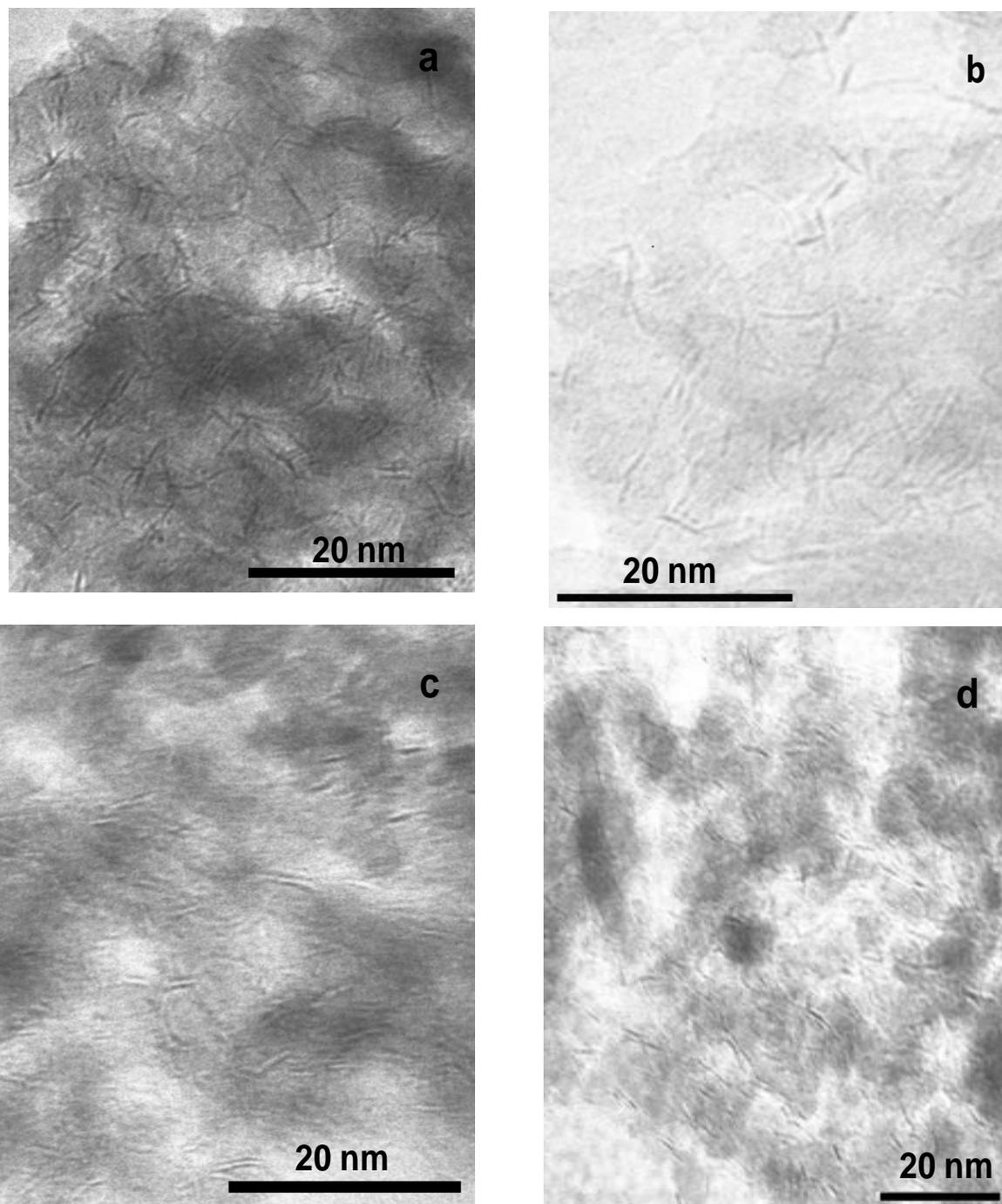


Figura 8. Micrografías HRTEM de catalizadores sulfurados, a) CoMoP/Al S, b) CoMoP/Al 350, c) CoMoP/Al 400, d) CoAHM/Al 400.

Todos los catalizadores presentan cristalitas típicos de MoS_2 con diferente longitud y apilamiento con una distancia interplanar de 6.1 \AA [22, 23]. En general todos los



catalizadores presentan buena dispersión con cristalitas de MoS_2 de una y dos capas y tamaños en su mayoría en el rango de 20-50 Å.

Para estimar la dispersión relativa de los cristalitas observables de MoS_2 más de 250 cristales por muestra fueron medidos para obtener una distribución de longitud y apilamiento (ver apéndice C). Los resultados de este ejercicio se presentan en la Fig. 9.

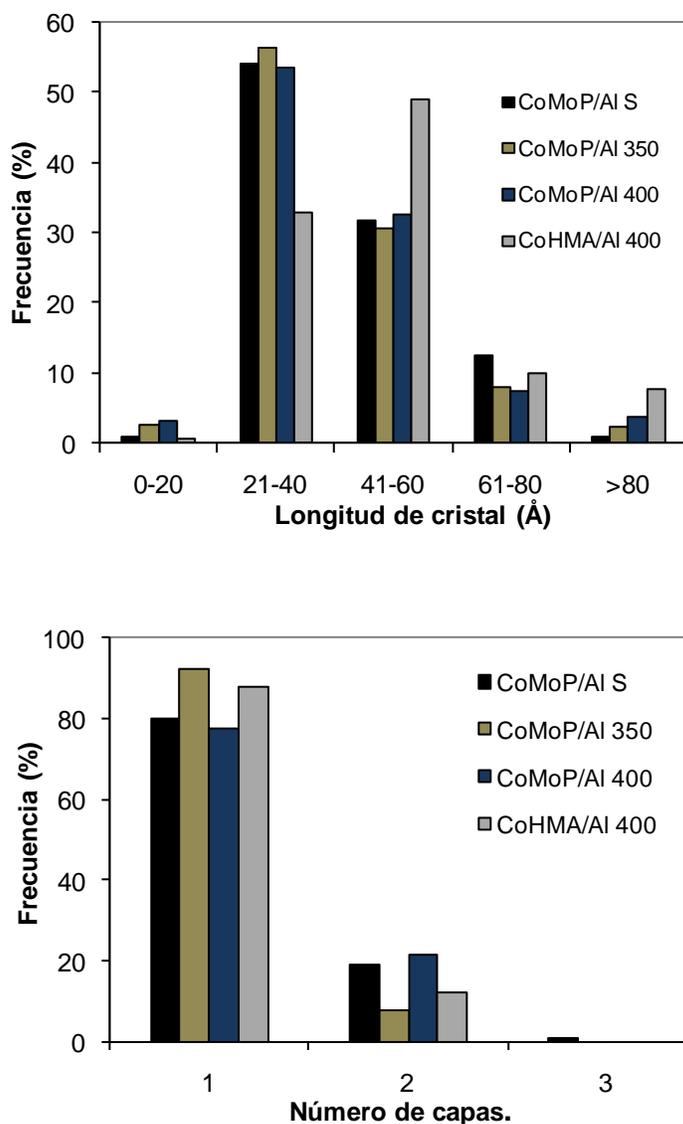


Figura 9. Distribución de a) longitud de de cristalitas y b) numero de capas de los cristalitas MoS_2 .



Los catalizadores calcinados y seco preparados con $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ muestran una población máxima de cristalitos de MoS_2 con una capa y una longitud entre 21 and 40 Å. El catalizador preparado con HMA presenta valores similares para el apilamiento pero longitud mayor comparado con los catalizadores preparados con la sal del heteropoliácido.

La distribución de longitud y grado de apilamiento para los diferentes catalizadores son presentados en la Fig. 9; los valores promedios de longitud y apilamiento de los cristalitos de MoS_2 y la fracción de átomos de Mo en borde (DMo_b) y esquina (DMo_e) se dan en la Tabla 3. La estimación de los últimos valores se realizó mediante modelos geométricos reportados en [22-25] (Ver Apéndice D).

Tabla 3. Longitud promedio (L), número de capas (N) and fracción de Mo para los cristalitos MoS_2

Catalizador	L[Å]	N	DMo_b	DMo_e	DMo_T
CoMoP/Al S	40	1.21	0.21	0.04	0.25
CoMoP/Al350	40	1.07	0.21	0.04	0.25
CoMoP/Al400	40	1.22	0.2	0.04	0.24
CoHMA/Al400	47	1.12	0.18	0.03	0.21

DMo_b = Mo de borde/Átomos de Mo Totales; DMo_e = Mo de esquina/ Átomos de Mo Totales; DMo_T = Mo de esquina +Mo de borde/ Átomos de Mo Totales.

Los resultados de la Tabla 3 indican que existe pequeña diferencia dentro de los catalizadores preparados con $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, los cuales presentan mejor dispersión que el catalizador preparado convencionalmente utilizando HMA. Es decir que los catalizadores preparados con la sal de Co muestran cristalitos de MoS_2 más pequeños (Fig.9), por lo tanto de acuerdo al modelo geométrico mencionado arriba tienen una **mayor dispersión** es decir una fracción mayor de molibdeno de esquina (DMo_e) y molibdeno de borde (DMo_b). Este resultado puede entenderse si se considera que el uso de la sal de Keggin lleva a una mayor promoción de los cristalitos de MoS_2 por el Co. Al colocarse el Co en los bordes de



los cristallitos de MoS₂ impide que estos continúen creciendo, lo que resulta en longitudes menores de cristales.

4.3.2 Evaluación Catalítica.

HDS de 4,6 DMDBT.

La reacción se lleva a cabo en un reactor por lotes (300 mL) marca Parr de acero inoxidable tipo 316 a las siguientes condiciones; Temperatura de 320°C y presión de operación de 1200 psi durante 6 horas.

4.3.2.1 Esquema de Reacción.

Existen diferentes rutas por las cuales se puede llevar a cabo la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT como son la Hidrogenación (HYD), la Desulfuración Directa (DDS) y la Isomerización (ISO). Para establecer un probable esquema de reacción con los catalizadores CoMoP/Al utilizados en la presente investigación es necesario identificar todos los productos de la reacción. Para ello se procedió a graficar el rendimiento de los principales productos en función de la conversión de 4,6-DMDBT (Fig.10), el rendimiento se define como:

Rendimiento = Concentración de producto i/ Concentración inicial de 4,6-DMDBT

$$\text{Rendimiento} = C_i / C_{4,6\text{-DMDBT}}^0$$

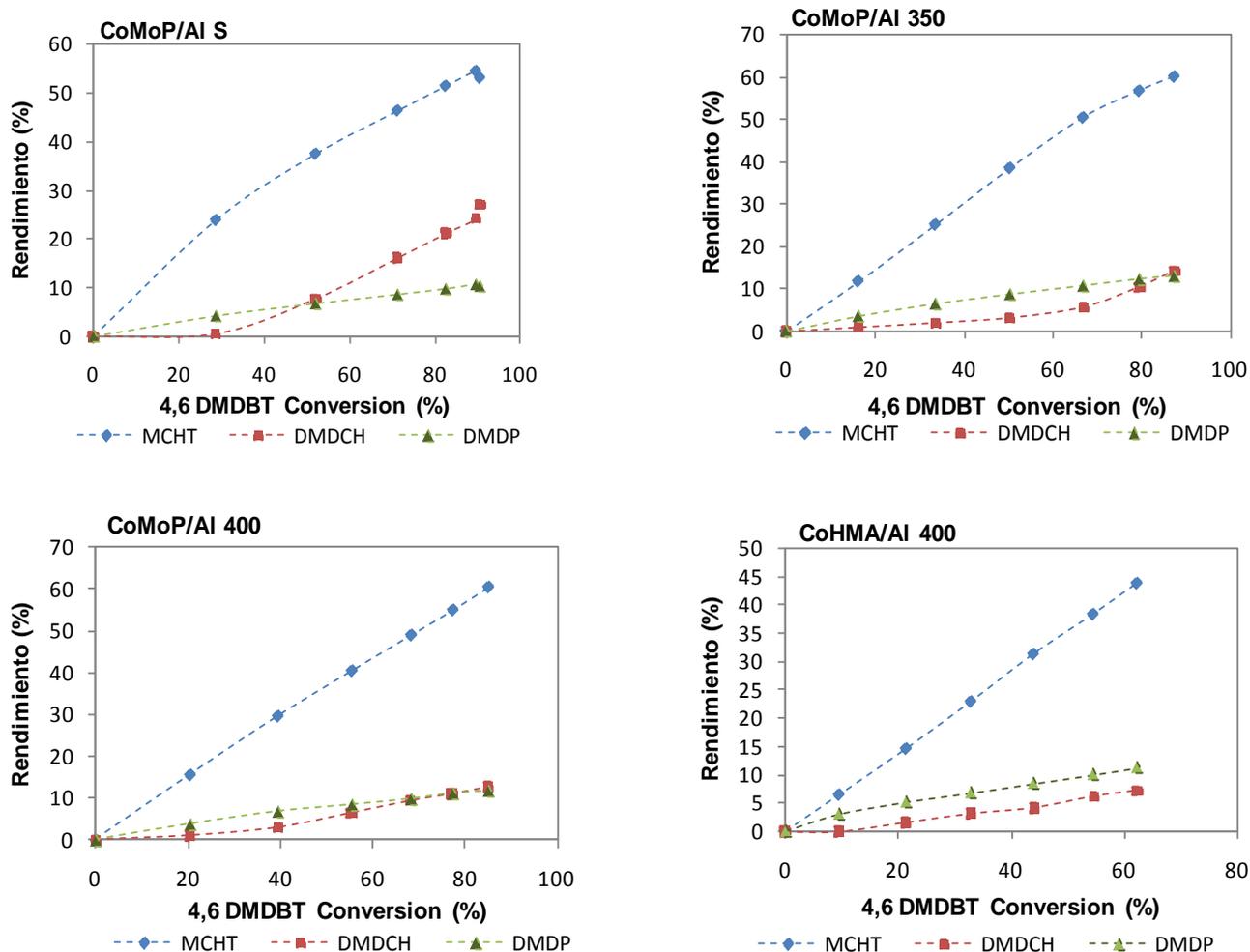


Figura 10. Rendimiento de productos en la HDS de 4,6DMDBT.

Los productos primarios son el metilciclohexil tolueno (MCHT) y el dimetildifenilo (DMDP), ambos empiezan a producirse desde tiempo cero, indicando que son reacciones competitivas-paralelas. Un tercer producto, dimetildiciclohexilo (DMDCH), se considera un producto secundario ya que empieza a aparecer después en un tiempo de reacción posterior a la aparición de los dos productos primarios.

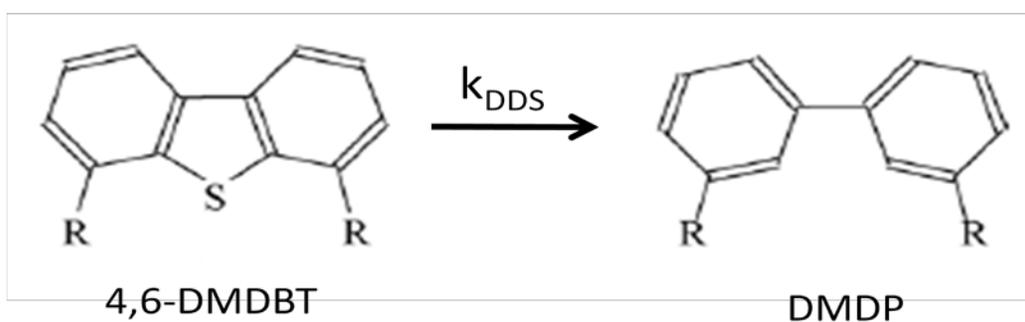
Por lo tanto, de los productos primarios se establece que la HDS del 4,6-DMDBT se lleva a cabo mediante dos rutas de reacción que son:

1.- Desulfuración Directa (DDS): Mediante esta ruta se obtiene el Dimetildifenilo (DMDP).

2.- Hidrogenación (HYD): Por esta ruta se genera el Metilciclohexil Tolueno (MCHT) y el Dimetildiciclohexilo (DMDCH).

4.3.2.2 Análisis de la ruta de Desulfuración Directa (DDS).

En la Figura 10 se muestra que el Dimetildifenilo presenta un continuo aumento en su concentración, lo que sugiere que no participa en una reacción en serie, el esquema de reacción se muestra a continuación:



4.3.2.3 Análisis de la ruta de Hidrogenación (HYD).

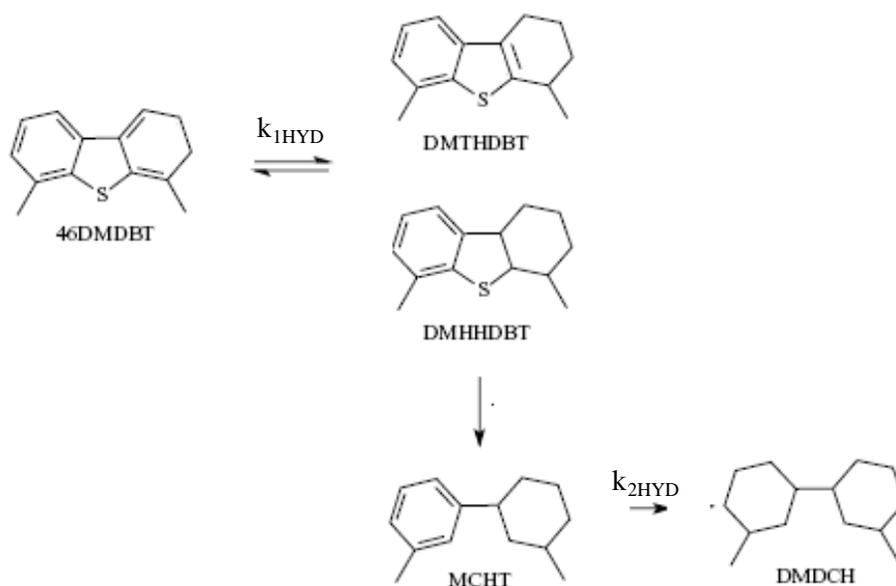
En cuanto al análisis para la ruta de hidrogenación del 4,6-DMDBT, se debe mencionar que los productos tetra y hexahidro 4,6 DMDBT (DMTHDBT, DMHHDBT) son productos intermediarios altamente reactivos y por lo tanto no se detectan. A partir de estos productos se forma el metilciclohexil tolueno (MCHT), éste presenta una curva de rendimiento similar a la de DMDP, lo que sugiere que es un producto primario. Aunque las curvas de rendimiento para el MCHT de la Figura 10 crecen rápidamente desde el inicio de la reacción en todos los catalizadores, en el caso de CoMoP/Al S presenta un máximo en la curva a conversiones altas (~ 90%), y para el CoMoP/Al 350 existe un cambio pronunciado en la pendiente de la curva de rendimiento a conversiones altas (~65%), tal



comportamiento sugiere que el metilciclohehil tolueno MCHT participa en una reacción en serie para formar un producto secundario.

Por otra parte el producto Dimetildiciclohexilo (DMDCH) se considera un producto secundario ya que aparece después de un tiempo de reacción acumulándose continuamente. Por lo tanto el DMDCH aparece debido a la hidrogenación consecutiva del MCHT.

En base al análisis anterior se establece el siguiente esquema de reacción:



A continuación se presenta la conversión total de 4,6-DMDBT en función del tiempo de reacción, así como la distribución de los principales productos obtenidos tanto de la ruta de desulfuración directa (DDS), como la ruta de hidrogenación (HYD).

