



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

“DESARROLLO DE CATALIZADORES DE HDS PROFUNDA
CON BASE EN CoMo SOPORTADO EN SBA-15”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS

P R E S E N T A:

LAURA IVETTE PEÑA HERNÁNDEZ

TUTOR:

DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

2011





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Hernández Luna Martín Guillermo (FQ, UNAM)

SECRETARIO: Dr. Herrera Nájera Rafael (FQ, UNAM)

VOCAL: Dr. Gómez Cortés Luciano Antonio (IF, UNAM)

1^{er}. Suplente: Dr. Roquero Tejeda Pedro (FQ, UNAM)

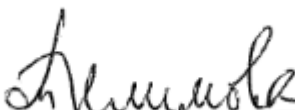
2^{do}. Suplente: Dra. Klimova Berestneva Tatiana Eugenievna (FQ, UNAM)

Lugar donde se realizó la tesis:

Facultad de Química, UNAM, Conjunto E, laboratorio 222, Paseo de la Investigación Científica s/n, México D. F.

TUTOR DE TESIS:

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva



A mis padres, a Sandra y a Diego

Quien se alza de puntillas
no se yergue firmemente.

Quien se apresura
no llega lejos.

Quien intentar brillar
vela su propia luz.

Quien se defiende a sí mismo
no puede saber quién es realmente

Quien ejerce poder sobre otros
no tiene poder sobre si.

Quien se aferra a su trabajo
no creará nada duradero

Si quieres armonizar con el Tao,
haz tu tarea y suéltala luego.

Lao Tse

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Tatiana Klimova por su dirección en la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca 235344 brindada durante mis estudios de maestría.

Al proyecto de CONACyT 100945 por el financiamiento otorgado.

A la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA) y al Departamento de Supercómputo de la UNAM por el acceso a KanBalam.

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por los análisis de DRX de ángulos bajos y polvos.

A la Q. I. Ma. Cecilia Salcedo Luna por el apoyo en el análisis de muestras por DRX de polvos.

Al I. Q. Iván Puente Lee por los análisis de microscopía HRTEM.

A las Q. Margarita Portilla Bauza y Q. Elvira Reynosa Herrera por su colaboración en la realización de los análisis de TGA y DTG.

A los miembros del jurado por sus correcciones y valiosos comentarios en la revisión de este trabajo.

A todos mis compañeros de laboratorio por hacer más amena mi estancia en el Lab-222.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad que me ha brindado.

ABSTRACT:

The need to improve the removal of sulfur from gasoline and diesel oil by means of deep hydrodesulfurization (HDS) is driven by the new environmental legislations. Many efforts are aimed to design more active and selective HDS catalyst. It is known that the β -CoMoO₄ crystalline phase is formed in CoMo/SBA-15 catalysts. This crystalline phase decreases the activity and promotes the agglomeration of the active phase on the support. Chelating agents such as ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and citric acid (CA) could be increase the activity of supported catalyst.

In the present work, we studied the effect of EDTA and CA in CoMo/SBA-15 catalysts on their performance. Three series of catalysts were prepared, one with EDTA, other with CA and the reference one without chelating agent, using coimpregnation method and different Co and Mo nominal charges (MoO₃ = 6, 12, 18 wt%), the molar ratio Mo:Co=2:1 was maintained in all samples.

The impregnation solution was characterized by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis.) and density functional theory (DFT). Catalysts were characterized by thermal analysis (TGA, DTG), nitrogen physisorption, small-angle and power x-ray diffraction (s. a. XRD and XRD), temperature-programmed reduction (TPR), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (DRS), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and tested in HDS of dibenzothiophene (DBT).