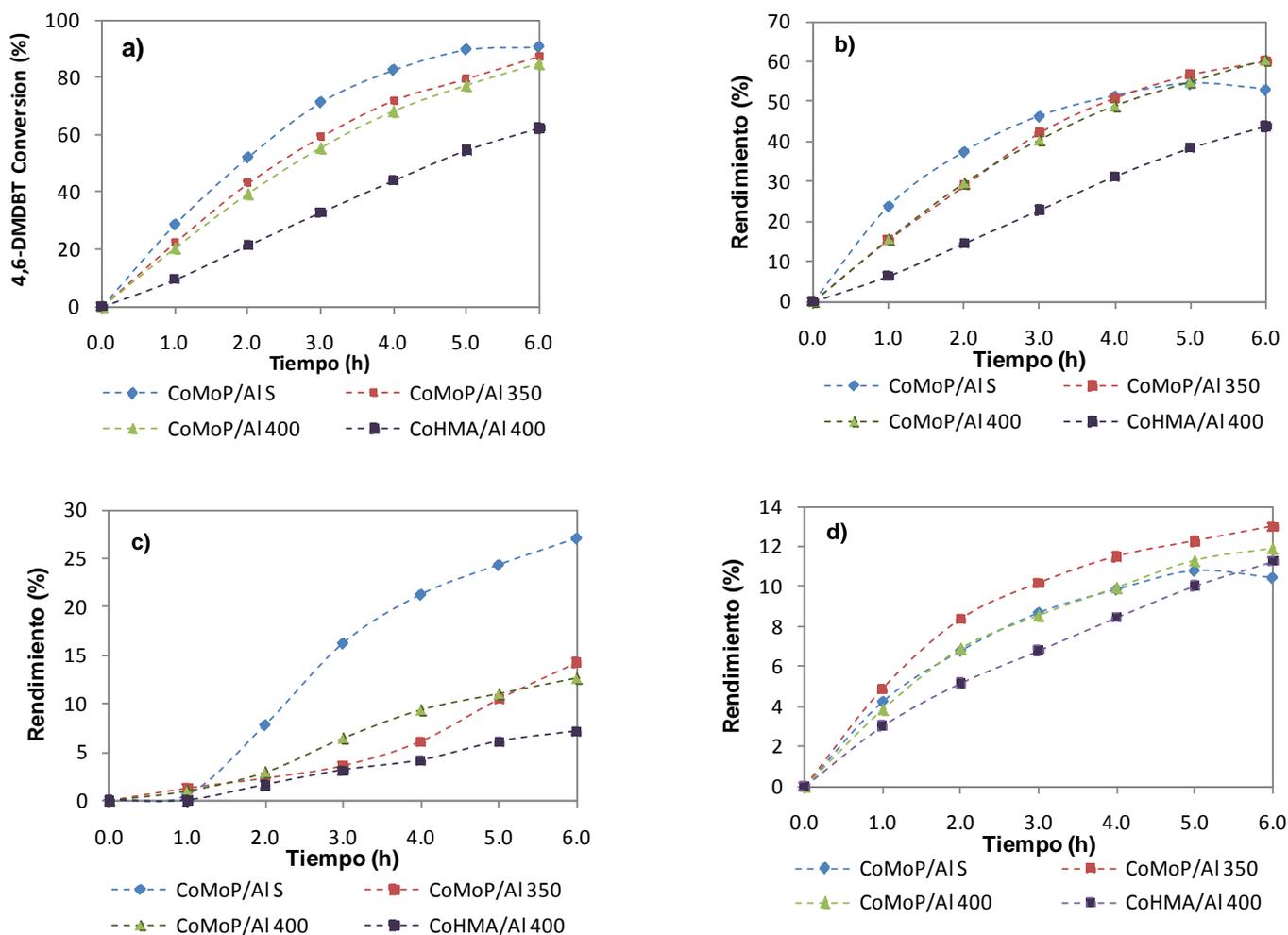


Figura 11. Conversión y distribución de productos en función del tiempo; a) Conversión del 4,6-DMDBT, b) Rendimiento del metilciclohexil tolueno, c) Rendimiento del dimetildiciclohexilo, d) Rendimiento del dimetildifenilo.

Como se puede observar en la Figura 11 todos los catalizadores preparados con $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ son más activos que el preparado convencionalmente CoHMA/Al 400, lo cual concuerda con los resultados presentados por microscopía electrónica (HRTEM) ya que el catalizador preparado con precursores convencionales presenta menor dispersión.

Respecto a la temperatura de calcinación, para los catalizadores preparados con $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ la actividad sigue el siguiente orden: CoMoP/Al S > CoMoP/Al 350 > CoMoP/Al 400. Todos los catalizadores CoMoP/Al son más activos que CoHMA/Al 400; de hecho, la constante de velocidad de reacción (Tabla 2) del catalizador sin calcinar CoMoP/Al S, el cual presenta la actividad más alta, es alrededor de 2.6 veces mayor que la



que presenta CoHMA/Al 400, preparado a partir de precursores convencionales de Co y Mo.

Tabla 4. Conversión de 4,6-DMDBT al término de 6 horas de reacción, y valores de constantes de velocidad de reacción considerando reacción de pseudo-primer orden. Reactor bath operando a: t = 6 h, T = 320°C y 1200 psi.

Catalyst	% Conv.	k_{HDS} (h^{-1})	$k_{HDS} \times 10^{24}$ (1/s-at Mo)
CoMoP/Al S	91	0.43	1.39
CoMoP/Al 350	87	0.34	1.06
CoMoP/Al 400	85	0.31	1.04
CoAHM/Al 400	62	0.17	0.52

En cuanto la distribución de productos, todos los catalizadores favorecen la formación de productos provenientes de la ruta de hidrogenación, metilciclohexil tolueno (MCHT) y dimetildiciclohexilo (DMDCH), con mayor rendimiento para el MCHT. Además, podemos observar que el catalizador CoMoP/Al S a diferencia del resto a la quinta hora de reacción presenta un máximo en la producción del MCHT, indicando que la ruta de hidrogenación se ve más favorecida para el resto de los catalizadores, que aún en la hora sexta no presentan este máximo.

4.3.2.4 Selectividad.

Para ayudar a explicar mejor el desempeño de nuestros catalizadores se hace el cálculo de la relación de productos provenientes de la ruta de hidrogenación (HYD) y la ruta de desulfuración directa (DDS) para una misma conversión (40%) de 4,6-DMDBT. De esta manera se establece la selectividad θ como:

$$\theta_{40\%} = \frac{HYD}{DDS} = \frac{MCHT + DMDCH}{DMDP}$$



Tabla 5. Concentración de productos para las rutas de hidrogenación y desulfuración directa (DDS) al 40% de conversión de 4,6-DMDBT, y la relación de $\theta = \text{HYD}/\text{DDS}$.

Catalysts	HYD _{40%} (mol/l)x10 ³	DDS _{40%} (mol/l)x10 ³	θ
CoMoP/Al S	8.1	1.3	6.2
CoMoP/Al 350	7.6	1.8	4.2
CoMoP/Al 400	7.7	1.7	4.5
CoHMA/Al 400	7.5	1.9	3.9

$$\theta = \text{HYD}/\text{DDS} = (\text{MCHT} + \text{DMDCH})/\text{DMDP}$$

Los resultados de la Tabla 5 indican que la hidrogenación es la ruta principal de la transformación del 4,6-DMDBT y que la selectividad de la reacción, dada por la relación $\theta = \text{HYD}/\text{DDS} = (\text{MCHT} + \text{DMDCH})/\text{DMDP}$, cambia de 6.2 para el catalizador sin calcinar a alrededor de 4.0 cuando los catalizadores son calcinados. Por lo tanto la calcinación parece disminuir la ruta de hidrogenación y sorprendentemente mejora ligeramente la ruta de desulfuración directa. Esto no parece estar relacionado con la morfología de los cristales de MoS₂ mostrada en el estudio por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) presentada anteriormente, dado que la longitud y el apilamiento promedio no muestra una tendencia clara con la calcinación. Aunque la disminución de hidrogenación con la temperatura de calcinación puede ser explicada **por la formación de estructuras CoMoS tipo I**, las cuales no son bien sulfuradas y en consecuencia existe una fuerte interacción del Mo con el soporte, generando una polarización del enlace Mo-S, de tal manera que es más difícil producir las vacantes de S en la fase activa, disminuyendo el número de sitios activos.

Para tener una perspectiva más clara de lo anterior se procedió a evaluar las constantes de rapidez de reacción para cada ruta.



4.3.2.5 Constantes de rapidez de reacción.

Tomando en consideración todos los compuestos identificados en nuestras rutas de reacción se procedió hacer el cálculo de las constantes de velocidad de reacción de cada ruta presentadas a continuación (ver apéndice F).

Tabla 6. Valores de las constantes de rapidez de reacción para la ruta de hidrogenación (HYD) y desulfuración directa (DDS), k_{HYD} y k_{DDS} respectivamente.

Catalizador.	k_{HYD} (h^{-1})	k_{DDS} (h^{-1})	k_{HYD}/k_{DDS}
CoMoP/Al S	0.48	0.049	9.8
CoMoP/Al 350	0.28	0.048	5.8
CoMoP/Al 400	0.28	0.042	6.9
CoHMA/Al 400	0.16	0.029	5.5

En todos los catalizadores se favorece más la ruta de hidrogenación (HYD) frente a la desulfuración directa (DDS). Las constantes de velocidad de reacción correspondiente a la ruta DDS (k_{DDS}) en los catalizadores CoMoP/Al se mantienen muy similares. Aunque la selectividad θ al 40% de conversión de 4,6-DMDBT mostrada anteriormente, indicaba que los catalizadores calcinados mejoran la ruta DDS por la concentración de productos proveniente por esta ruta (DMDP), **en realidad no es así**, de hecho la constante de velocidad de reacción es mayor en el caso del catalizador sin calcinar, finalmente podemos decir que en los catalizadores de la serie CoMoP/Al la ruta DDS es igualmente favorecida en todos ellos y que la ruta HYD es notablemente más favorecida en el caso del catalizador seco con respecto a los calcinados. En cuanto al catalizador CoHMA/Al ambas rutas se ven menos favorecidas con respecto a los catalizadores preparados con $Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$.

Una forma de tratar de explicar la diferencia entre las constantes de velocidad de reacción k_{HYD} y k_{DDS} entre los catalizadores, es tratar de relacionarlo con la morfología de los



cristales de MoS_2 . Si tomamos en cuenta el modelo de Daage y Chianelli [26] en donde dicho modelo (rim and edge) propone que todos los sitios de borde son activos. De esos sitios, los que se localizan en el filo superior e inferior del cristal (rim) son activos en HDS y que los sitios en las orillas (edge) son sitios de HYD. Entonces si vemos los resultados realizados por microscopía de transmisión electrónica (HRTEM), en la tabla 3 vemos que el apilamiento promedio de los catalizadores se encuentran en el rango de 1.07-1.22 capas, como vemos la diferencia es pequeña, lo cual no nos permite relacionar el apilamiento con el favorecimiento de la ruta de hidrogenación en el catalizador seco con respecto a los calcinados. Por otra parte la diferencia en la constante de rapidez k_{DDS} entre los catalizadores CoMoP/Al con el preparado convencionalmente CoHMA/Al, lo podemos relacionar con pérdida de dispersión y en consecuencia una disminución de átomos de Mo de borde (DMo_b) y de esquina (DMo_e), los primeros pueden relacionarse con los sitios para la HYD y los últimos pueden relacionarse con sitios para la HDS, según el modelo [26], por lo tanto podemos decir que la pérdida de dispersión del catalizador CoHMA/Al 400, contribuye a una disminución en las constantes de rapidez k_{HYD} y k_{DDS} .

Sin embargo los resultados obtenidos por HRTEM, no nos permiten explicar la diferencia que existe en la constante de rapidez k_{HYD} con los catalizadores preparados con la sal Keggin (CoMoP/Al).

Por lo tanto, la disminución en la ruta de hidrogenación con la temperatura de calcinación se puede deber a la formación de estructuras CoMoS tipo I, las cuales no están bien sulfuradas y en consecuencia existe una interacción importante del Mo con el soporte, generando una polarización del enlace Mo-S, de tal manera que es más difícil producir las vacantes de S en la fase activa, disminuyendo el número de sitios activos, para ello se realizará un estudio de Sulfuración a Temperatura Programada (TPS) con objeto de ver si la calcinación favorece o no a la sulfuración del catalizador.

Por otra parte la disminución en actividad observada para los catalizadores CoMoP/Al con la temperatura de calcinación puede deberse a la formación de partículas grandes de MoO_3 , que a su vez da lugar a una menor dispersión. Los resultados de DRX indican que para el

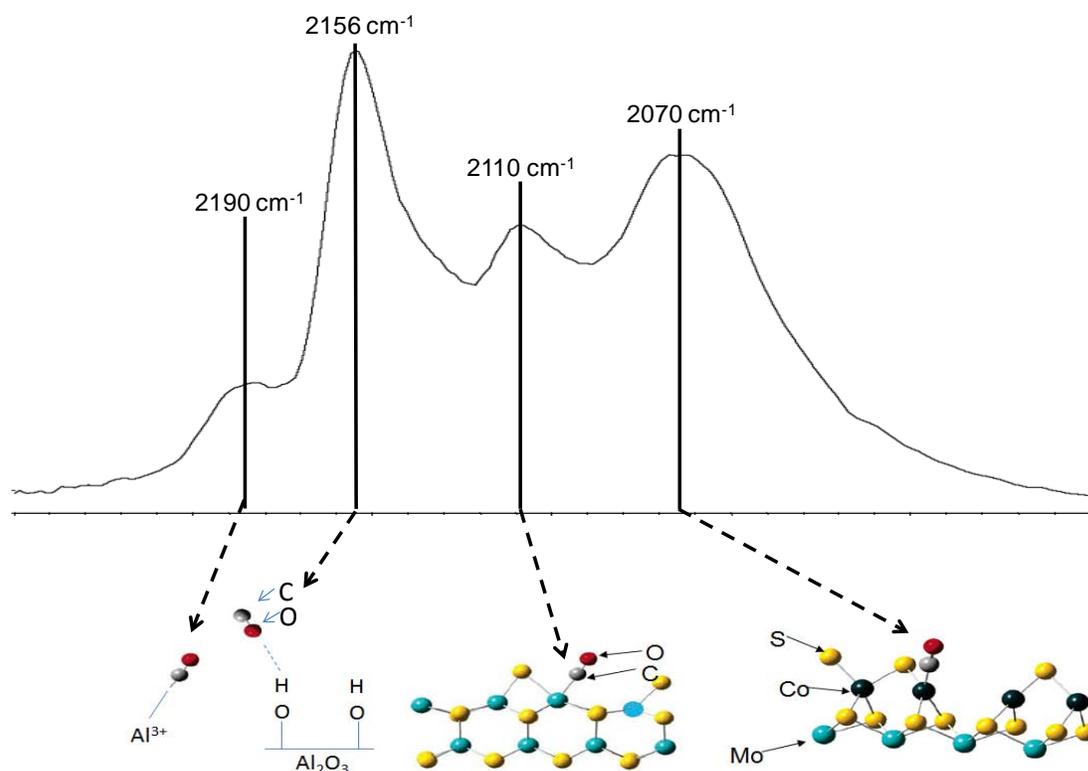


catalizador CoMoP/Al 400 algunos cristales de MoO_3 están presentes. Los resultados del análisis Raman también soportan la formación de MoO_3 en CoMoP/Al 400. El espectro Raman del catalizador CoMoP/Al 400 presenta dos bandas no bien definidas una en $\approx 952 \text{ cm}^{-1}$, la cual puede ser asignada a la presencia de polimolibdatos [23], y la otra banda en $\approx 827 \text{ cm}^{-1}$ asociada a la formación de cristales de MoO_3 .

Sin embargo, los resultados de HRTEM de los catalizadores sulfurados indican que todos los catalizadores preparados con $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ presentan aparentemente casi la misma dispersión de los cristalitas de MoS_2 . Por lo tanto debe de encontrarse una causa que origina la caída de actividad. Es posible que la causa de la disminución de actividad observada con la temperatura de calcinación pueda deberse a la baja promoción de Mo por Co, dado que al aumentar la temperatura de calcinación ocurre la descomposición de la estructura Keggin de la sal, causando mayor cantidad de Mo segregado y óxidos de cobalto, los cuales no son eficientemente transformados en la fase activa promovida CoMoS durante la sulfuración. Esta posibilidad será analizada a continuación por adsorción de CO seguido por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) sobre los catalizadores sulfurados, ya que el CO puede titular y diferenciar los sitios de Mo promovidos y no promovidos.

4.3.3 Espectroscopia Infrarrojo; Adsorción de CO.

La adsorción de CO es una herramienta muy poderosa en la caracterización de los catalizadores de HDS de Mo en el estado sulfurado promovidos por Co o Ni. Se puede obtener información de los sitios coordinativamente insaturados (CUS) localizados en sitios de Mo promovidos y no promovidos. A continuación se presenta un esquema de la interacción del CO con estos sitios.



Esquema 2. Interacción del CO con los diferentes sitios del catalizador y soporte.

El espectro presenta una banda en 2190 cm^{-1} que corresponde al CO adsorbido sobre los sitios ácidos de Lewis (Al^{+3}), y otra banda en 2156 cm^{-1} , asignada a la interacción del CO con los grupos hidroxilos (sitios de Brønsted) [29, 30]. A menor número de onda, las bandas corresponden a la interacción de CO con la fase sulfurada. La banda en 2110 cm^{-1} es característica de CO adsorbido sobre sitios de Mo no promovidos y la banda en 2070 cm^{-1} ha sido asignada a la interacción de CO con sitios de Mo promovidos CoMoS [27, 28].

Los espectros de CO adsorbido a un 1 Torr al equilibrio en los diferentes catalizadores sulfurados se muestran en la Figura 12.

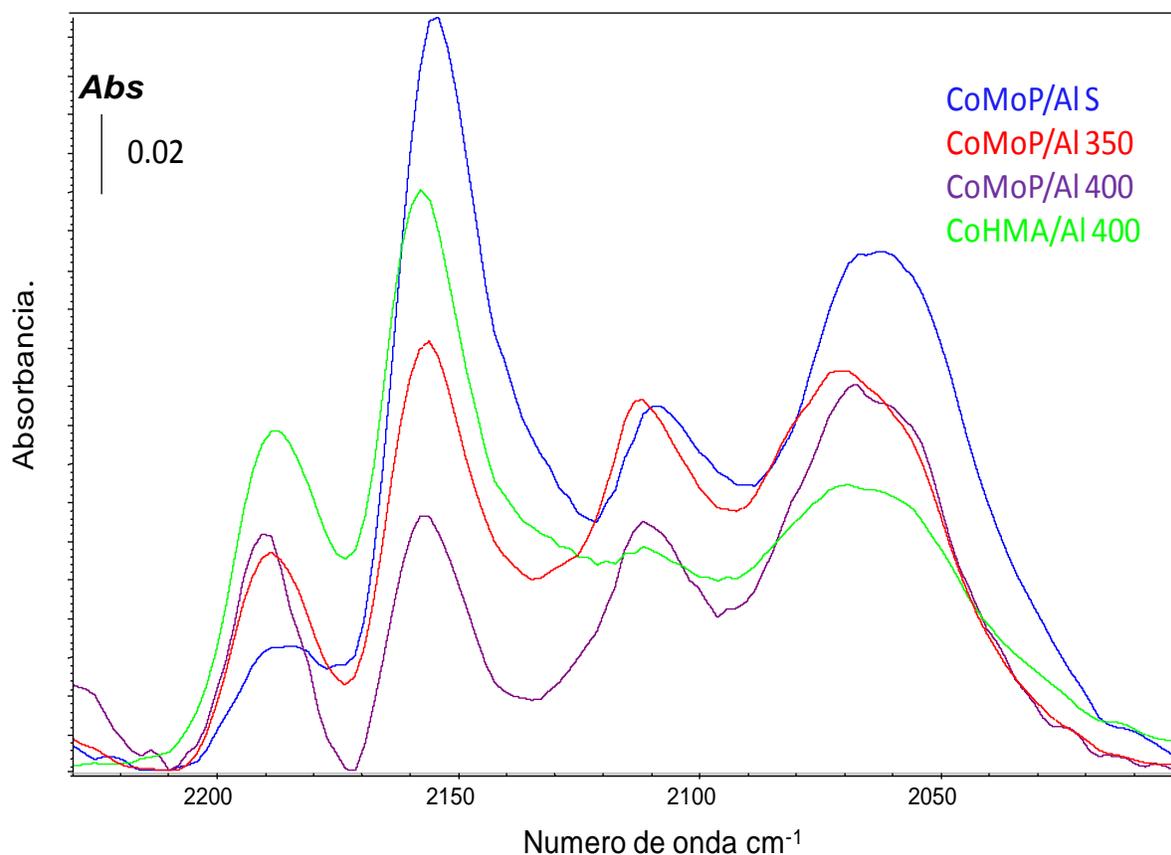


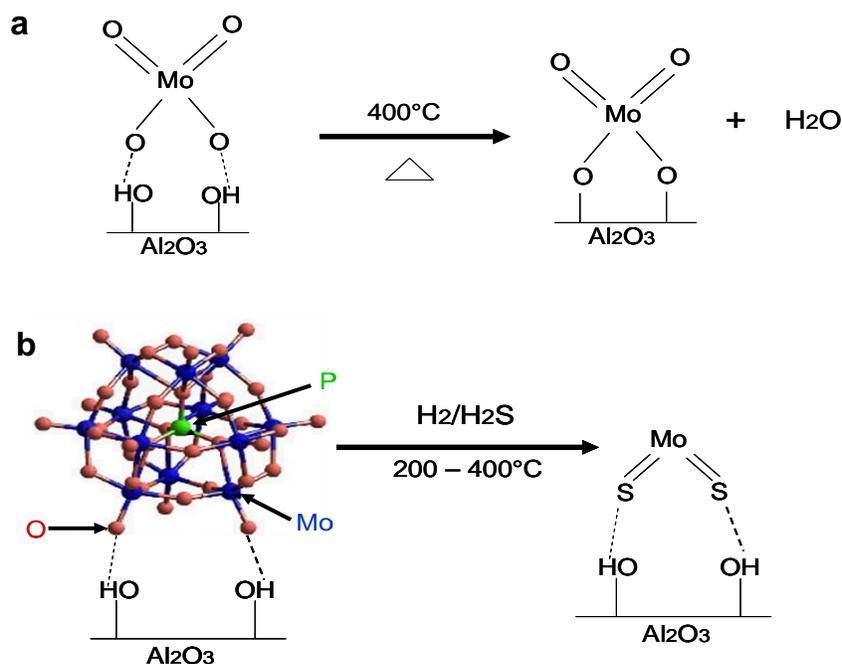
Figura 12. Espectros FT-IR después de adsorción de CO sobre catalizadores sulfurados a 1.0 Torr al equilibrio.