UV-vis. showed the formation of Co complexes with EDTA and CA in impregnation solutions. It was found that EDTA and CA addition changed the molybdenum (Mo) species and their interaction with the support. The TPR experiments showed a change in the reduction temperature of Mo⁶⁺ species, which increased in catalyst prepared with EDTA and decreased in those prepared with CA. Powder XRD showed in the EDTA and CA-containing catalysts a decrease in the β -CoMoO₄ crystalline phase formation. HRTEM revealed an increase in the stacking and decrease in the average length at CoMoS active phase particles by the use of EDTA and CA. EDTA and CA addition for the catalysts with the same nominal charge increased significantly DBT HDS activity and the preference for the hydrogenation route.

RESUMEN:

La necesidad de mejorar la remoción de azufre de las gasolinas y el diesel por el proceso de hidrodesulfuración profunda (HDS) es debido a las nuevas legislaciones ambientales. Muchos esfuerzos se están llevando a cabo para diseñar catalizadores más selectivos y activos en HDS. Es sabido que la fase cristalina β -CoMoO₄ se forma en los catalizadores CoMo/SBA-15. Esta fase cristalina disminuye la actividad y propicia la aglomeración de la fase activa en el soporte. Agentes quelantes como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el ácido cítrico (AC) pueden ser utilizados para incrementar la actividad de catalizadores soportados.

En el presente trabajo, se estudió el efecto del EDTA y el AC sobre el comportamiento de los catalizadores CoMo/SBA-15. Tres series de catalizadores fueron preparados, una con EDTA, otra con AC y la referencia sin agente quelante usando el método de coimpregnación y diferentes cargas nominales (MoO₃ = 6, 12, 18% en peso), y la relación molar proporcional Mo:Co = 2:1 fue mantenida en todas las muestras.

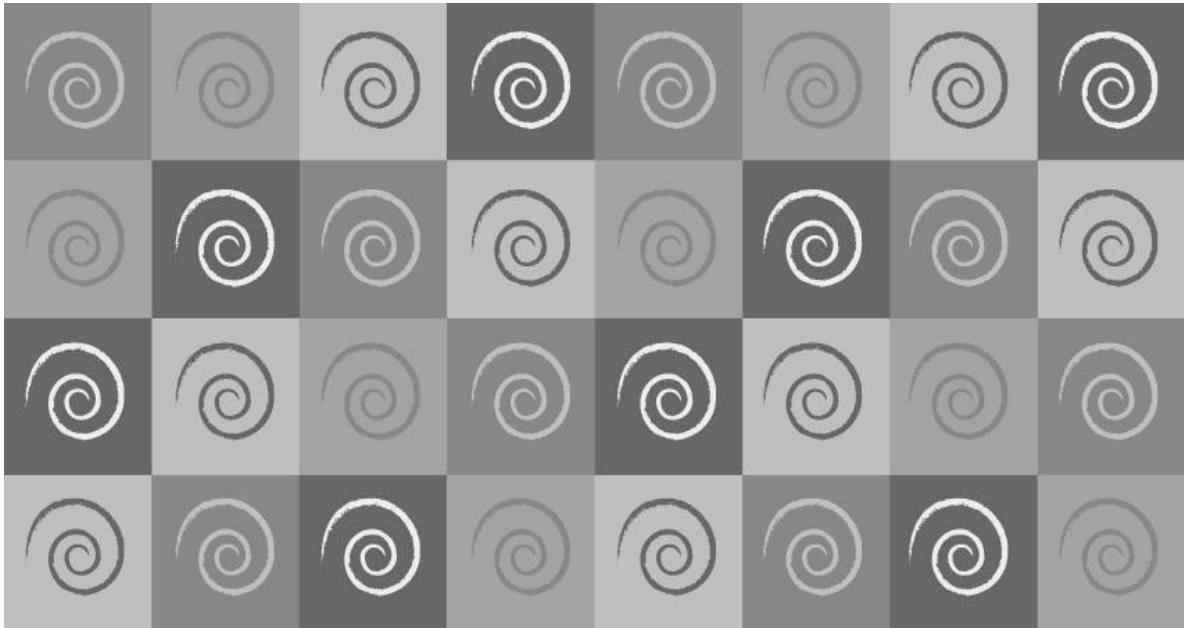
Las soluciones de impregnación fueron caracterizadas por espectroscopía UV-visible (UV-vis.) y por la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Los catalizadores fueron caracterizados por análisis termogravimétricos (TGA, DTG), fisiorción de nitrógeno, difracción de rayos X de ángulos bajos y polvos (DRX a. b. y polvos), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y probados en la HDS del dibenzotiofeno (DBT).