La intensidad de la banda en 2070 cm^{-1} , asociada a los sitios CoMoS, es máxima para el catalizador CoMoP/Al S, y va disminuyendo con la temperatura de calcinación; esta disminución es más pronunciada para el catalizador CoHMA/Al 400.

En cuanto a la intensidad de la banda asociada a los sitios no promovidos ($\sim 2110\text{ cm}^{-1}$), es ligeramente mayor para el catalizador CoMoP/Al 350 que para CoMoP/Al S. Al parecer este incremento relativo de los sitios de Mo no promovidos, se produce a expensas de alguno de los sitios promovidos. La intensidad de esta banda para los catalizadores CoMoP/Al 400 y CoHMA/Al 400, ambos calcinados a 400°C , es aún más baja, posiblemente se deba a la baja sulfuración de la fase de Mo (CoMoS I) resultado de la interacción con el soporte inducido por la alta temperatura de calcinación. Estos resultados sugieren que la calcinación a alta temperatura da lugar a un número bajo de sitios promovidos y no promovidos y por lo tanto es perjudicial para la actividad catalítica.



En la región de adsorción de CO sobre el soporte, el catalizador CoMoP/Al S muestra una baja intensidad en la banda asociada a sitios de Lewis Al^{3+} , y una alta intensidad de la banda correspondiente a la interacción del CO con grupos OH. Esto significa que las fases de sulfuro de Mo soportado no están interactuando con los grupos hidroxilos del soporte, posiblemente sea porque este catalizador no fue calcinado y por lo tanto la formación de puentes de **Mo-O-Al**, que normalmente involucran a los grupos hidroxilos y son formados durante la etapa de calcinación, no tuvo lugar en el caso del catalizador sin calcinar. Otra posible explicación es que este catalizador está mejor sulfurado debido a la débil interacción de la sal del heteropoliácido y el soporte y por lo tanto, una sulfuración completa del precursor del catalizador conduce a una recuperación de los grupos hidroxilos del soporte (Ver Esquema 3). La alta intensidad de la banda asociada a los OH's no puede ser resultado de la pobre dispersión de la fase de sulfuro de Mo, primero porque la intensidad de las bandas asociadas a Mo (promovido y no promovido), las cuales nos dan una indicación de la dispersión de Mo, es mayor para este catalizador en comparación con el resto. Además, los resultados obtenidos por DRX y HRTEM también nos indican una buena dispersión de Mo en el catalizador CoMoP/Al S.



Esquema 3. a) Reacción del Mo con los grupos hidroxilos (OH) del soporte; b) Reacción de la sal del heteropoliácido.



Por otra parte, el hecho de que se observen pocos sitios de Al^{3+} en el catalizador CoMoP/Al S indica que alguna de las especies de sulfuro de Mo está interactuando o está localizada encima de los sitios Al de Lewis. Es interesante ver que un resultado similar es obtenido para el catalizador no promovidos MoPH/Al S, el cual en estado seco presenta una banda asociada a los grupos hidroxilos más intensa que la banda en 2110 cm^{-1} correspondiente a los sitios de Mo (Ver figura 13).

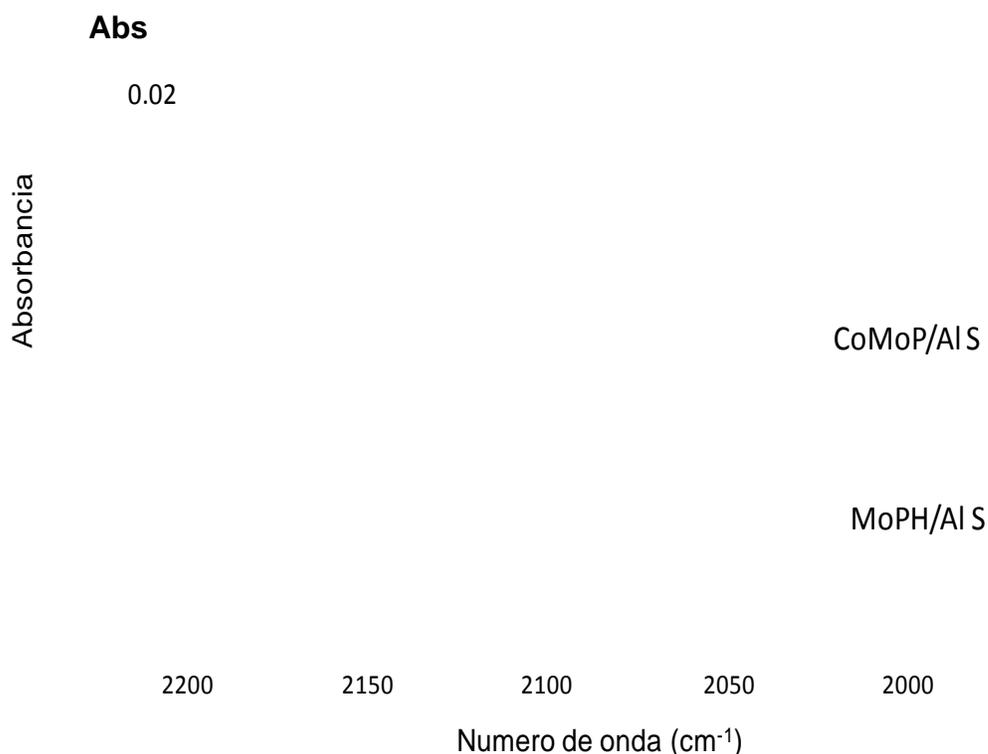


Figura 13. Espectros FT-IR después de adsorción de CO FT-IR de los catalizadores sulfurados sin calcinar.

La relación de promoción, estimada como el área bajo la curva de la banda asociada a los sitios promovidos (2070 cm^{-1}) sobre los no promovidos (2110 cm^{-1}), cambia de 2.2 para el catalizador CoMoP/Al S a 1.4 para CoHMA/Al 400, **indicando que el uso de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ nos permite obtener mayor grado de promoción.**



Para comparar los catalizadores de una forma más cuantitativa, es necesario estimar la actividad intrínseca de cada sitio de Mo (promovido y no promovido). La actividad total desplegada por un catalizador sería la suma de las contribuciones de la cantidad de cada tipo de sitios multiplicado por su actividad intrínseca; esto se puede expresar matemáticamente de la siguiente manera:

$$a_T = N_{Mo}(a_{Mo}) + N_{CoMoS}(a_{CoMoS}) \quad (1)$$

Donde:

a_T = Actividad Total del catalizador.

N_{Mo} = Número de sitios de Mo no promovidos.

a_{Mo} = Actividad intrínseca del sitio de Mo no promovido.

N_{CoMoS} = Número de sitios de Mo promovidos.

a_{CoMoS} = Actividad intrínseca de sitios CoMoS.

El número de cada tipo de sitios fueron estimados de sus correspondientes bandas IR y de los coeficientes de extinción calculados a partir de las muestras empleadas y el equipo utilizado en el presente trabajo, obteniendo los siguientes resultados; para los sitios de Mo no promovidos $\epsilon_{Mo} = 15 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ y sitios promovidos $\epsilon_{CoMoS} = 27 \pm 4 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ (Ver Apéndices G-I). La actividad total se obtiene de la prueba de experimental. La actividad intrínseca de los sitios no promovidos puede ser calculada usando la actividad total obtenida con los catalizadores MoPH/Al S y MoPH/Al 400, y utilizar solo el primer termino del lado derecho de la ecuación (1). Los resultados obtenidos en Tabla 7 muestran que la actividad intrínseca del sitio de Mo no promovido en el catalizador calcinado a 400°C (MoPH/Al 400) es ligeramente menor que la de su contraparte no calcinado (MoPH/Al S). Esto podría deberse al hecho de que del Mo en el catalizador calcinado esta interactuando con el soporte a través de puentes Mo-O-Al, **bajando la actividad de los sitios sulfurados.**



Para cuantificar el número de vacantes de MoS y de CoMoS se hicieron deconvoluciones de los espectros obtenidos con los diferentes catalizadores (ver apéndice J), empleando el software Peak FitV4.

Tabla 7.
Cuantificación y actividad intrínseca de sitios promovidos (CoMoS) y no promovidos (MoS₂) obtenidos de la adsorción de CO.

Catalizador	Sitios de Mo 2110 cm ⁻¹ (mol/g _{cat})x 10 ⁵	Sitios CoMoS 2070 cm ⁻¹ (mol/g _{cat}) x 10 ⁵	a _{sitio} MoS ₂ (s ⁻¹)x10 ³	a _{sitio} CoMoS (s ⁻¹)x10 ²	Sitios Totales (mol/g _{cat}) x 10 ⁵
MoPH/Al S	5.5		5.5		5.5
MoPH/Al 400	3.2		4.8		3.2
CoMoP/Al S	2.6	3.6		1.3	6.2
CoMoP/Al350	3.0	2.7		1.2	5.7
CoMoP/Al400	1.7	2.0		1.9	3.7
CoHMA/Al400	1.8	1.6		0.9	3.4

Para la estimación de las actividades intrínsecas de los sitios promovidos un conjunto de dos ecuaciones debe resolverse. Los valores calculados de las actividades intrínsecas de los sitios CoMoS en la Tabla 7 se obtuvieron con las actividades intrínsecas de los sitios no promovidos estimados anteriormente. **Es importante señalar que para el cálculo de la actividad intrínseca de los sitios promovidos CoMoS en el catalizador en estado seco se usó la actividad intrínseca de los sitio no promovidos MoS₂ del catalizador sin calcinar MoPH/Al S y en estado calcinado se utilizó la actividad intrínseca de los sitios no promovidos MoS₂ del catalizador calcinado MoPH/Al 400, esta consideración se hace para los próximos cálculos.**

Una diferencia importante se observa entre la actividad de los sitios CoMoS en los catalizadores preparados con la sal Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ y el catalizador preparado con precursores convencionales. Sin embargo, una gráfica de la concentración de sitios promovidos con la actividad de los catalizadores expresados como la constante de rapidez



de pseudo primer orden (Fig. 14), muestra una correlación lineal para los catalizadores preparados con $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, pero el preparado convencionalmente se sale de la tendencia general.

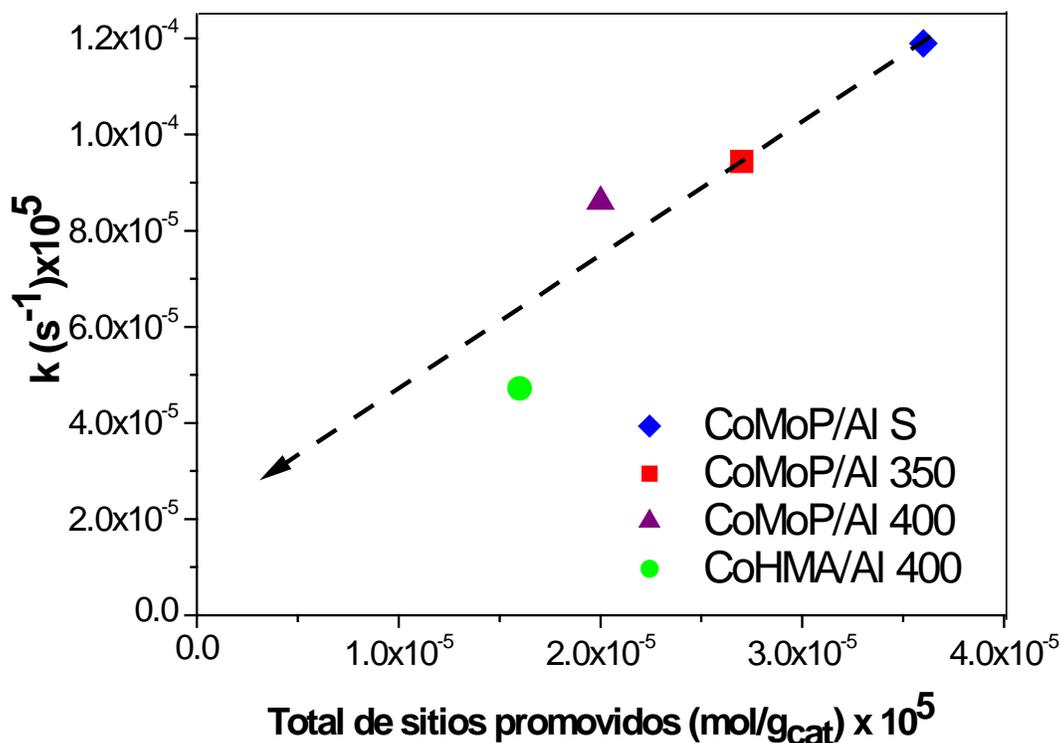


Figura14. Variación de la constante de velocidad vs el número total de sitios promovidos CoMoS.

Además si vemos en la Tabla 7 la actividad intrínseca por sitio promovido (a_{CoMoS}) en los diferentes catalizadores, se observa que existen diferencias, aunque se trate de los catalizadores preparados a partir de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, lo cual es de llamar la atención, esto aunado con lo mencionado arriba (Fig.14), puede ser explicado por la existencia de **sitios promovidos con diferente actividad**, como se ha sugerido anteriormente [31]. De hecho si observamos más de cerca a la banda en 2070 cm^{-1} vemos que existe la presencia de un hombro en 2055 cm^{-1} , el cual es más definido para los catalizadores calcinados a 400°C .

Estas dos bandas ya han sido reportadas por Travert y Col. [31], combinando espectroscopia infrarroja y cálculos periódicos DFT, Travert estudió la estructura y la

naturaleza de los sitios de adsorción de CO sobre fases CoMoS. De acuerdo a sus resultados, los catalizadores promovidos CoMo/Al₂O₃ se caracterizan por una banda en 2070 cm⁻¹ y un hombro en ~ 2055 cm⁻¹ que son específicos de los sitios promovidos. La banda en 2070 cm⁻¹ fue asignada a la interacción de CO con diferentes estructuras tales como (i) borde de Mo en Co4c; (ii) borde de Mo en Mo5c; (iii) borde de azufre en Co4c. Estos tres sitios son nombrados aquí en adelante como sitios CoMoS-A. El hombro en 2055 cm⁻¹, nombrado aquí como sitio CoMoS-B, se relaciona a la interacción del CO con Mo_{4c} en el borde de azufre. A continuación se presenta una figura de estos sitios interaccionando con CO.

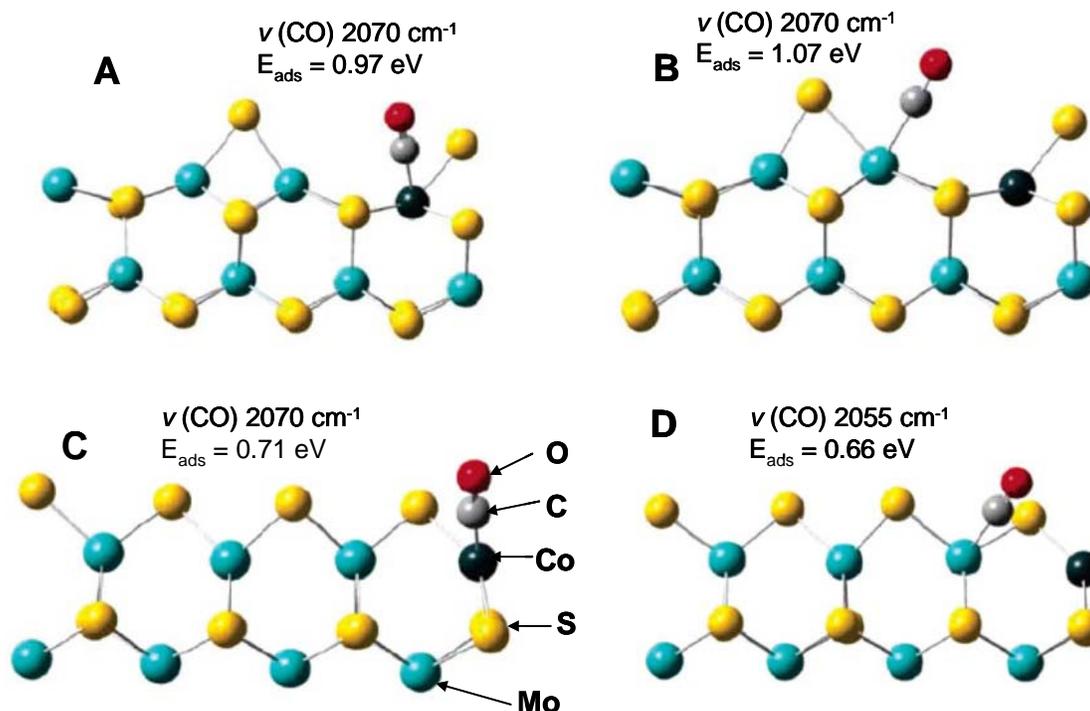


Figura 15. Adsorción de CO sobre los siguientes sitios: (A) Borde de Mo en Co4c; (B) Borde de Mo en Mo5c; (C) Borde de S en Co4c; (D) Borde de S en Mo4c ^[31].

Para estimar la actividad intrínseca de los sitios asociados a las vibraciones 2070 y 2055 cm⁻¹ se deben resolver dos ecuaciones simultáneas con la forma de la ecuación (2), usando datos obtenidos de dos catalizadores diferentes, y la actividad intrínseca de los sitios de Mo no promovido estimado anteriormente.



$$a_T = N_{Mo}(a_{Mo}) + N_{CoMoS-A}(a_{CoMoS-A}) + N_{CoMoS-B}(a_{CoMoS-B}) \quad (2)$$

Donde:

a_T = Actividad Total del catalizador.

N_{Mo} = Número de sitios de Mo no promovidos.

a_{Mo} = Actividad intrínseca del sitio de Mo no promovido.

$N_{CoMoS-A}$ = Número de sitios promovidos CoMoS-A.

$a_{CoMoS-A}$ = Actividad intrínseca del sitio CoMoS-A.

$N_{CoMoS-B}$ = Número de sitios CoMoS-B.

$a_{CoMoS-B}$ = Actividad intrínseca del sitio CoMoS-B

El número de sitios calculados a partir de una deconvolución usando el software Peak Fit y las actividades intrínsecas para cada tipo de sitio se da en la Tabla 8. Los resultados muestran que **los sitios CoMoS-A y CoMoS-B tienen diferente actividad**, y el sitio CoMoS-B (banda en 2055 cm^{-1}) es alrededor de 18 % más activo que los sitios CoMoS-A (Banda en 2070 cm^{-1}). **También se demuestra que evitar la calcinación para los catalizadores preparados con la sal $\text{C}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ da lugar a un mayor número de sitios promovidos CoMoS-B**, los cuales son los más activos. Más del 50% de estos sitios parecen ser destruidos por la calcinación incluso a la temperatura de 350°C.

Tabla 8.
Cuantificación y actividades intrínsecas de sitios promovidos CoMoS.

Catalizador	Sitios Mo 2110 cm^{-1} (mol/gcat) $\times 10^6$	CoMoS-A 2070 cm^{-1} (mol/gcat) $\times 10^6$	CoMoS-B 2055 cm^{-1} (mol/gcat) $\times 10^6$	Actividad total HDS (a_T) (mol/s-g) $\times 10^7$ de la prueba 4,6-DMDBT	Actividad total HDS (a_T) (mol/s- g) $\times 10^7$ Calculada de la ecuación 2	$a_{CoMoS-A}$ 2070 cm^{-1} (s^{-1}) $\times 10^2$	$a_{CoMoS-B}$ 2055 cm^{-1} (s^{-1}) $\times 10^2$
CoMoP/Al S	28	19	20.1	6.2	6.2	1.1	1.3
CoMoP/Al350	31	21	7.8	4.7	4.7	1.1	1.3
CoMoP/Al 400	17	13	9.4	4.6	3.4	1.1	1.3
CoHMA/Al 400	18	11	9.0	2.2	3.1	1.1	1.3

Nota: El coeficiente molar de extinción de la banda en 2055 cm^{-1} se consideró igual al de la banda en 2070 cm^{-1} .



4.3.4 Sulfuración a Temperatura Programada (TPS).

Para analizar si el uso de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ayuda al proceso de sulfuración de los catalizadores, se llevaron a cabo experimentos de TPS (por su siglas en inglés) con los catalizadores CoMoP/Al S, CoMoP/Al 400 y CoHMA/Al 400. La Figura 16 muestra que en general existe un consumo inicial de H_2S asociada a la sulfuración parcial o total de especies Mo^{6+} , seguida por una producción de H_2S asociada a la reducción de Mo^{6+} sulfurado a especies de Mo^{4+} sulfurado. El consumo final de H_2S corresponde a la sulfuración completa de M^{4+} . La presencia de más de una zona de producción de H_2S indica la reducción de especies de Mo^{6+} con diferente grado de sulfuración [32].

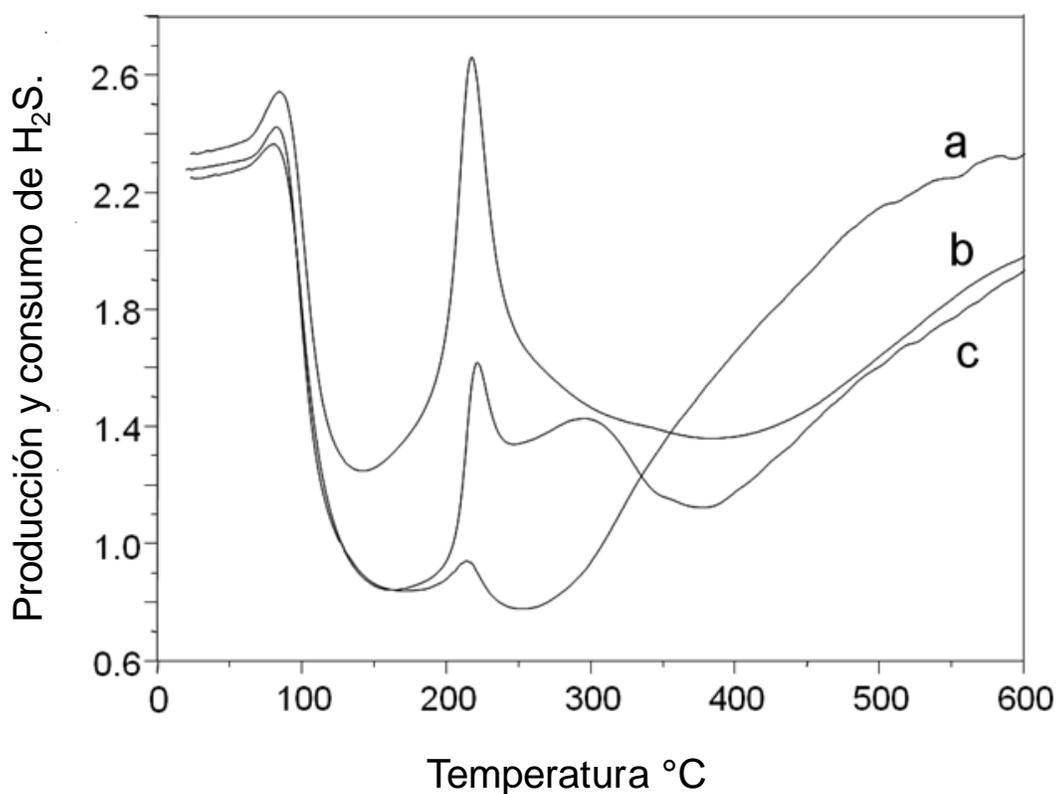


Figura 16. Termogramas TPS de: a) CoMoP/Al S, b) CoMoP/Al 400, and c) CoHMA/Al 400.



En la figura 16 se observa que el catalizador CoMoP/Al S alcanza la sulfuración total y presenta un pequeño pico de producción de H_2S , lo que indica que la sulfuración de especies de Mo^{4+} ocurre más rápido que en caso de los catalizadores CoMoP/Al 400 y CoHMA/Al 400. De hecho estos dos últimos catalizadores no alcanzan la sulfuración total dado que la traza no alcanza la línea base. Esto significa que **la interacción del precursor con el soporte es más fuerte (CoMoS Tipo I) para CoMoP/Al 400 y CoHMA/Al 400 que para CoMoP/Al S** [31,32]. Esta bien podría ser la razón del menor número de sitios de Mo (no promovidos + promovidos) detectados por CO (ver Tabla 7) aproximadamente de

un 67 % menos de sitios coordinativamente insaturados (CUS) para los catalizadores calcinados a $400^\circ C$. La tabla 7 también muestra que la fracción de sitios promovidos es mayor para el catalizador CoMoP/Al S, corroborando que **la mayor promoción se obtiene con el catalizador preparado con $Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ sin calcinar.**

En resumen el catalizador sin calcinar CoMoP/Al S es el que presenta mayor actividad, hecho que está asociado al mayor número de sitios promovidos CoMoS y a que se favorece la formación de sitios promovidos CoMoS–B que son los más activos.

Retomando las constantes de rapidez para cada ruta de reacción k_{HYD} y k_{DDS} (Ver Tabla 6) vemos que el catalizador sin calcinar (CoMoS/Al S) resultó ser el más activo en lo que respecta a la ruta de hidrogenación, en cuanto a la actividad en la desulfuración directa (DDS) no hay una gran diferencia entre los catalizadores preparados con la sal Keggin (CoMoP/Al). En la figura 17 se puede ver si existe alguna correlación entre el número de sitios totales ($MoS_2 + CoMoS$) y el número de sitios totales de Mo promovidos (CoMoS), detectados por adsorción de CO y su análisis por FT-IR y la actividad para cada ruta de reacción (k_{HYD} y k_{DDS}).

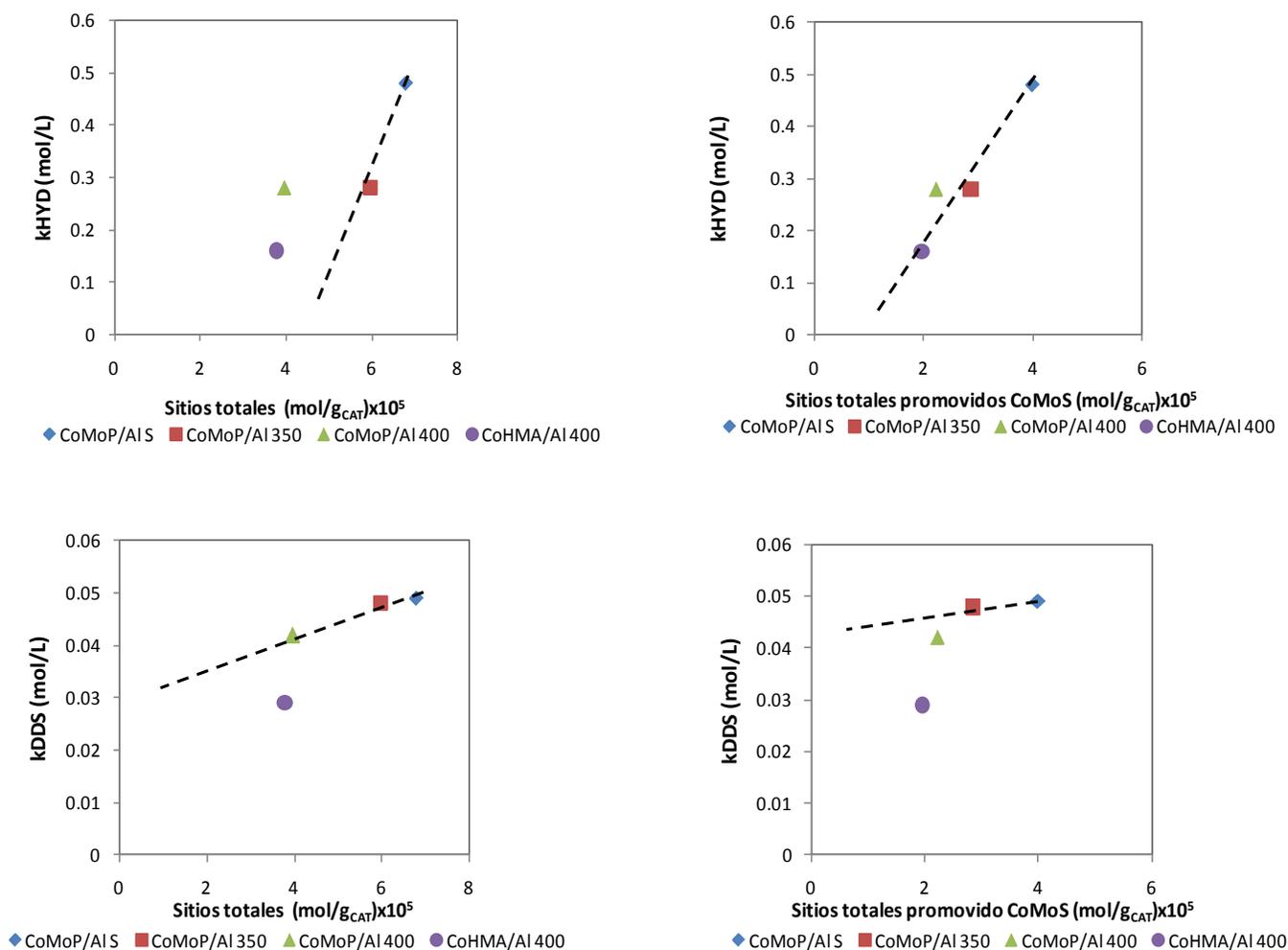


Figura 17. Variación de la actividad de las rutas HYD y DDS con la concentración de sitios totales y sitios promovidos CoMoS.

En la Figura 17 vemos que existe una correlación lineal en la actividad de la ruta de hidrogenación con el número de sitios promovidos CoMoS, lo cual tiene sentido, como se mencionó en el capítulo 2 la ruta HYD involucra la hidrogenación de uno o más de los dobles enlaces en los anillos aromáticos adyacentes al átomo de S consecuentemente la adsorción de la molécula 4,6-DMDBT es a través del anillo aromático de forma plana, y por lo tanto se necesitaría un arreglo de dos o tres vacantes para que se dé la interacción entre los dobles enlaces y la superficie del catalizador. Si el efecto del promotor es de carácter electrónico y este surge de la habilidad del metal de Co a donar electrones a



orbitales HOMO del Mo causando el debilitamiento del enlace Mo-S, provocando así la creación de vacantes de azufre (sitio activo) [34,35], de modo que se favorece un arreglo de multivacantes y **en consecuencia a mayor cantidad de Co presente en los bordes de los cristales MoS₂ aumenta el número de sitios probables que participan en la ruta de hidrogenación.**

Con respecto a la ruta DDS, vemos que para los catalizadores preparados con la sal Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ son sensibles tanto al número total de sitios (MoS₂ + CoMoS) como al número total de sitios promovidos CoMoS, sin embargo el catalizador preparado convencionalmente CoHMA/Al 400 se sale de la tendencia general. Esto puede ser explicado en base a lo que se obtuvo en los resultados TPS, es decir que en caso del catalizador convencional la interacción del precursor con el soporte es más fuerte y por lo tanto la existencia de sitios promovidos con diferente actividad. De tal manera que podemos decir que tanto los sitios no promovidos como los promovidos contribuyen a la actividad de la ruta DDS, así como también a la dispersión de la fase activa (número total de sitios de Mo).

Hasta ahora se ha visto que el aumento en actividad de los catalizadores CoMoP/Al se relaciona con un mayor número de sitios de Mo promovidos (CoMoS), por lo tanto es interesante ver el grado de promoción en cada catalizador, es decir la cantidad de Co presente en los bordes de los cristales de MoS₂.m Para calcular la cantidad de Co que promueve a nuestros catalizadores es necesario conocer la cantidad de Co impregnado por gramo de catalizador (2.44% en peso) y la cantidad de sitios de Mo promovidos por la adsorción de CO en mol/g_{cat} y de esta manera podemos estimar el % de Co presente en los bordes de la fase activa **considerando que cada molécula de CO adsorbido equivale a una molécula de Co presente en la fase activa (Ver apéndice K).**



Tabla 9. Porcentaje de Co presente en los bordes de la fase activa MoS₂.

Catalizador	% Co (g Co Ads/g Co Impregnado)
CoMoP/Al S	9.6
CoMoP/Al 350	6.9
CoMoP/Al 400	5.4
CoHMA/Al 400	4.7

De los datos de la tabla 9 vemos que sólo una pequeña fracción de la cantidad total de Co termina en los bordes de la fase activa MoS₂, lo cual es sorprendente, los datos de la tabla 8 muestran que tenemos una fracción considerable de sitios no promovidos, los cuales son sitios potenciales para llegar a promoverse. **Pero también nos damos cuenta que el uso de la sal Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ como precursor de la fase activa mejora considerablemente el grado de promoción con respecto al catalizador preparado a partir de precursores convencionales.**

Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que el uso de la sal Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ como precursor de catalizadores favorece una alta dispersión de la fase activa MoS₂ y un mayor número de sitios promovidos en comparación con los catalizadores preparados con precursores como HMA, CoNO₃ y H₃PO₄.

4.4 Conclusiones.

1. Se detectan dos diferentes tipos de sitios promovidos CoMoS con diferente actividad intrínseca en HDS en el catalizador sulfurado. De los dos sitios mencionados, CoMoS-A (asociado a una banda CO-IR en 2070 cm⁻¹) y CoMoS-B (asociado a una banda CO-IR en 2055 cm⁻¹), este último tiene una mayor actividad intrínseca.
2. A la temperatura de calcinación de 350°C la estructura de sal Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ se empieza a descomponer a polimolibdatos (Raman), y a 400°C la descomposición de la sal es mayor e incluso se forma la fase MoO₃ (DRX, Raman), dando como resultado una disminución en el número de sitios promovidos y en consecuencia en la actividad.



3. Para el cálculo de las actividades intrínsecas de los sitios de Mo promovidos CoMoS-A y CoMoS-B se utilizan los datos de CoMoP/Al-S y CoMoP/Al 350, porque en estos catalizadores la interacción del Mo con el soporte es baja, la calcinación a 400°C ocasiona una mayor interacción con el soporte y reduce la actividad de los catalizadores y no es representativo de una estructura bien sulfurada.
4. Los catalizadores preparados muestran una promoción incompleta en la fase activa MoS₂, esto indica que todavía es posible mejorar el desempeño de los catalizadores para HDS mediante el incremento del número de sitios promovidos.
5. La adsorción de CO demuestra ser una herramienta importante para la caracterización de la fase sulfurada y por esta técnica es posible mostrar que más de una estructura CoMoS con diferente actividad existe así como la estimación de la cantidad de Co presente en los bordes de la fase activa.

Referencias.

- [1] A. Grivobal, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 106 (1997) 181
- [2] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 207.
- [3] J-M. Tatibouët, C. Montalescot, K. Brückman, J. Haber, M. Che, *J. Catal.* 169 (1997), 22.
- [4] A. Grivobal, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *Appl. Catal. A*, 217 (2001) 173.
- [5] S. Damyanova, J.L.G. Fierro. *Chem. Mater.* 10 (1998) , 871.
- [6] H. Hayashi, Moffat J. B. *J. Catal.* 77 (1982) 473.
- [7] V. Sasca, M. Stefanescu, Popa, *J. Therm. Calor.*, Vol. 56 (1999) 569.
- [8] J-M. Tatibouët, C. Montalescot, K. Brückman, J. Haber, M. Che, *J. Catal.* 169 (1997), 22.
- [9] Cai Xian-e, Du Daichun, Ni Jianping, Jin Youming, Zhu Jing, Qian Yixiang, *Thermochimica Acta* 292 (1997) 45.



- [10] Heesoo Kima, Ji Chul Jung, Pil Kim, Sung Ho Yeom, Kwan-Young Lee , In Kyu Song, *J. Mol. Catal. A*, 259 (2006) 150.
- [11] P. Blanchard , C. Lamonier, A. Griboval, E. Payen, *Appl. Catal. A* 322 (2007) 33.
- [12] A. Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J.L.Dubois, J.R. Bernard, *J. Catal.* 188 (1999) 102.
- [13] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *Appl. Catal. A* 217 (2001) 173.
- [14] L. Lizama, T. Klimova, *Appl Catal B* 82 (2008) 139.
- [15] G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer, M. Dieterle, O. Timpe ,J. Kröhnert, F. Jentoft, H. Knözinger, R. Schlögl, *Appl. Catal. A* 210 (2001) 13.
- [16] C. Lamonier, C. Martin, J. Mazurelle, V. Harle, D. Guillaume, E. Payen, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 548.
- [17] C. Rocchiccioli-Detcheff, M. Amirouche, M. Fournier, *J. Catal.* 138 (1992) 445.
- [18] Ryuichiro Iwamoto and Jean Grimblot, *Advances in Catalysis*, Vol. 44
- [19] V. Veen, J.A.R., Hendriks, P. A. J. M, Andrea, R. R, Romers, E. J. G. M., Wilson, A. E, *J Phys. Chem.* 94 (1990)5282.
- [20] Cheng, W. C., Luthra, N. P., *J. Catal.* 109 (1988) 163.
- [21] Kraus, H., Prins, R., *J. Catal.* 164 (1996) 251.
- [22] S.Kasztelan, H. Toulhoat, J.Grimblot, J.P. Bonnelle, *Appl. Catal.* 13 (1984) 127
- [23] E.Payen, R. Hubaut, S.Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot, *J. Catal.* 147 (1994) 123.
- [24] E.J.M. Hensen, P.J. Kooyman, Y. Van der Meer, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A van Santen, *J.Catal.* 199 (2001) 224.
- [25] H Topsøe, B.S.Clausen, *Catal. Rev-Sci Eng* 26 (1984) 395.
- [26] M.Daage, R.R. Chianelli, *J.Catal.* 149 (1994) 414.
- [27] C. Dujardin, M.A. Lelias, J. van Gestel, A. Travert, J.C. Duchet, F. Mauge, *Appl. Catal. A* 322 (2007) 46.
- [28] D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.
- [29] F.Maugé, J.C. Lavalley, *J. Catal.* 137 (1992) 69.
- [30] C. Dujardin, M.A. Lelias, J. van Gestel, A. Travert, J.C. Duchet, F. Mauge, *Appl. Catal. A* 322 (2007) 46.
- [31] A. Travert, C. Dujardin, F. Mauge, E. Veilly, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, *Phys. Chem. B* 110 (2006) 1261.
- [32] P. Arnoldy, J. A. M. van den Heijkant, G. D. de Bok, J. A. Moulijn, *J. Catal.* 92 (1985) 35.
- [33] B. Scheffer, P. Arnoldy, J. A. Moulijn, *J. Catal.* 112 (1988) 516.



[34] R.R. Chianelli, M. Daage, M. J. Ledoux, *Adv. Catal.* Vol 40.

[35] S. Harris, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 98 (1986) 17.



APENDICE.



Apéndice A.

Preparación de los catalizadores.

Catalizadores CoMoP/Al.

La carga de molibdeno (Mo) en los catalizadores es de 2.8 átomos/nm², utilizando para ello la sal Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀.

La secuencia de cálculo es la siguiente:

1. Establecer los siguientes datos:

A_{SOPORTE} = Área específica del soporte (206x10¹⁸ nm²/g).

V_{PORO} = Volumen de poro del soporte (1.4 mL/g_{soporte}).

PM_{MoO₃} = Peso molecular del óxido MoO₃ = 143.937 g/gmol.

PMHPC = Peso molecular de la sal Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ = 2208.65 g/gmol.

Nota: Para determinar el peso molecular de la sal es necesario conocer la cantidad de agua por gramo de sal y para ello se utilizó el Análisis Térmico Gravimétrico (TGA).