El UV-vis. mostró la formación de complejos de Co con EDTA y AC en las disoluciones de impregnación. Se encontró que la adición de EDTA y AC modifica las especies de molibdeno (Mo) y su interacción con el soporte. Los experimentos de TPR mostraron un cambio en la temperatura de reducción de las especies de Mo⁶⁺, la cual se incrementó en los catalizadores con EDTA, mientras que en los catalizadores con AC disminuyó. La DRX de polvos mostró que el EDTA y el AC disminuyen la formación de la fase cristalina β -CoMoO₄. La HRTEM reveló que el uso de EDTA y AC incrementa el apilamiento y disminuye la longitud promedio de la fase activa. La adición del EDTA y AC en los catalizadores de la misma carga nominal incrementa significativamente la actividad en la HDS de DBT y da preferencia a la ruta de hidrogenación.

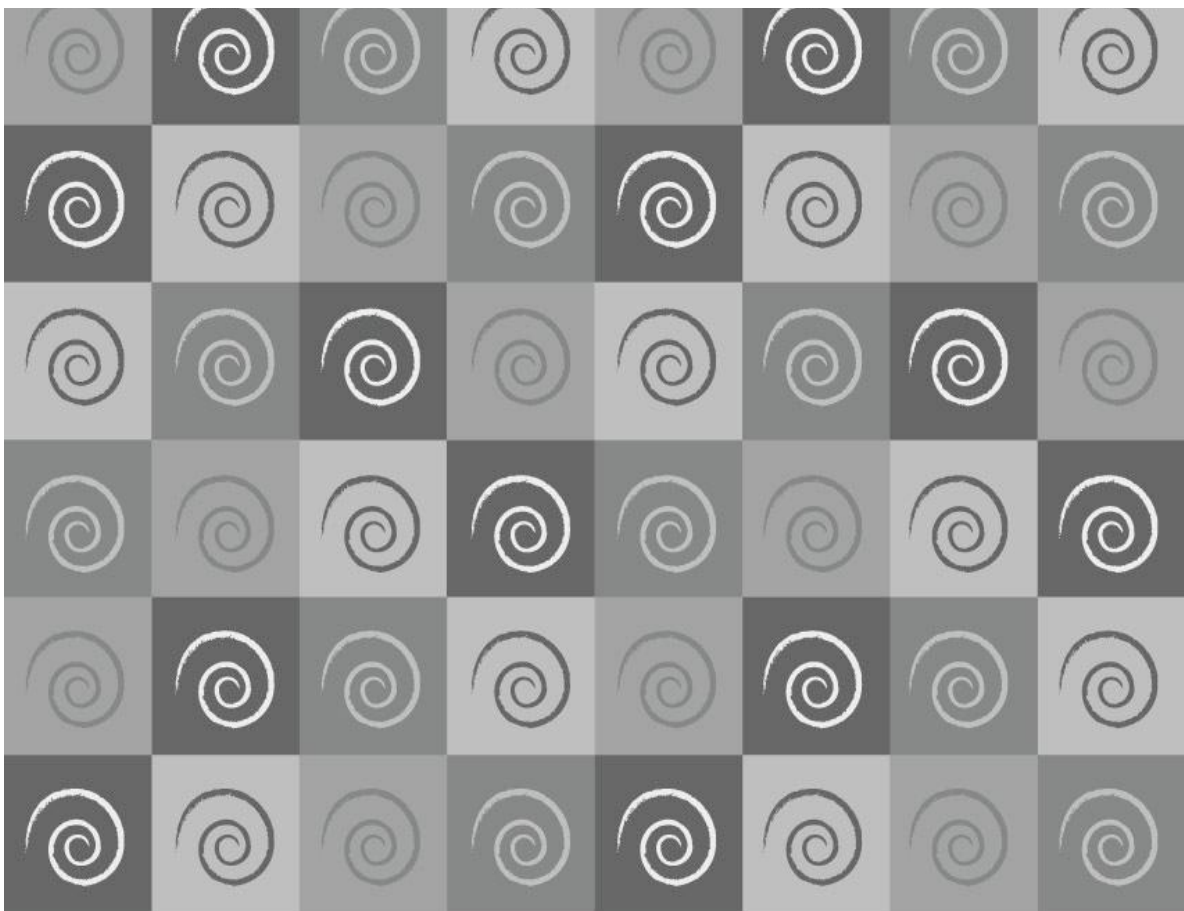
Abreviatura	Significado	Por sus siglas en inglés
AC	Ácido cítrico	
API	Instituto estadounidense del petróleo	American Petroleum Institute
BET	Brunauer-Emmett-Teller	
BF	Bifenilo	
BJH	Barret -Joyner-Halenda	
CHB	Ciclohexilbenceno	
CyDTA	Ácido ciclohexildiaminotetraacético	
DBT	Dibenzotiofeno	
DCH	Diciclohexilo	
diA-EDTA	Etilendiaminotetracetato diácido de amonio	
DRS UV-Vis.	Espectroscopia UV-Vis de reflectancia Difusa	Diffuse Reflectance Spectroscopy Ultraviolet-Visible
DRX	Difracción de Rayos X de polvos	
DRX a.b.	Difracción de Rayos X de ángulos bajos	
DSD	Desulfuración directa	
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético	
HDM	Hidrodeshmetalización	
HDN	Hidrodeshnitrogenación	
HDS	Hidrodeshsulfuración	Hydrodesulfurization
HDT	Hidrotratamiento	
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno	
HMA	Heptamolibdato de amonio	