2. Determinar el porcentaje de MoO₃ (% wt MoO₃) por gramo de soporte.

$$\begin{aligned}
 W_{MoO_3} &= \frac{2.8 \text{ atomos}}{nm^2} \cdot \frac{A_{Soporte}}{g_{Soporte}} \cdot \frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \times 10^{23}} = \\
 &= \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol Mo}} \cdot \frac{PM_{MoO_3}}{1 \text{ mol MoO}_3}
 \end{aligned}$$

Sustituyendo datos obtenemos el peso de MoO₃ (W_{MoO₃}) por gramo de soporte

$$W_{MoO_3} = 0.1388 \text{ g}$$

$$\% \text{ wt}_{MoO_3} = \frac{wt_{MoO_3}}{1 g_{Soporte} + wt_{MoO_3}} \times 100$$

Sustituyendo datos obtenemos que el porcentaje de MoO₃ (% wt MoO₃) por gramo de soporte es:



% wt MoO₃ = **12.2% en peso**

NOTA: El dato anterior se utilizara para la preparaci3n de los cuatro catalizadores restantes.

3. Determinar la cantidad necesaria de sal Co_{7/2}Mo₁₂O₄₀ necesaria para impregnar.

$$\begin{aligned} wt_{HPC} &= \frac{wt_{MoO_3}}{g_{Soporte}} \cdot \frac{mol MoO_3}{143.937 \frac{g}{gmol}} = \\ &= \frac{mol Mo}{mol MoO_3} \cdot \frac{mol HPC}{12 mol Mo} \cdot \frac{PM_{MoO_3}}{mol HPC} \cdot \frac{V_{Afore}}{V_{Poroso}} \end{aligned}$$



Catalizadores CoHMA/Al.

La secuencia de cálculo es la siguiente:

1. Establecer los siguientes datos:

A_{SOPORTE} = Área específica del soporte ($206 \times 10^{18} \text{ nm}^2/\text{g}$).

V_{PORO} = Volumen de poro del soporte ($1.4 \text{ mL}/\text{g}_{\text{soporte}}$).

PM_{MoO_3} = Peso molecular del óxido MoO_3 = 143.937 g/gmol .

PM_{NCo} = Peso molecular de la sal nitrato de cobalto = 291.02 g/gmol .

PM_{CoO} = Peso molecular del óxido CoO = 74.93 g/gmol .

$PM_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ = Peso molecular del ácido H_3PO_4 = 97.99 g/gmol .

ρ_{HPO_4} = Densidad del ácido H_3PO_4 = 1.7 g/ml .

$PM_{\text{P}_2\text{O}_5}$ = Peso molecular del óxido P_2O_5 = 142 g/gmol .

PM_{HMA} = Peso molecular de la sal heptamolibdato de amonio (HMA) = 1235.86 .

Pureza = % Pureza del $\text{H}_3\text{PO}_4/100$

2. Establecer la relación $\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo}$ que en este caso es de 0.23 que es la relación estequiométrica de fórmula de la sal $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Por lo tanto si tomamos la relación para nuestros cálculos $\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo}$; **Co = 0.2987 Mo.**

3. Determinar la cantidad de Nitrato de Cobalto (wt NCo) y la cantidad de óxido de cobalto (wt CoO) por gramo de soporte.

$$wt_{\text{NCo}} = \frac{2.8 \text{ átomos}}{\text{nm}^2} \cdot \frac{A_{\text{Soporte}}}{g_{\text{Soporte}}} \cdot \frac{\text{mol Mo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos}} =$$

$$= \frac{0.2987 \text{ Mo}}{\text{mol de Co}} \cdot \frac{PM_{\text{NCo}}}{\text{mol NCo}} \cdot \frac{V_{\text{Aforo}}}{V_{\text{Poro}}}$$



$$wt_{CoO} = \frac{V_{Poroso}}{V_{Aforo}} \cdot \frac{wt_{NCo}}{g_{Soporte}} \cdot \frac{mol\ NCo}{PM_{NCo}} \cdot \frac{mol\ Co}{mol\ de\ NCo} \cdot \frac{mol\ CoO}{mol\ Co} \cdot \frac{PM_{CoO}}{mol\ CoO}$$

4. Determinar la cantidad de H_3PO_4 [V HPO_4 (ml)] y la cantidad del óxido P_2O_5 .

Nota: En estos cálculos se utiliza la relación **P/Mo = 0.0833** que corresponde a la de la fórmula de la sal $Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$.

$$V_{HPO4} = \frac{2.8\ \text{átomos}}{nm^2} \cdot \frac{A_{Soporte}}{g_{Soporte}} \cdot \frac{mol\ de\ Mo}{6.023 \times 10^{23}\ \text{átomos}} \cdot \frac{0.0833}{mol\ de\ Mo} =$$

$$= \frac{PM_{HPO4}}{mol\ H3PO4} \cdot \frac{1}{\rho_{HPO4}} \cdot \frac{1}{Pureza} \cdot \frac{V_{Aforo}}{V_{Poroso}}$$

$$wt_{P2O5} = \frac{V_{Poroso}}{1} \cdot \frac{V_{HPO4}}{V_{Aforo}} \cdot \frac{\rho_{HPO4}}{1} \cdot \frac{mol\ de\ H3PO4}{PM_{H3PO4}}$$

$$= \frac{mol\ P}{mol\ de\ H3PO4} \cdot \frac{mol\ de\ P2O5}{2\ mol\ de\ P} \cdot \frac{PM_{P2O5}}{mol\ de\ P2O5}$$

5. Determinar la cantidad de MoO_3 (wt MoO_3) correspondiente al **12.2 % de MoO_3** por gramo de soporte.

$$12.2\ \% = \frac{wt_{MoO3}}{1 + wt_{MoO3} + wt_{P2O5} + wt_{CoO}} \times 100$$

6. Determinar la cantidad necesaria de sal heptamolibdato de amonio (wt_{HMA}) necesaria para impregnar.

$$wt_{HMA} = \frac{wt_{MoO3}}{PM_{MoO3}} \cdot \frac{mol\ de\ Mo}{mol\ de\ MoO3} \cdot \frac{mol\ de\ HMA}{7\ moles\ de\ Mo} =$$

$$= \frac{PM_{HMA}}{mol\ de\ HMA} \cdot \frac{V_{Aforo}}{V_{Poroso}}$$



Apéndice B.

Tarjetas del Centro Internacional de Datos de Difracción.

38-179		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database		Quality: i	
		d Å	Int.	h k l	
H P M o O 121H O 3 12 40 2					
Molybdenum Hydrogen Phosphate Hydrate		8.185	100	2	1 0
		5.779	30	3	1 1
		4.737	30	0	0 4
		4.090	80	2	1 4
		3.658	20	5	1 2
Rad: CuKα Lambda: 1.5418 Filter: d-sp:		3.338	100	4	3 0
Cutoff: Int: I/Icor:		2.895	50	0	4 3
Ref: Hardwick, A., Dickens, P., Slade, R., Solid State Ionics, 13 345 (1984)		2.732	10	4	4 1
		2.467	50	5	1 6
		2.267	20	0	4 6
Sys: Orthorhombic S.G.:					
a: 20.81 b: 13.037 c: 18.927 A: C:					
A: B: C: Z: mp:					
Ref: Ibid.					
Dx: Dm: SS/FOM: F10=1(.030,307)					
ea: nwB: ey: Sign: 2V:					
Ref:					
Cell parameters generated by least squares refinement. Reference reports: a=20.90, b=13.130, c=19.000. C.D. Cell: a=18.927, b=20.810, c=13.037, a/b=0.9095, c/b=0.6265. Mwt: 2203.57. Volume[CD]: 5134.89.					

Strong lines: 8.19/X 3.34/X 4.09/8 2.90/5 2.47/5 5.78/3 4.74/3 3.66/2



1- 213

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database

Quality:

					d Å	Int.	h k l
.alpha-P O 2 5							
Phosphorus Oxide					5.4	100	
					5.2	53	
					3.72	4	
					3.39	11	
					3.27	33	
Rad:	MoK α	lambda:	0.709	Filter:	Beta	d-sp:	
Cutoff:		Int:		1/cor:			
Ref: Hanawalt, J., Rinn, H., Frevel, L., Anal. Chem., 10 457 (1938)					3.15	20	
					3.02	53	
					2.57	8	
					2.43	17	
					2.32	8	
Sys:		S.G.:					
a:	b:	c:	A:	C:			
A:	B:	C:	Z:	np:	2.24	33	
Ref:					2.11	3	
					2.06	3	
Dx:	Dn:	SS/POM:			2.00	1	
					1.95	23	
ea:	awB:	ey:	Sign:	2V:			
Ref:					1.79	3	
					1.75	1	
					1.69	1	
CMS no.: 1314-56-3. P2O5 is said to have four structures. Mwt: 141.94.					1.67	2	
					1.63	1	
					1.59	1	
					1.56	1	
					1.52	4	
					1.49	5	
					1.43	3	

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.40	1		1.25	1		1.14	1	
1.36	1		1.24	1		1.13	2	
1.34	1		1.21	1		1.10	1	
1.20	1		1.19	1		1.09	1	
1.27	1		1.16	1				

Strong lines: 5.40/X 5.20/5 3.02/5 3.27/3 2.24/3 1.95/2 3.15/2 2.43/2



9- 402

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database

Quality: i

		d Å	Int.	h	k	l
.0						
Cobalt Oxide						
		2.46	75	1	1	1
		2.13	100	2	0	0
		1.5062	50	2	2	0
		1.2846	20	3	1	1
		1.2298	16	2	2	2
Rad: CoK α 1	Lambda: 1.78897	Filter: Fe	d-sp:			
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:				
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9 28 (1960)			1.0651	10	4	0
			0.9775	14	3	3
			0.9526	30	4	2
Sys: Cubic	S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)					
a: 4.260	b:	c:	A:	C:		
A:	B:	C:	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 6.438	Dm:	SS/POM: F8=73(.014,8)				
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:		
Ref:						
Color: Black						
Pattern taken at 25 C. CAS no.: 1307-96-6. Sample was prepared by heating Co(OH) $_2$ at 950 C for 12 hours and at 1200 C for one hour. Spectroscopic analysis: 0.1-1.0% Ni, Ca; 0.01-0.1% Si, Mg and 0.001-0.01% Cu, Mn. Pattern reviewed by Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. ClNa type. PSC: cF8. Validated by calculated pattern 43-1004. Mwt: 74.93. Volume[CD]: 77.31.						

Strong lines: 2.13/X 2.46/8 1.51/5 0.95/3 1.28/2 1.23/2 0.98/1 1.07/1



Apéndice C.

Estudio estadístico de los resultados de HRTEM.

Para este estudio se analizaros hasta 7 micrografías en distintas zonas del catalizador activado, haciendo hasta un total de 300 mediciones de cristales de MoS₂. Los resultados realizados a los cuatro catalizadores empleados se presentan a continuación.

Distribución de Longitud de cristales de MoS₂.

Catalizador: CoMoP/Al S		
Intervalo (Å)	Distribución	Frecuencia (%)
0-20	3	0.9
21-40	179	54.1
41-60	105	31.7
61-80	41	12.4
81-100	3	0.9

Catalizador: CoMoP/Al 350		
Intervalo (Å)	Distribución	Frecuencia (%)
0-20	8	2.7
21-40	169	56.3
41-60	92	30.7
61-80	24	8
81-100	6	2
101-120	1	0.3

Catalizador: CoMoP/Al 400		
Intervalo (Å)	Distribución	Frecuencia (%)
0-20	10	3.1
21-40	174	53.4
41-60	106	32.5
61-80	24	7.4
81-100	9	2.8
101-120	2	0.6
> 120	1	0.3

Catalizador: CoHMA/400		
Intervalo (Å)	Distribución	Frecuencia (%)
0-20	1	0.7
21-40	47	32.9
41-60	70	49
61-80	14	9.8
81-100	6	4.2
101-120	3	2.1
> 120	2	1.4

Longitud Promedio (L).

$$L = \frac{\sum L_i}{M_T}$$

Donde L_i es la longitud de cada cristal medido y M_T es el número total de cristales medidos.

Número de capa promedio (N).

$$N = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum M_i}$$



Donde N_i es el número de capas y M_i es el número de cristales con N_i capas.

Apéndice D.

HRTEM MoS₂

Fracción de átomos de Mo de borde y de esquina

Longitud promedio (L).

$$L = \frac{\sum X_i \cdot L_i}{X_i}$$

Donde X_i es el número de capas de capas de MoS₂ con longitud L.

El grado de apilamiento promedio (N).

$$N = \frac{\sum y_i \cdot N_i}{y_i}$$

Donde y_i es el número de cristales de MoS₂ con n capas y N es el número de capas en cada cristal.

Átomos de molibdeno en el cristal.

Siendo L la longitud de un lado del cristal hexagonal.

$$L = 3.2 \cdot (2n_i - 1)$$

Donde n_i es el número de átomos de Mo sobre un lado del cristal de MoS₂.

$$\text{Mo de borde} = \text{Mo}_b = \sum 6n_i - 12$$

$$\text{Mo de esquina} = \text{Mo}_e = \# \text{ capas} \cdot 6$$

$$\text{Átomos de Mo totales} = \sum 3n_i - 3n + 1$$

Fracción.

Fracción total = Suma de átomos de Mo de borde y de esquina / átomos de Mo totales.

$$DMO_T = \frac{\sum 6n_i - 6}{\sum 3n_i - 3n + 1}$$

Fracción de átomos de esquina = átomos de Mo de esquina / átomos de Mo totales.

$$DMO_e = \frac{\# \text{ capas} \cdot 6}{\sum 3n_i - 3n + 1}$$



Fracción de átomos de Mo de borde = átomos de Mo de borde / átomos de Mo totales.

$$DMO_b = \frac{\sum 6n_i - 12}{\sum 3n_i - 3n + 1}$$

Apéndice E.

Constante de rapidez de reacción.

Tomando en cuenta la cinética de primer orden $\ln(C_{4,6^0}/C_{4,6}) = k't$ para cada uno de los catalizadores se obtiene los siguientes resultados:

El modelo de rapidez de reacción para la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT es el siguiente: $(r_{4,6}) = kC_{4,6}^\alpha C_{H_2}^\beta$. Como el hidrógeno (H_2) se encuentra en exceso la reacción se considera como de pseudo-primer orden ($\alpha=1$), por lo tanto $(r_{4,6}) = k'C_{4,6}^\alpha$ donde $k' = k C_{H_2}^\beta$

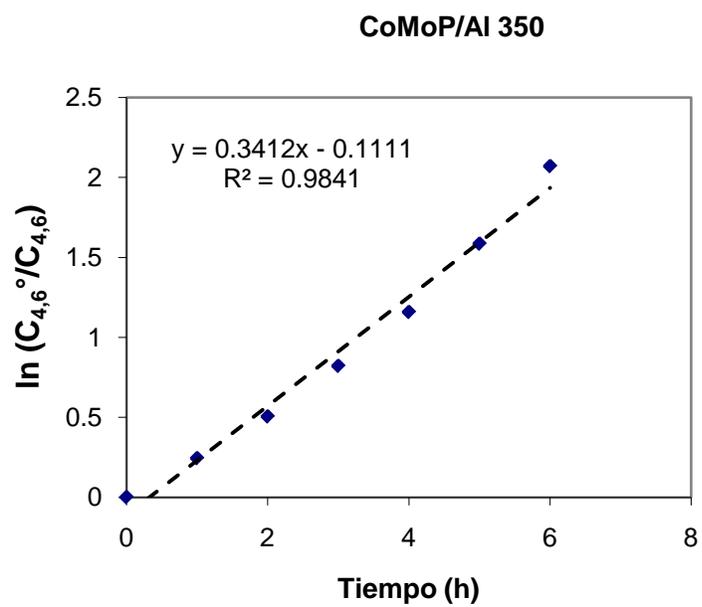
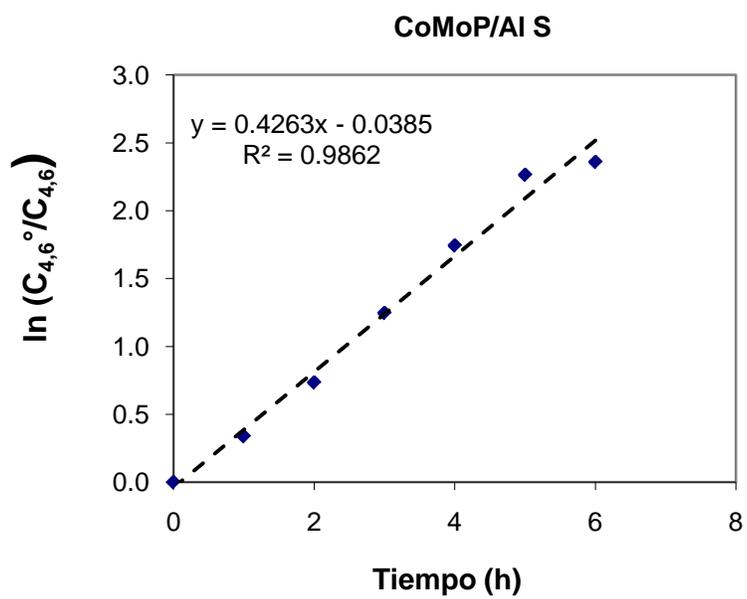
Sustituyendo en la ecuación de diseño de un reactor por lotes:

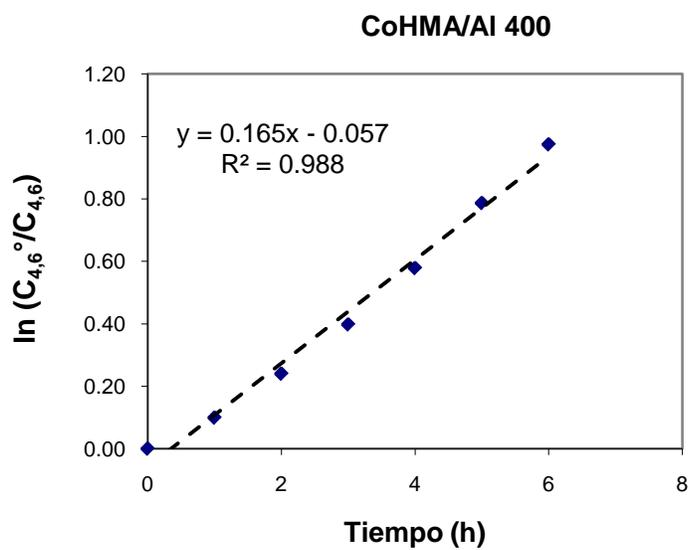
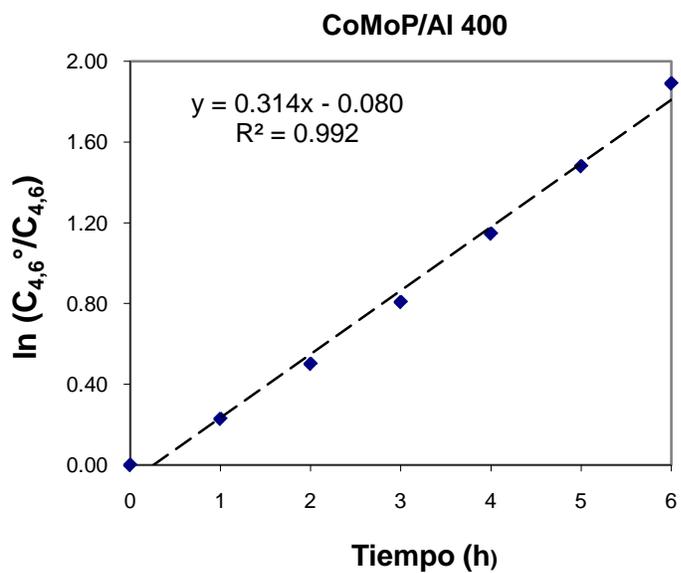
$$-\frac{dC_{4,6}}{dt} = k'C_{4,6}$$

$$-\frac{dC_{4,6}}{dt} = k'dt$$

Integrando: $\ln(C_{4,6^0}/C_{4,6}) = k't$

Considerando la reacción de pseudo-primer orden ($\alpha=1$) al graficar $\ln(C_{4,6^0}/C_{4,6})$ vs tiempo nos debe de dar una línea recta cuya pendiente es la constante de rapidez de reacción (k').



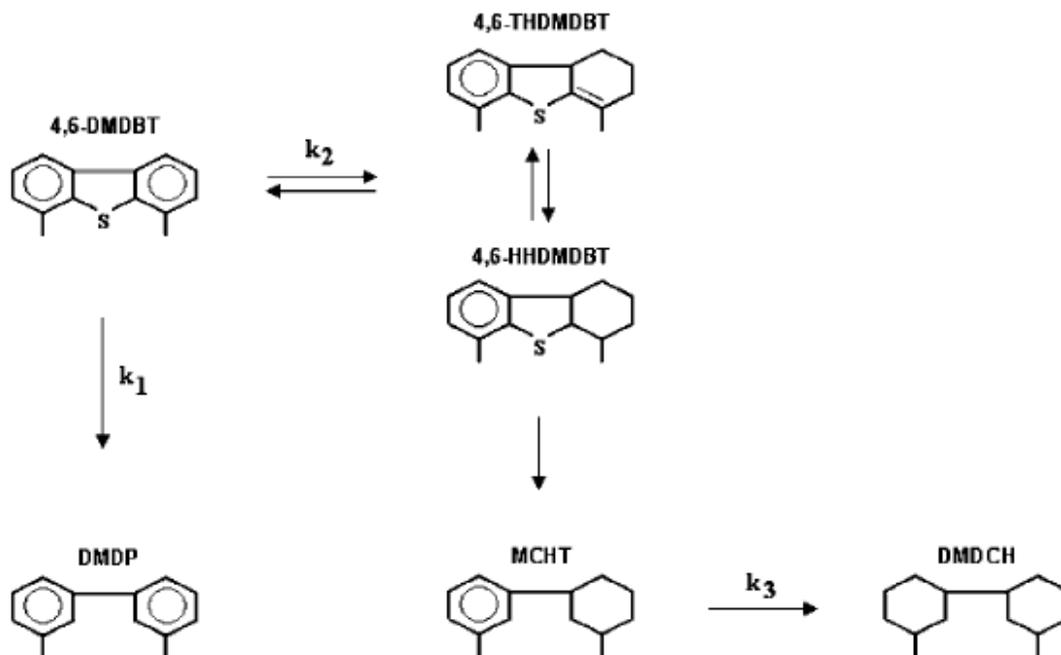




Apéndice F.

Modelo cinético: HDS de 4,6-DMDBT.

En base a los compuestos identificados en nuestras rutas de reacción se establece el siguiente esquema de reacción:



Para el cálculo de las constantes de velocidad de reacción de desaparición del 4,6-DMDBT, se consideró una reacción de pseudo primer orden, $r_{4,6} = k_{4,6}C_{4,6}^\alpha$ ($\alpha = 1$). No se tomó en cuenta la contribución de los productos intermedios de reacción 4,6- THDMDBT y 4,6-HHDMDBT, ya que sólo se detectaron trazas en el análisis cromatográfico. Con estas consideraciones, el esquema de reacción se representa en la siguiente serie de ecuaciones diferenciales ordinarias.

$$-\frac{dC_{4,6}}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot C_{4,6}$$

$$\frac{dC_{DMDP}}{dt} = k_1 \cdot C_{4,6}$$

$$\frac{dC_{MCHT}}{dt} = (k_2 \cdot C_{4,6}) - (k_3 \cdot C_{MCHT})$$



$$\frac{dC_{DMDCH}}{dt} = k_3 \cdot C_{MTCH}$$

Para resolver este sistema de ecuaciones se empleó el software MicroMath Scientist para WindowsTM, dando como datos de entrada las concentraciones experimentales de reactante y productos usando el método de Powell para el ajuste de mínimos cuadrados.

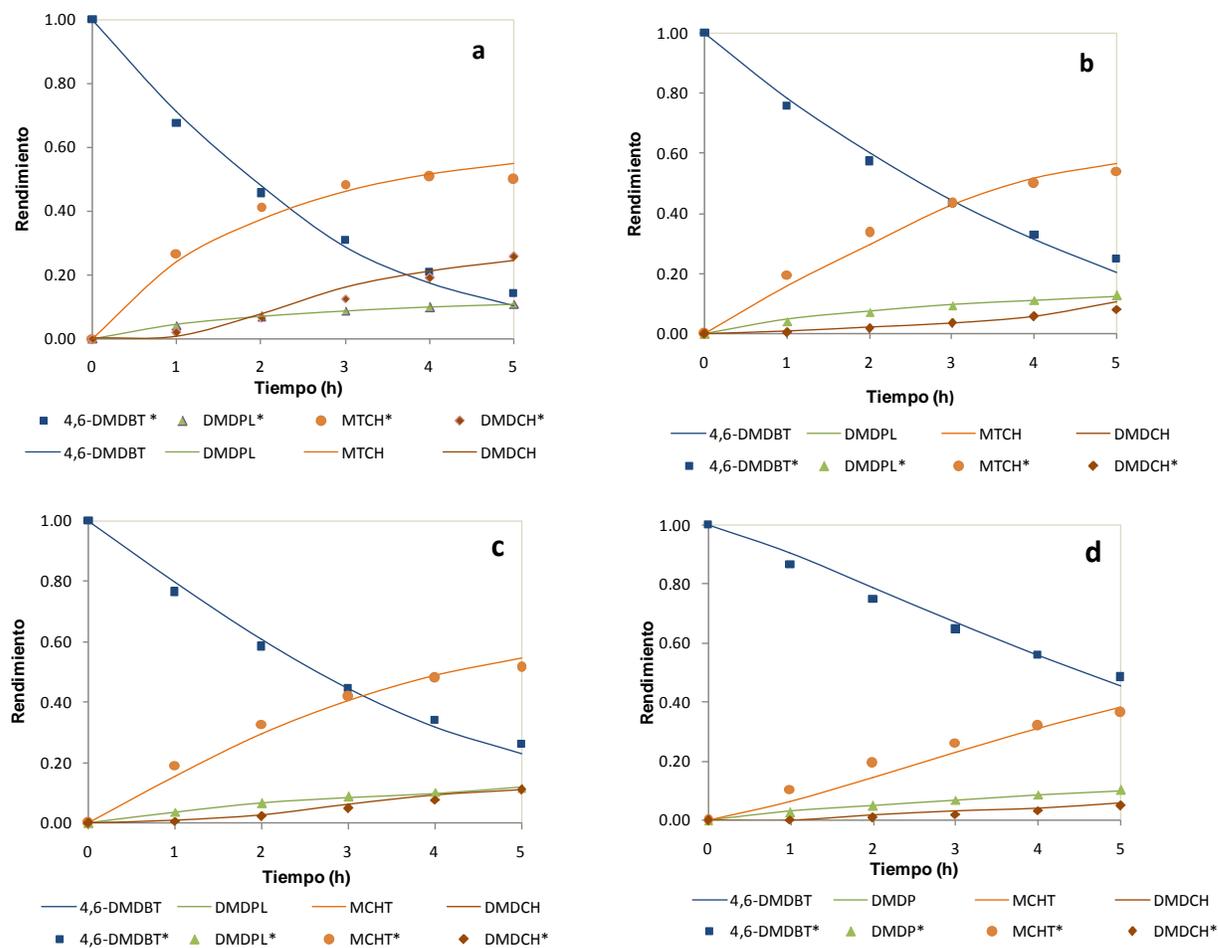


Figura F1. Comportamiento del ajuste del modelo propuesto para los diferentes catalizadores; Línea sólida datos experimentales, marcadores datos calculados.

A continuación se presenta el ajuste obtenido para cada catalizador.



*** MicroMath Scientist Statistics Report ***

Model File Name : C:\Users\Adolfo\Desktop\CoMoP\AI S.eqn
Data File Name : c:\users\adolfo\desktop\CoMoP\AI S.mmd
Param File Name : c:\users\adolfo\desktop\CoMoP\AI S.par

Goodness-of-fit statistics for data set: c:\users\adolfo\desktop\CoMoP\AI S.mmd

Data Column Name: **C46-DMDBT**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.00103591780	0.00103591780
Sum of squared deviations :	2.60061711E-6	2.60061711E-6
Standard deviation of data :	0.000931059809	0.000931059809
R-squared :	0.997489553	0.997489553
Coefficient of determination :	0.992130087	0.992130087
Correlation :	0.997676384	0.997676384

Data Column Name: **CDMDP**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	1.96939000E-5	1.96939000E-5
Sum of squared deviations :	2.62862492E-9	2.62862492E-9
Standard deviation of data :	2.96008160E-5	2.96008160E-5
R-squared :	0.999866526	0.999866526
Coefficient of determination :	0.999423178	0.999423178
Correlation :	0.999827176	0.999827176

Data Column Name: **CMCHT**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.000541295800	0.000541295800
Sum of squared deviations :	2.81236719E-6	2.81236719E-6
Standard deviation of data :	0.000968222975	0.000968222975
R-squared :	0.994804380	0.994804380
Coefficient of determination :	0.976288461	0.976288461
Correlation :	0.988842620	0.988842620

Data Column Name: **CDMDCH**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	7.58899250E-5	7.58899250E-5
Sum of squared deviations :	1.39143478E-6	1.39143478E-6
Standard deviation of data :	0.000681037146	0.000681037146
R-squared :	0.981665092	0.981665092
Coefficient of determination :	0.954277830	0.954277830
Correlation :	0.980878677	0.980878677

Data Set Name: c:\users\adolfo\desktop\CoMoP\AI S.mmd

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.00167279742	0.00167279742
Sum of squared deviations :	6.80704770E-6	6.80704770E-6
Standard deviation of data :	0.000569337447	0.000569337447
R-squared :	0.995930740	0.995930740
Coefficient of determination :	0.991886226	0.991886226
Correlation :	0.996038069	0.996038069
Model Selection Criterion :	4.56419221	4.56419221



*** MicroMath Scientist Statistics Report ***

Model File Name : C:\Users\Adolfo\Desktop\CoMoP\AI 350.EQN
Data File Name : c:\users\adolfo\desktop\ CoMoP\AI 350.mmd
Param File Name : c:\users\adolfo\desktop\ CoMoP\AI 350.par

Goodness-of-fit statistics for data set:
c:\users\adolfo\desktop\comop3~1\modelo~1\comop3~1.mmd

Data Column Name: **C46-DMDBT**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.00128709890	0.00128709890
Sum of squared deviations :	2.10316601E-6	2.10316601E-6
Standard deviation of data :	0.000837290473	0.000837290473
R-squared :	0.998365964	0.998365964
Coefficient of determination :	0.991545902	0.991545902
Correlation :	0.997216536	0.997216536

Data Column Name: **CDMDP**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	2.52864000E-5	2.52864000E-5
Sum of squared deviations :	7.26530893E-8	7.26530893E-8
Standard deviation of data :	0.000155620360	0.000155620360
R-squared :	0.997126792	0.997126792
Coefficient of determination :	0.987417926	0.987417926
Correlation :	0.995864776	0.995864776

Data Column Name: **CMCHT**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.000493528800	0.000493528800
Sum of squared deviations :	2.25290850E-6	2.25290850E-6
Standard deviation of data :	0.000866584964	0.000866584964
R-squared :	0.995435102	0.995435102
Coefficient of determination :	0.983197682	0.983197682
Correlation :	0.993799455	0.993799455

Data Column Name: **CDMDCH**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	9.00691000E-6	9.00691000E-6
Sum of squared deviations :	3.08478521E-7	3.08478521E-7
Standard deviation of data :	0.000320665205	0.000320665205
R-squared :	0.965750905	0.965750905
Coefficient of determination :	0.925483012	0.925483012
Correlation :	0.986168952	0.986168952

Data Set Name: c:\users\adolfo\desktop\ CoMoP\AI 350.mmd

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.00181492101	0.00181492101
Sum of squared deviations :	4.73720612E-6	4.73720612E-6
Standard deviation of data :	0.000474953939	0.000474953939
R-squared :	0.997389855	0.997389855
Coefficient of determination :	0.995163904	0.995163904
Correlation :	0.997667296	0.997667296
Model Selection Criterion :	5.08164759	5.08164759



*** MicroMath Scientist Statistics Report ***

Model File Name : C:\Users\Adolfo\Desktop\CoMoP/AI 400.eqn
Data File Name : c:\users\adolfo\desktop\ CoMoP/AI 400.mmd
Param File Name : c:\users\adolfo\desktop\ CoMoP/AI 400.par

Goodness-of-fit statistics for data set:
c:\users\adolfo\desktop\comop4~1\modelo~1\comop400.mmd

Data Column Name: **C46-DMDBT**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.00131033440	0.00131033440
Sum of squared deviations :	1.74357801E-6	1.74357801E-6
Standard deviation of data :	0.000762359936	0.000762359936
R-squared :	0.998669364	0.998669364
Coefficient of determination :	0.992781212	0.992781212
Correlation :	0.997838369	0.997838369

Data Column Name: **CDMDP**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	2.09803640E-5	2.09803640E-5
Sum of squared deviations :	2.31481535E-8	2.31481535E-8
Standard deviation of data :	8.78410562E-5	8.78410562E-5
R-squared :	0.998896675	0.998896675
Coefficient of determination :	0.995582787	0.995582787
Correlation :	0.997877759	0.997877759

Data Column Name: **CMCHT**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.000451743700	0.000451743700
Sum of squared deviations :	2.03786250E-6	2.03786250E-6
Standard deviation of data :	0.000824188995	0.000824188995
R-squared :	0.995488897	0.995488897
Coefficient of determination :	0.983069406	0.983069406
Correlation :	0.993559358	0.993559358

Data Column Name: **CDMDCH**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	1.44325450E-5	1.44325450E-5
Sum of squared deviations :	3.27077734E-7	3.27077734E-7
Standard deviation of data :	0.000330190719	0.000330190719
R-squared :	0.977337487	0.977337487
Coefficient of determination :	0.942653324	0.942653324
Correlation :	0.987395785	0.987395785

Data Set Name: c:\users\adolfo\desktop\CoMoP/AI 400.mmd

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.00179749101	0.00179749101
Sum of squared deviations :	4.13166640E-6	4.13166640E-6
Standard deviation of data :	0.000443560615	0.000443560615
R-squared :	0.997701426	0.997701426
Coefficient of determination :	0.995704039	0.995704039
Correlation :	0.997922640	0.997922640
Model Selection Criterion :	5.20007995	5.20007995



*** MicroMath Scientist Statistics Report ***

Model File Name : c:\users\adolfo\desktop\CoHMA/AI 400.eqn
Data File Name : C:\Users\Adolfo\Desktop\ CoHMA/AI 400.mmd
Param File Name : c:\users\adolfo\desktop\ CoHMA/AI 400.par

Goodness-of-fit statistics for data set:
C:\Users\Adolfo\Desktop\COHMA4~1\MODELO~1\cohma400.mmd

Data Column Name: **C46-DMDBT**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.00197846000	0.00197846000
Sum of squared deviations :	3.64685630E-6	3.64685630E-6
Standard deviation of data :	0.000954837198	0.000954837198
R-squared :	0.998156720	0.998156720
Coefficient of determination :	0.979745796	0.979745796
Correlation :	0.994356477	0.994356477

Data Column Name: **CDMDP**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	2.12506960E-5	2.12506960E-5
Sum of squared deviations :	1.85644713E-8	1.85644713E-8
Standard deviation of data :	6.81257501E-5	6.81257501E-5
R-squared :	0.999126406	0.999126406
Coefficient of determination :	0.996502622	0.996502622
Correlation :	0.999124875	0.999124875

Data Column Name: **CMCHT**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.000285580000	0.000285580000
Sum of squared deviations :	3.74931870E-6	3.74931870E-6
Standard deviation of data :	0.000968157877	0.000968157877
R-squared :	0.986871214	0.986871214
Coefficient of determination :	0.957949338	0.957949338
Correlation :	0.986329297	0.986329297

Data Column Name: **CDMDCH**

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	6.57687300E-6	6.57687300E-6
Sum of squared deviations :	2.70247810E-7	2.70247810E-7
Standard deviation of data :	0.000259926821	0.000259926821
R-squared :	0.958909377	0.958909377
Coefficient of determination :	0.899040102	0.899040102
Correlation :	0.986292308	0.986292308

Data Set Name: C:\Users\Adolfo\Desktop\CoHMA/AI 400 mmd

	Weighted	Unweighted
Sum of squared observations :	0.00229186757	0.00229186757
Sum of squared deviations :	7.68498728E-6	7.68498728E-6
Standard deviation of data :	0.000554436192	0.000554436192
R-squared :	0.996646845	0.996646845
Coefficient of determination :	0.994172445	0.994172445
Correlation :	0.997271672	0.997271672
Model Selection Criterion :	4.93087209	4.93087209



Apéndice G.

Coefficiente molar de extinción (Ley de Beer).

Para calcular el coeficiente molar de extinción en un sólido partimos de la Ley de Beer-Lambert, que en general para líquidos se expresa como la siguiente ecuación

$$A = \alpha l c \quad (1)$$

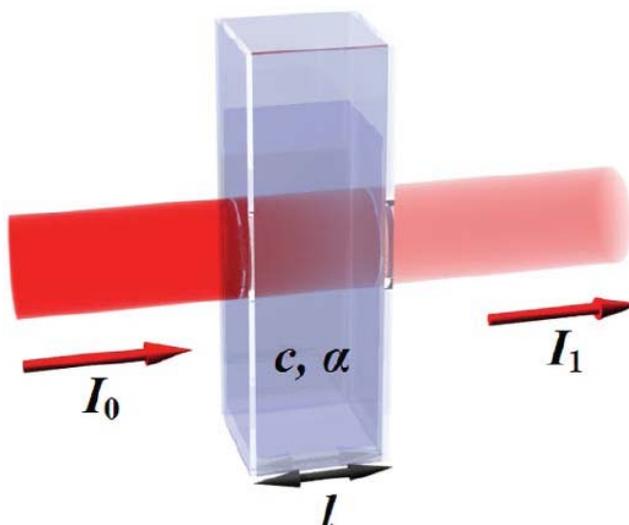
Donde:

A = Absorbancia ($\log I_0/I$).

α = Coeficiente de absorbancia molar (cm^2/mol).

l = Distancia que atraviesa el haz (cm).

c = concentración de sustancia absorbente del medio (mol/cm^3).



En el caso de sólidos se integra la ecuación (1)

$$\varepsilon = \int \alpha \, d\sigma$$

$$\alpha = \text{cm}^2/\text{mol}$$

$$\sigma = \text{número de onda } (\text{cm}^{-1})$$

$$\varepsilon = \text{coeficiente molar de extinción } (\text{cm}/\text{mol})$$

Entonces la integración de la banda “x” de una especie “y” tenemos la siguientes ecuación

$$AI(x) = \varepsilon(x) \cdot C(y) \cdot D \quad (2)$$

Donde:

AI(x) = Absorbancia Integrada (Área bajo la curva cm^{-1}).

$\varepsilon(x)$ = Coeficiente molar de extinción de la banda x (cm/mol)

C(y) = Concentración de la especie y en la pastilla de catalizador (mol/cm^3)



D = Grosor del disco (cm)

Si decimos que $\phi(y) = C(y)D = (\text{mol}/\text{cm}^2)$, que físicamente una concentración expresada como la cantidad de la especie y por área de la pastilla en cm^2 , entonces finalmente tendríamos la siguiente ecuación:

$$AI(x) = \varepsilon(x) \cdot \phi(y) \quad (3)$$

Con la ecuación 3 podemos calcular el coeficiente molar de extinción (ε) si conocemos la absorbancia integrada (AI) y la concentración de la pastilla del catalizador (ϕ).



Apéndice H.

Cálculo de los Coeficientes de Extinción (ϵ_{Mo} y ϵ_{CoMoS}).

Para calcular los coeficientes de extinción partimos de la Ley de Beer-Lambert para sólidos [1],

En base a lo descrito anteriormente, el siguiente paso es determinar la cantidad adsorbida de CO (μmol) en cada pulso dado a la muestra, para ello antes es necesario determinar:

- 1.- Volumen de la Celda.
- 2.- Hacer un isoterma (Pulso de CO (Torr) vs Presión al equilibrio) de la celda sin muestra y con muestra.

Empleando la Ley Universal de los Gases

$$PV = nRT$$

Donde:

$$P = \text{Torr}$$

$$V = \text{mL}$$

$$R = 61537.5 \frac{\text{ml} \cdot \text{Torr}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T = 298.15 \text{ K}$$

$$n = \text{mol}$$

El volumen de la celda = 245 mL.

El siguiente paso es hacer las isotermas. A continuación se presenta los cálculos que se hicieron para calcular el coeficiente de extinción ϵ_{Mo} .

Muestra: Catalizador Mo/Al₂O₃

Para calcular la última columna, se utilizó la ecuación de la ley universal de los gases y el volumen de la celda previamente calculada.

Para calcular la presión de la celda en equilibrio (quinta columna de izq-der) se utilizó la función de la isoterma de la celda sin muestra (Ver Figura Ax) y la presión de los pulsos (columna 1).