HID	Ruta de hidrogenación	
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
NO _x	Óxidos de nitrógeno	
NTA	Ácido nitriloacético	
ppm	Párculas por millón	
SBA-15		Santa Barbara Amorphous 15
SKM	Shuster- Kubelka-Munk	
SO _x	Óxidos de azufre	
TEOS	Tetraetilortosilicato	
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno	
TPR	Reducción a Temperatura Programada	Temperature Programmed Reduction
UBS	Ultra bajo azufre	
XAFS	Estructura fina de absorción de rayos X	X-Ray absorption fine structure

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	5
2.1 Procesos para desulfurar el petróleo.....	6
2.2 Hidrotratamiento.....	7
2.2.1 Hidrodesulfuración.....	8
2.3 Reactividad de los diferentes compuestos de azufre en HDS.....	10
2.4 Mecanismo de hidrodesulfuración para el dibenzotiofeno (DBT).....	12
2.5 Catalizadores de HDS.....	13
2.6 Generalidades de los catalizadores CoMo.....	16
2.7 Componentes de un catalizador de HDS.....	17
2.7.1 Fase activa y promotor.....	18
2.7.2 Soportes empleados en HDS.....	26
2.7.3 Uso de ligantes como aditivos en la preparación de catalizadores HDS.....	29
3. OBJETIVOS.....	36
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	38
4.1 Síntesis del soporte SBA-15.....	39
4.2 Síntesis de los catalizadores.....	39
4.2.1 Catalizadores Co(x)Mo(y)/SBA-15.....	39
4.2.2 Catalizadores Co(x)Mo(y)Lig/SBA-15.....	40
4.3 Métodos de caracterización.....	41
4.3.1 Fisisorción de nitrógeno.....	41
4.3.2 Métodos termogravimétricos (TG).....	50
4.3.3 Espectroscopia UV-visible en disolución. (UV-vis.).....	52
4.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).....	55
4.3.5 Difracción de rayos x de polvos y de ángulos bajos (DRX y DRX a. b.).....	58