Pulso-Línea (Torr)	Celda antes (Torr)	P. celda c/m equil. (Torr)	Pcelda s/muestra (Torr)	Pcelda Equil calculada	DP (Torr)	moles adosrb (mol)
0.0071	0.0002	0.005		0.0066	0.0014	1.90E-08
0.01	0.005	0.007		0.0090	0.0020	2.63E-08
0.0203	0.007	0.013		0.0172	0.0044	5.86E-08
0.0301	0.013	0.019		0.0248	0.0054	7.25E-08
0.0401	0.019	0.028		0.0325	0.0049	6.51E-08
0.05	0.028	0.036		0.0399	0.0040	5.34E-08
0.0602	0.036	0.043		0.0474	0.0041	5.49E-08
0.0703	0.043	0.051		0.0547	0.0035	4.70E-08
0.08	0.051	0.059		0.0616	0.0026	3.53E-08
0.09	0.059	0.065		0.0687	0.0033	4.38E-08
0.101	0.065	0.072		0.0763	0.0045	6.05E-08
0.2	0.072	0.106		0.1427	0.0367	4.91E-07
0.301	0.106	0.161		0.2117	0.0507	6.77E-07
0.4	0.161	0.228		0.2857	0.0577	7.70E-07
0.5	0.228	0.303		0.3690	0.0660	8.81E-07
0.6	0.303	0.403		0.4607	0.0577	7.70E-07
0.7	0.403	0.508		0.5586	0.0506	6.75E-07
0.8	0.508	0.610		0.6592	0.0492	6.57E-07
0.9	0.610	0.714		0.7582	0.0442	5.90E-07
1	0.714	0.821		0.8512	0.0302	4.03E-07
1.1	0.821	0.924		0.9341	0.0101	1.34E-07
0.00532			3.11E-03			
0.0079			5.67E-03			
0.00982			8.08E-03			
0.0203			1.46E-02			
0.0303			2.14E-02			
0.0401			2.96E-02			
0.0487			3.80E-02			
0.0608			4.79E-02			
0.0685			5.68E-02			
0.0781			6.60E-02			
0.0912			7.65E-02			
0.1			8.64E-02			
0.192			1.31E-01			
0.287			1.95E-01			
0.403			2.82E-01			
0.501			3.73E-01			
0.603			4.67E-01			
0.704			5.66E-01			
0.8			6.60E-01			
0.901			7.59E-01			
1.02			8.65E-01			
1.51			1.13E+00			
2.02			1.50E+00			
3.02			2.13E+00			
3.99			2.91E+00			
5.04			3.80E+00			

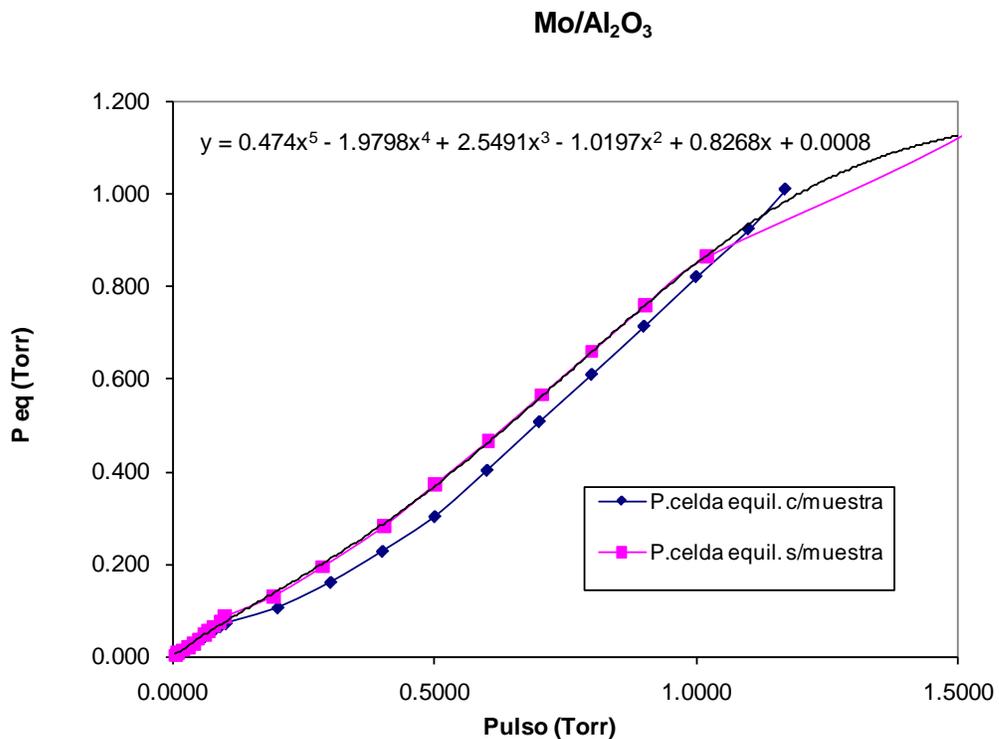


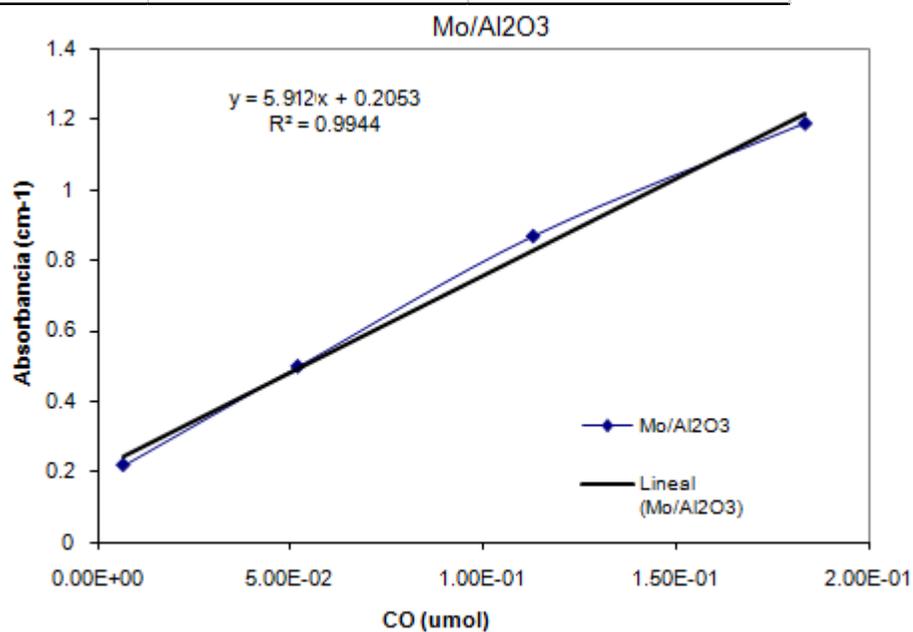
Figura H1. Isotermas de la celda con y sin muestra.

Una vez determinada la cantidad de CO adsorbido en cada pulso y la absorbancia integrada (AI), esta última calculada a partir del área bajo la curva de la banda correspondiente a los sitios de Mo no promovidos, utilizando la deconvolución de cada espectro por el software Peak Feat v4, se calculó el coeficiente de extinción ϵ_{Mo} .

Nota: Se utilizó únicamente los primeros pulsos para evitar la contribución de los sitios del soporte.



(Torr)	cantidad adsorbida (μmol)	Absorbancia Integr. (AI)
Pulso-Línea	en el catalizador	cm^{-1}
0.01	0.062	0.5
0.02	0.116	1.06
0.03	0.170	1.77
0.04	0.222	2.48
0.05	0.274	
0.06	0.325	
0.07	0.376	
0.08	0.427	
0.09	0.478	
0.1	0.529	
0.2	1.072	
0.3	1.719	
0.4	2.475	
0.5	3.296	
0.6	4.113	
0.7	4.857	
0.8	5.482	
0.9	5.993	
1	6.470	



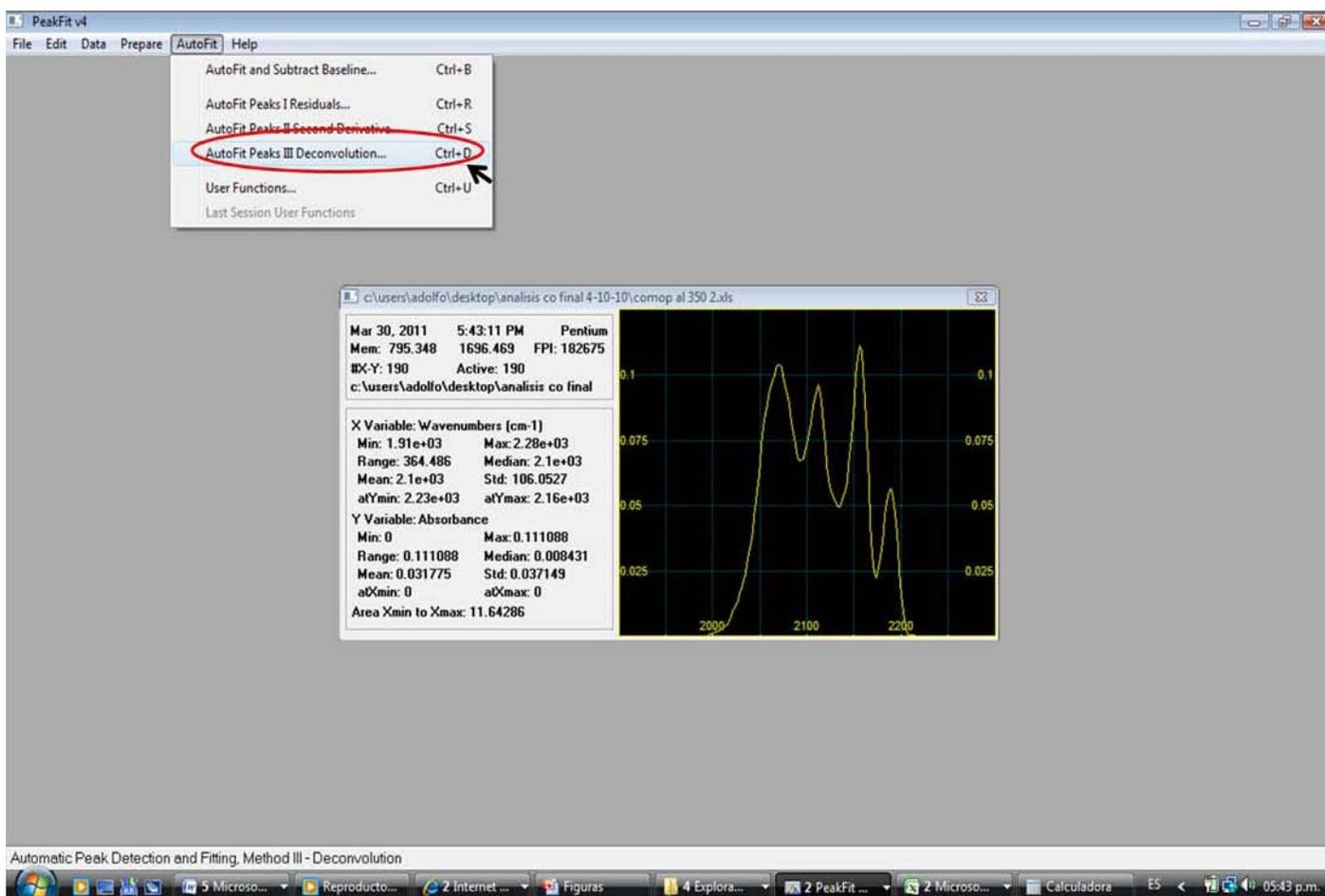
Al multiplicar la pendiente de la figura anterior ($m = 5.912$) por el área de la pastilla (2.54 cm^2), nos da el valor del coeficiente de extinción $\epsilon_{\text{Mo}} = 15 \text{ cm}/\mu\text{mol}$.



Apéndice I. Deconvolución de Espectros.

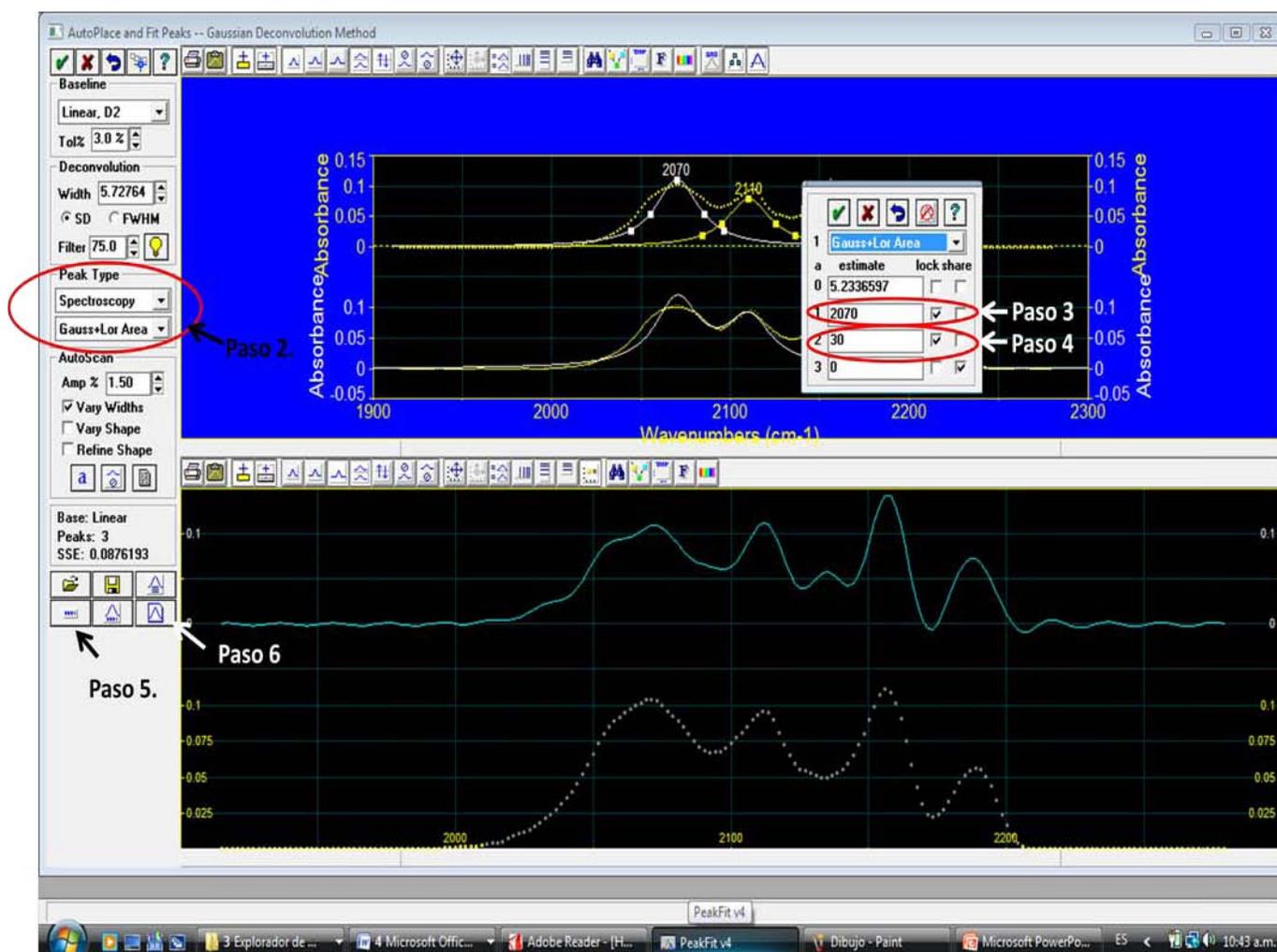
La deconvolución de los espectros de adsorción de CO por FT-IR a 1 Torr al equilibrio de los diferentes catalizadores se realiza utilizando el programa Peak Fit (SPSS Inc., V. 4.06). A continuación se presenta los pasos para analizar dichos espectros.

1.- Una vez que se obtiene el espectro de 1 Torr al equilibrio en el software OMNIC, se guarda una copia con extensión xls. Posteriormente se procede a abrirlo en el software Peak Fit, una vez abierto se utiliza el comando AutoFit → PeakFit Peaks III Deconvolution (Ctrl. D).



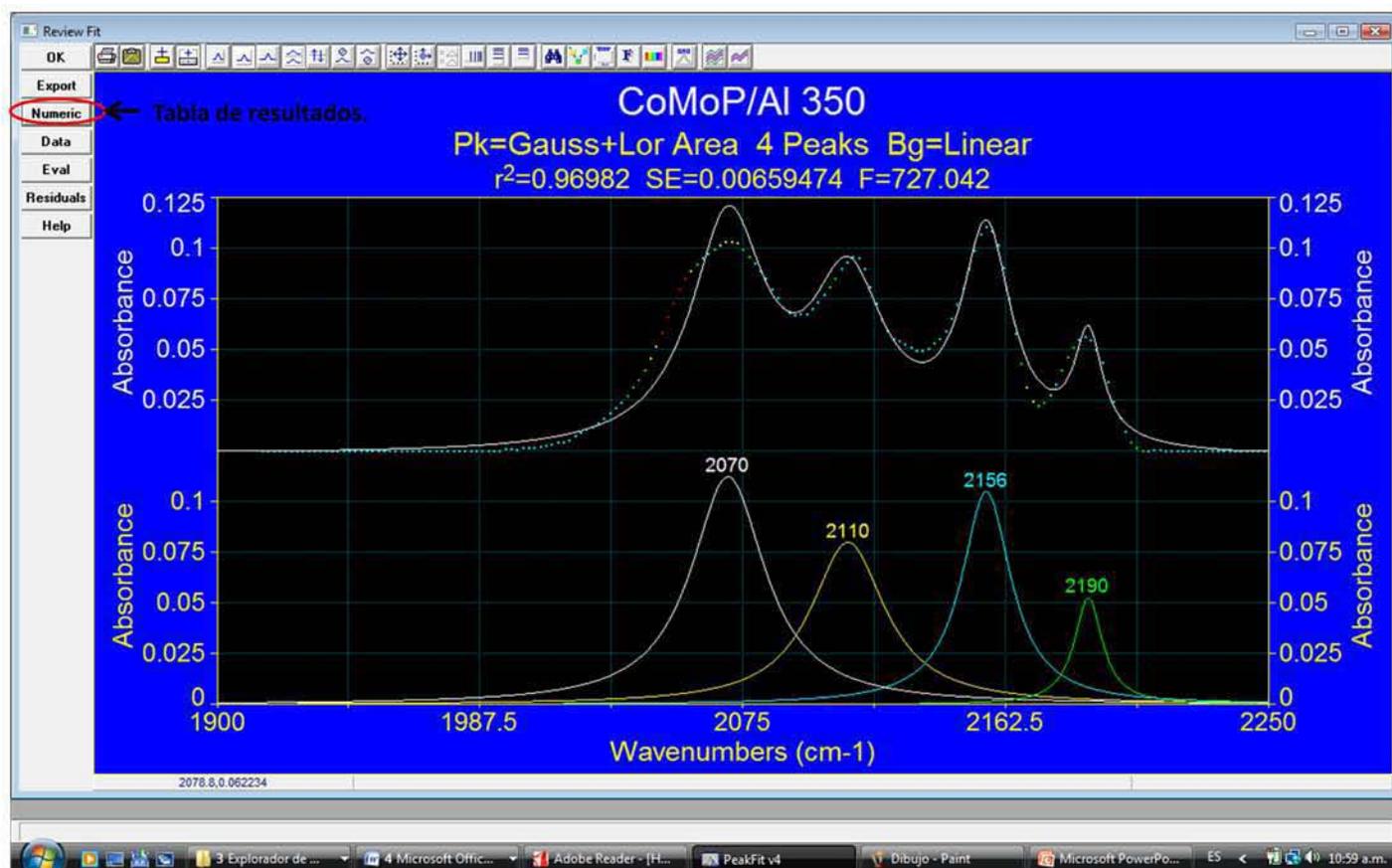


- 2.- Se selecciona el tipo de pico a emplear, en este caso se utilizó Spectroscopy – Gauss + Lor Area.
- 3.- Se ajustan las bandas fijando previamente las posiciones citadas de los diferentes sitios del catalizador y soporte, para ello se posiciona el cursor en el máximo de la banda y con el clic derecho se fija la posición.
- 4.- Se fija el ancho de la banda (FWHM) a un máximo de 30 cm^{-1} (click derecho en el máximo de la banda).
- 5.- Se hacen las iteraciones necesarias hasta que el ajuste del espectro no cambie.
- 6.- Mostrar Resultados.