4.3.6 Reducción a temperatura programada (TPR).....	62
4.3.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	64
4.3.8 Métodos Computacionales.....	65
4.4 Pruebas de activación catalítica.....	65
4.4.1 Activación de los catalizadores.....	65
4.4.2 Evaluación de la actividad catalítica.....	66
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	67
5.1 Caracterización de las soluciones de impregnación.....	68
5.1.1 Métodos computacionales.....	68
5.1.2 UV-visible en solución (UV-vis.).....	70
5.2 Caracterización de los catalizadores.....	73
5.2.1 Análisis térmico por métodos termogravimétricos (TGA, DTG)....	74
5.2.2 Fisorción de nitrógeno.....	80
5.2.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).....	85
5.2.4 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a. b.).....	88
5.2.5 Difracción de rayos X de polvos (DRX).....	90
5.2.6 Reducción a temperatura programada (TPR).....	93
5.2.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	97
5.3 Pruebas de actividad catalítica.....	101
5.3.1 Evaluación de la actividad catalítica.....	101
5.3.2 Distribución de productos y selectividad.....	107
6. CONCLUSIONES.....	117
7. BIBLIOGRAFÍA.....	119
8. ANEXOS.....	125
9. RECONOCIMIENTO.....	143



INTRODUCCIÓN



Actualmente los combustibles más usados como el diesel y la gasolina provienen del petróleo. La quema de estos combustibles fósiles está asociada con la emisión de compuestos dañinos para el medio ambiente y el hombre como óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno (SO_x y NO_x). Las trazas de S en los combustibles representan un problema ambiental a nivel mundial y las nuevas regulaciones del medio ambiente se enfocan en una mayor disminución en el contenido de S.

Tabla 1.1: Estándares de contenido S permitido para el diesel en algunos países [2].

Región	País	S (ppm)	Año de la norma
América	EU	<10	
	Argentina	50	2008
	Brasil	50	2009
	Chile	50	2010
	México	15	2009
	Perú	50	2010
Pacífico y Asia	China	500	2005
	Hong Kong	50	2010
	India	50	2005
	Singapur	50	2005
	Taiwán	50	2007
	Australia	10	2009
Europa	Francia	<10	
	Alemania	<10	
	Dinamarca	<10	
	Suiza	<10	

Mario Molina y col. [1] en su propuesta para limpiar el aire de la ciudad de México en los diez próximos años propone introducir combustibles con un contenido de S ultra bajo (UBS). En su reporte expone que esto implica una inversión de entre 2 mil a 4 mil millones de dólares en el mejoramiento y empleo de nuevas tecnologías en las 6 refinerías mexicanas actuales.

En la Tabla 1.1 se muestra el contenido de S estándar permitido en el diesel a nivel mundial por país. Cabe señalar que en la mayoría de las naciones se trata de tener combustibles con un máximo de 50 ppm (partículas por millón) de azufre, pero la tendencia de los países industrializados es llegar a menos de 10 ppm de S (diesel de ultra bajo azufre, DUBA).

En México la NOM-86-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 especifica las siguientes características en los combustibles que se muestran en la Tabla 1.2

Tabla 1.2: Contenido de azufre permitido en los combustibles mexicanos.

Combustible	Contenido de azufre (ppm)
Pemex Premium	80 máx.
Pemex Magna	30 a 80 máx.
Pemex Diesel	15 máx.
Diesel (para motores del servicio agrícola o marino)	5000 máx.

México cuenta con tres tipos de petróleo de donde se extraen los combustibles [3]:

- a) Maya: Pesado con densidad de 22 ° API y 3.3% de S en peso.
- b) Istmo: Ligero con una densidad de 33.6 ° API y 1.3% de S en peso.
- c) Olmeca: Super ligero con una densidad de 39.3 ° API y 0.8% de S en peso.