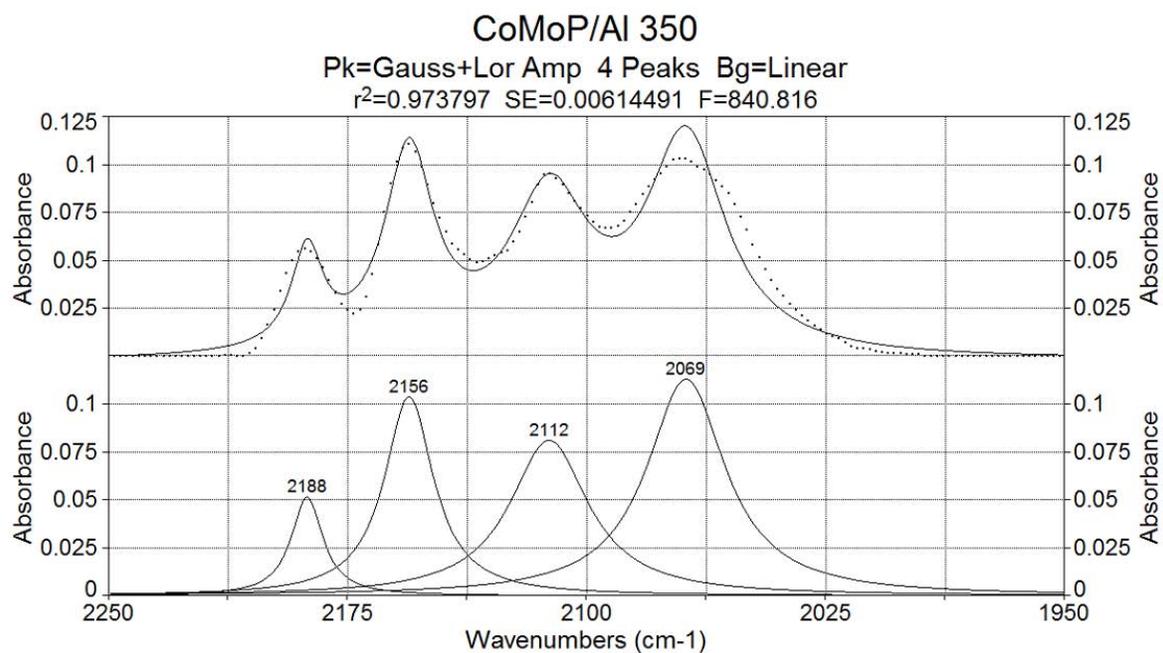
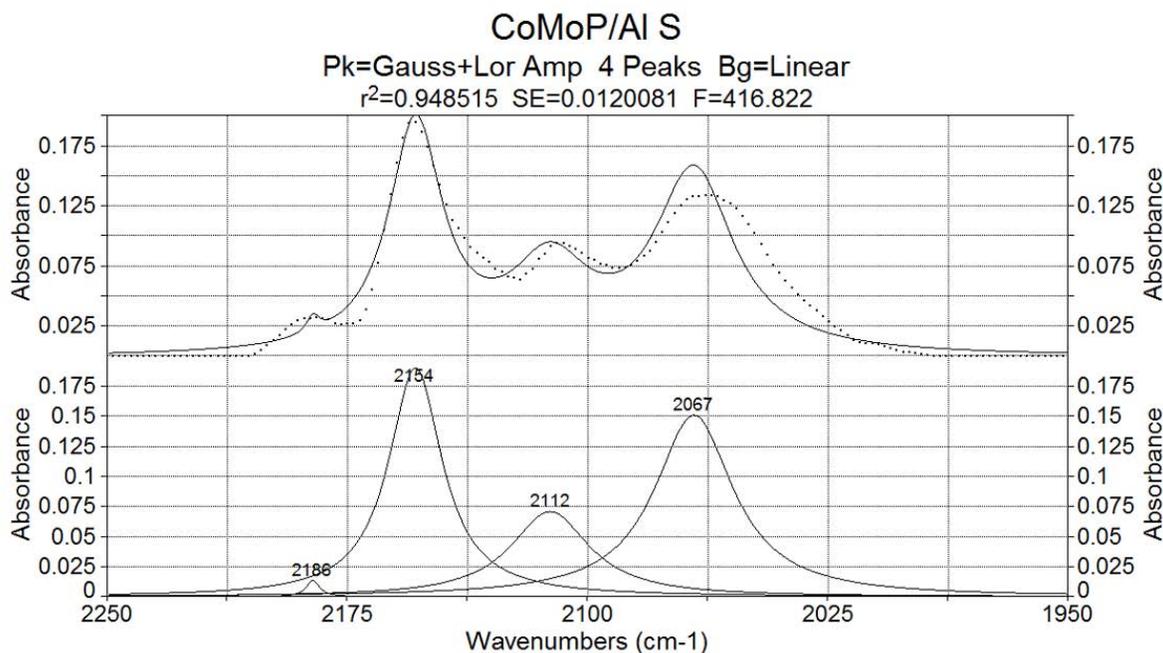
A continuación se muestra un ejemplo del análisis del espectro FT-IR por deconvolución.





Apéndice J. Deconvolución de Espectros FT-IR Adsorción de CO.

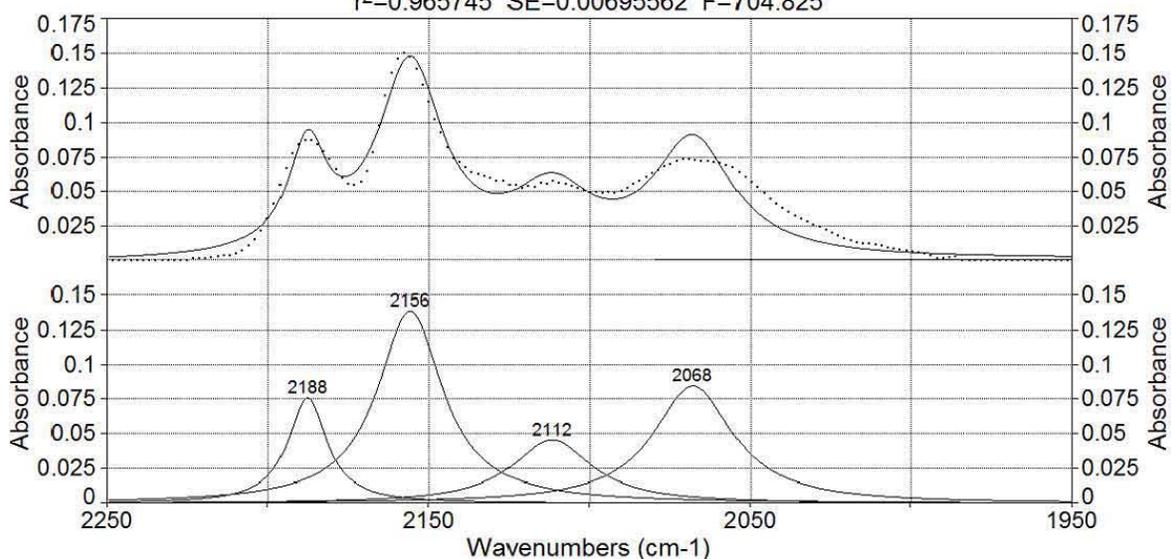
A continuación se presentan los espectros de FT-IR por deconvolución (**4 bandas**) de los catalizadores empleados.





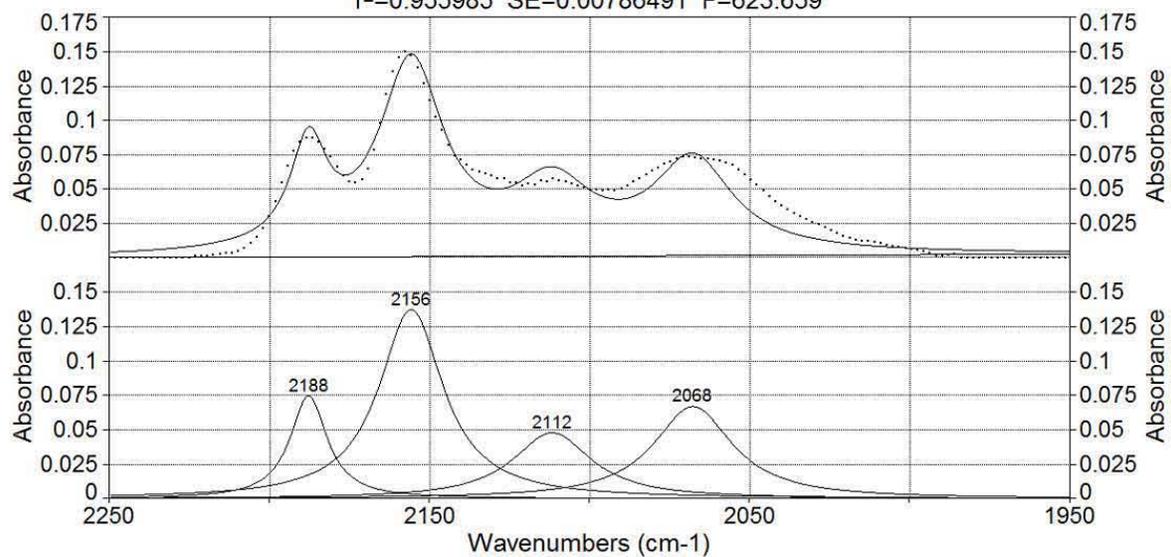
CoMoP/Al 400

Pk=Gauss+Lor Amp 4 Peaks Bg=Linear
 $r^2=0.965745$ SE=0.00695562 F=704.825



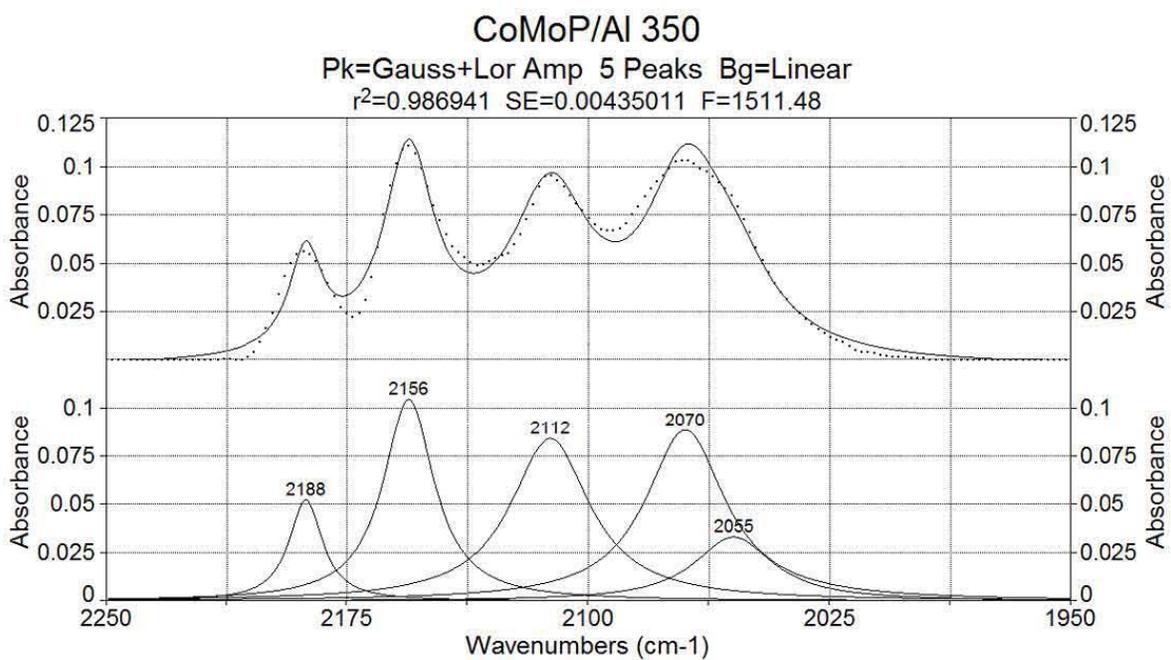
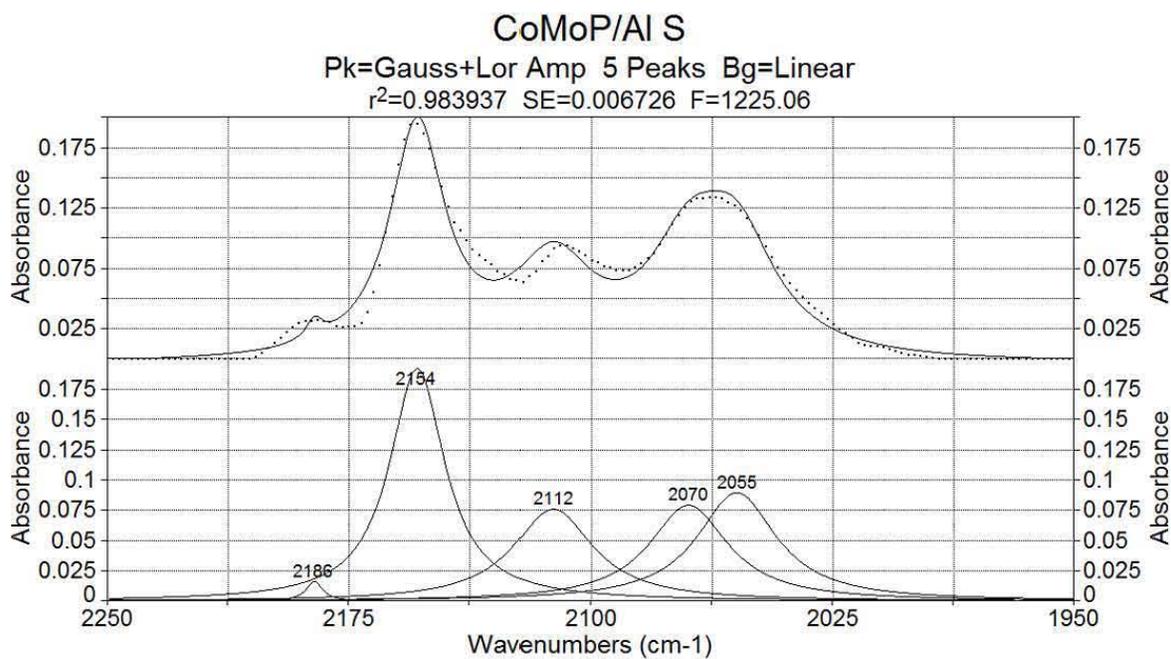
CoHMA/Al 400

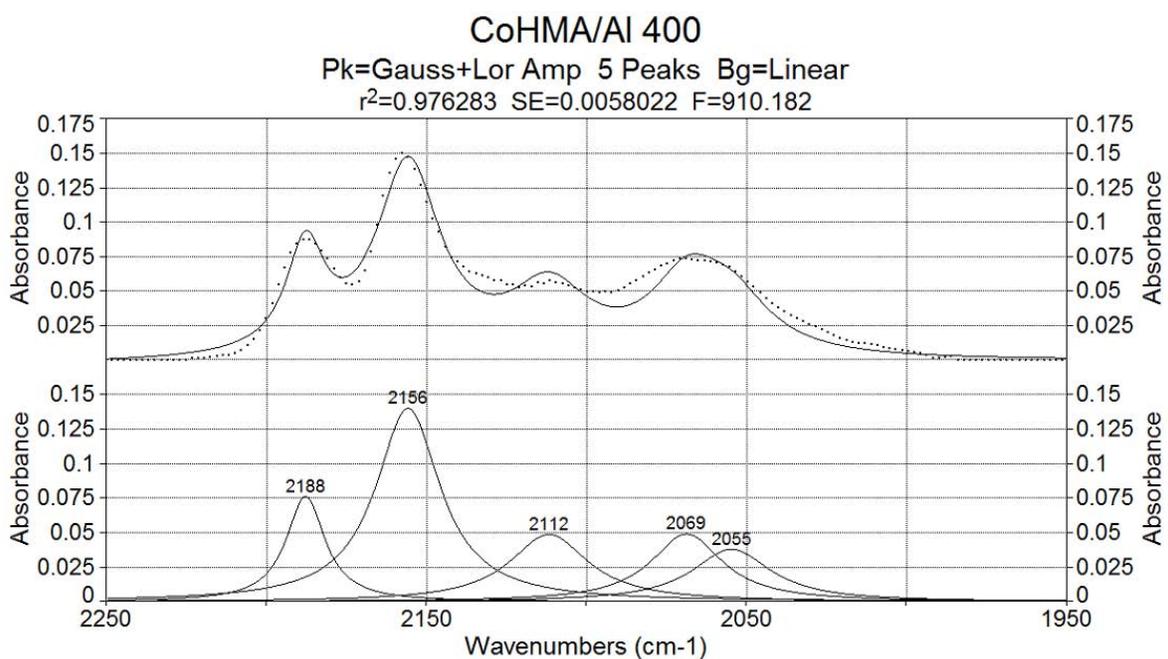
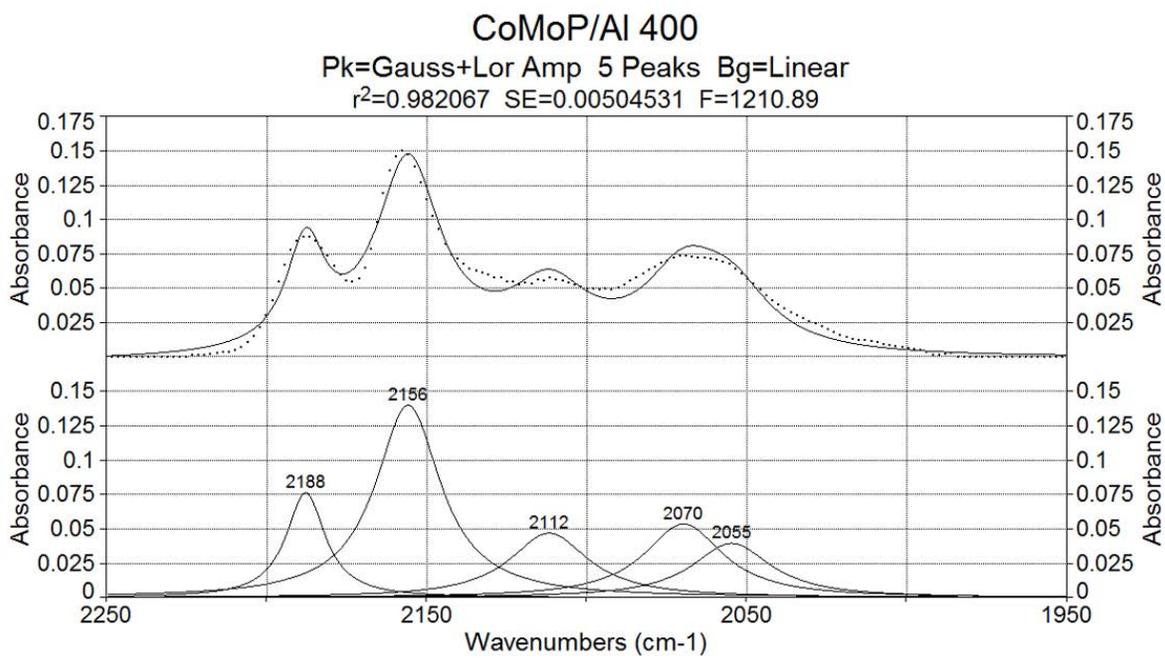
Pk=Gauss+Lor Amp 4 Peaks Bg=Linear
 $r^2=0.955985$ SE=0.00786491 F=623.659





Enseguida se presentan los espectros de FT-IR por deconvolución (**5 bandas**).





Como se aprecia, los ajustes son precisos, obteniéndose correlaciones mayores de 0.94 para la deconvolución con 4 bandas y mayores a 0.97 para la deconvolución con 5 bandas.



Apéndice K.

Cantidad de Co presente en los bordes de la fase activa MoS₂.

La secuencia de cálculo es la siguiente:

La carga de cobalto (Co) impregnado en todos los catalizadores es de 2.44% en peso por gramo de catalizador. Si conocemos la cantidad de sitios de Mo promovidos por la adsorción de CO en **mol/g_{cat}** podemos estimar el % de Co presente en los bordes de la fase activa **considerando que por cada molécula de CO adsorbido equivale a una molécula de Co presente en la fase activa**, a continuación se presenta el cálculo realizado:

$$\begin{aligned} \frac{g \text{ Co Ads}}{g \text{ Co Impregnado}} &= \frac{mol \text{ CO}}{g_{cat}} \cdot \frac{6.23 \times 10^{23} \text{ átomos de CO}}{mol \text{ CO}} = \\ &= \frac{1 mol \text{ Co}}{6.23 \times 10^{23} \text{ átomos de Co}} \cdot \frac{PM_{Co}(58.93 g/gmol)}{mol \text{ Co}} \end{aligned}$$

$$\% \text{ Co} = \frac{g \text{ Co Ads}}{g \text{ Co Impregnado}} \times 100$$