De estos tres tipos de petróleo, el crudo Maya es el que se extrae en mayor proporción y es el que contiene una mayor cantidad de compuestos azufrados.

Debido a las normas ambientales y a los crudos más pesados se requiere mejorar los procesos de Hidrotratamiento (HDT), en especial al proceso de hidrodesulfuración (HDS). El proceso de HDS tiene como objetivo la remoción del azufre del petróleo.

Dentro del proceso de refinación la razón por la que es importante el proceso de HDS es evitar el envenenamiento de los catalizadores de hidrocraqueo y reformación catalítica.

Existen varias formas de mejorar el proceso de HDS como:

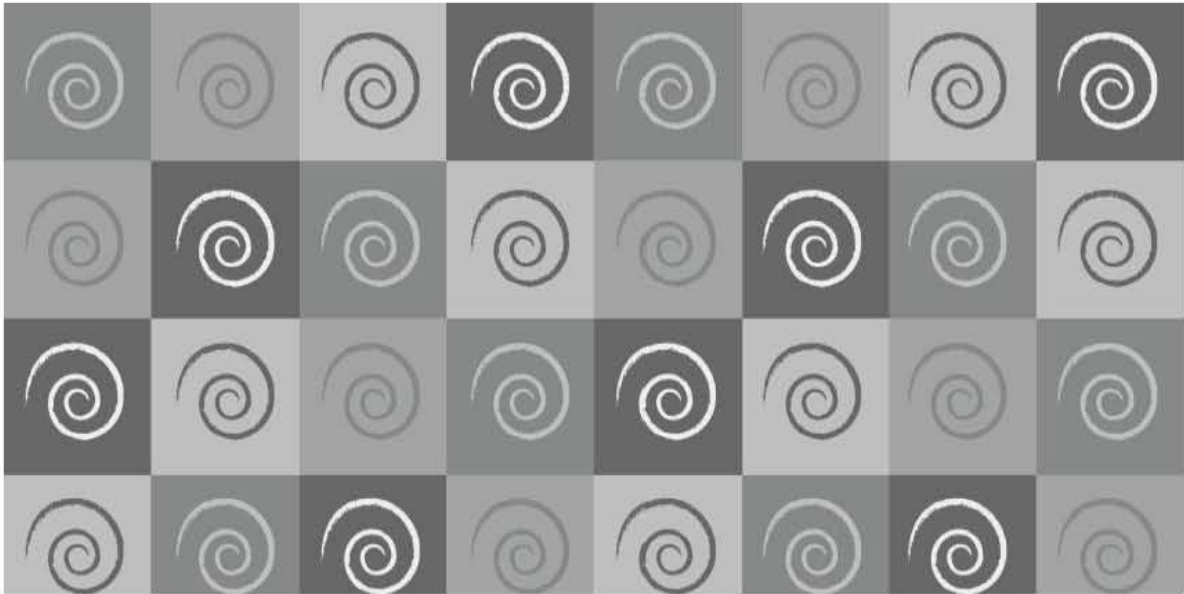
- a) Implementar condiciones más severas en el proceso (como aumentar la temperatura y presión).
- b) Reconfigurar las instalaciones actuales con nueva tecnología e innovar con nuevos procesos.
- c) Desarrollar nuevos catalizadores más activos, así como más selectivos.

Dentro de estas opciones la que resulta más viable es la de desarrollar catalizadores más activos y selectivos. El desarrollo de nuevos catalizadores se ha enfocado en dos vertientes, por un lado el uso de catalizadores másicos o no soportados y por el otro la mejora del catalizador tradicional $\text{Co(Ni)Mo(W)/Al}_2\text{O}_3$. Los catalizadores másicos [4] permiten disminuir el contenido de S a 15 ppm por lo que cumplen con la norma. Sin embargo, su contenido en metal (Mo o Co o metales nobles) supera el 75% y tienen un elevado costo, por lo que no han sido ampliamente aceptados [5, 6]. El catalizador tradicional no cumple con la norma, sin embargo es barato y todavía es ampliamente utilizado.

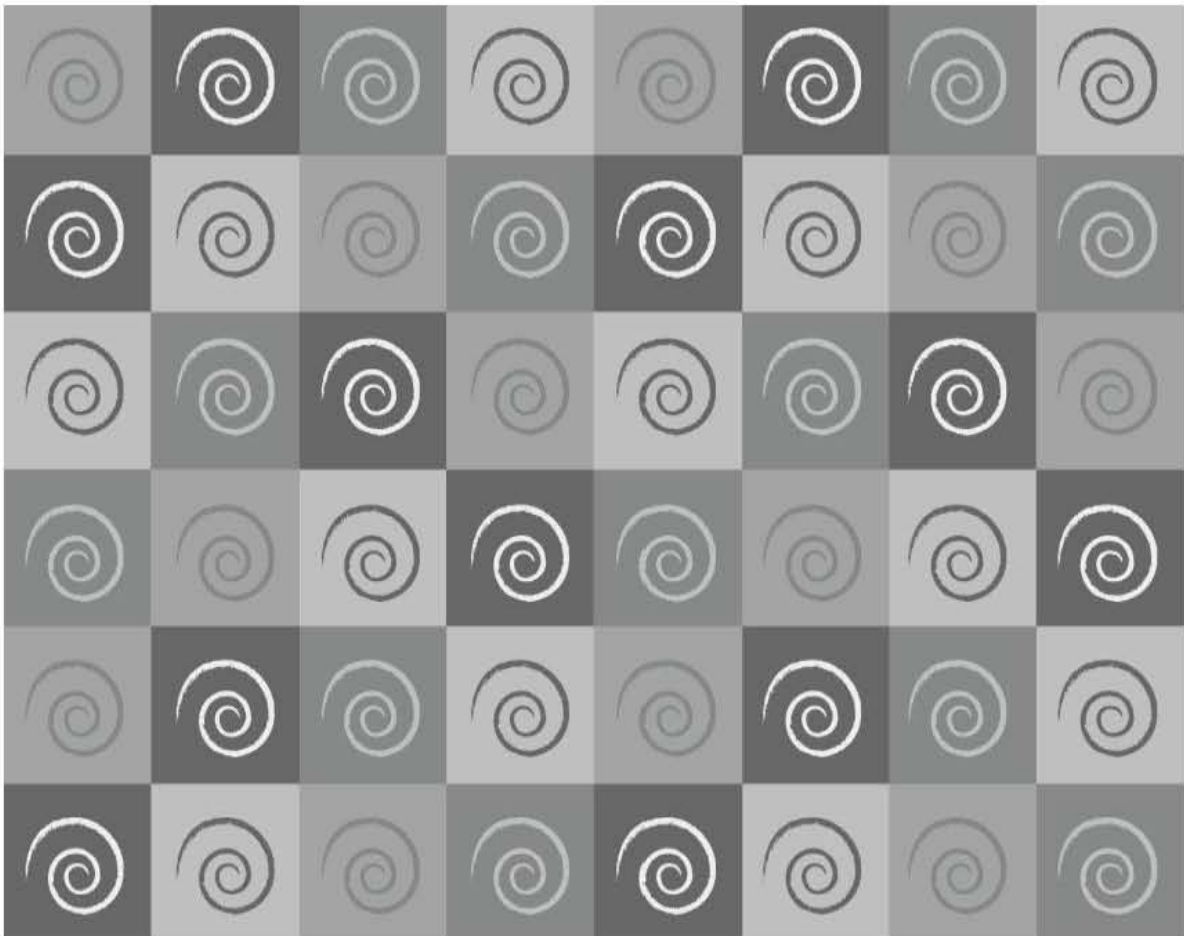
En busca de mejoras al catalizador tradicional se ha propuesto el uso de sílices mesoestructuradas como el SBA-15 por su estabilidad y alta área superficial (alrededor de $800 \text{ m}^2/\text{g}$). También se ha propuesto el uso de ligantes como el ácido cítrico (AC) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) los cuales en estudios recientes han mostrado entre otros beneficios, un aumento de la actividad [7-10].

Por ello en este trabajo se prepararon tres series de nuevos catalizadores de HDS tomando como base el catalizador CoMo/SBA-15 modificándolo con AC, EDTA o en ausencia de ligante. Estos catalizadores se prepararon con tres diferentes cargas metálicas manteniendo una relación molar Mo:Co 2:1, utilizando el método de coimpregnación:

Los catalizadores preparados se caracterizaron a través de análisis termogravimétrico (TGA, DTG), fisisorción de N_2 , DRX de polvos y ángulos bajos, SEM-EDX, DRS, UV-vis y TPR. Para evaluar la actividad catalítica se llevó a cabo la reacción de HDS de dibenzotiofeno con una concentración de 2600 ppm de S.



ANTECEDENTES



2.1 Procesos para desulfurar el petróleo

A continuación se enlistan algunos de los procesos que tienen como objetivo eliminar el S de las corrientes del petróleo.

Hidrodesulfuración: Es el proceso más empleado para desulfurar los compuestos del petróleo. Consiste en la reacción de la corriente del petróleo a tratar con un catalizador en atmósfera de H_2 , de este proceso se hablará en los siguientes apartados.

Desulfuración por líquidos iónicos: Los líquidos iónicos son sales orgánicas que se encuentran en estado líquido a temperaturas menores de $100^\circ C$. Los iones orgánicos de los líquidos iónicos se pueden diseñar y combinar para ser selectivos al S. La desulfuración por este método se basa en el proceso de extracción y se lleva a cabo en condiciones suaves [11].

Biodesulfuración: Muchos microorganismos requieren de S para crecer y realizar sus actividades biológicas. A través de sus enzimas varios microorganismos pueden remover el S del petróleo en condiciones suaves [11].

Adsorción: Se basa en el fenómeno de adsorción. Emplea materiales con capacidad para adsorber compuestos azufrados desde fases gaseosas y líquidas. Los adsorbentes cuentan con áreas específicas altas y volúmenes de poros grandes, además de que la superficie puede interaccionar químicamente con los compuestos de S [12].

Desulfuración oxidativa: Es un proceso que se lleva a cabo en dos etapas. La primera es un proceso de oxidación de compuestos azufrados y la segunda es un proceso de extracción de los productos oxidados en fase líquida. Este proceso utiliza óxidos de nitrógeno, ozono, sales de peróxido, hidroperóxidos entre otros, como oxidantes que pueden donar átomos de oxígeno a los compuestos azufrados. Al terminar la reacción los compuestos oxidados y el solvente son separados de la fase líquida ligera por decantación [13].

Los procesos de desulfuración por líquidos iónicos, biodesulfuración, adsorción y desulfuración oxidativa dan buenos resultados, sin embargo se proponen para ser usados como procesos complementarios después del de hidrodesulfuración.

2.2 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) es un proceso catalítico que sirve para remover elementos no deseados de las corrientes del petróleo por medio de una reacción con hidrógeno. El HDT implica pequeños cambios en la estructura molecular de los reactivos, pero tratando de mantener estructuras similares a las iniciales [14].

Los elementos que se remueven por este proceso son: azufre (S), nitrógeno (N), oxígeno (O), y trazas de metales, así que el HDT se divide en los siguientes procesos:

- HDS: hidrodesulfuración.
- HDN: hidrodesnitrogenación.
- HID: hidrogenación.
- HDM: hidrodesmetalización.

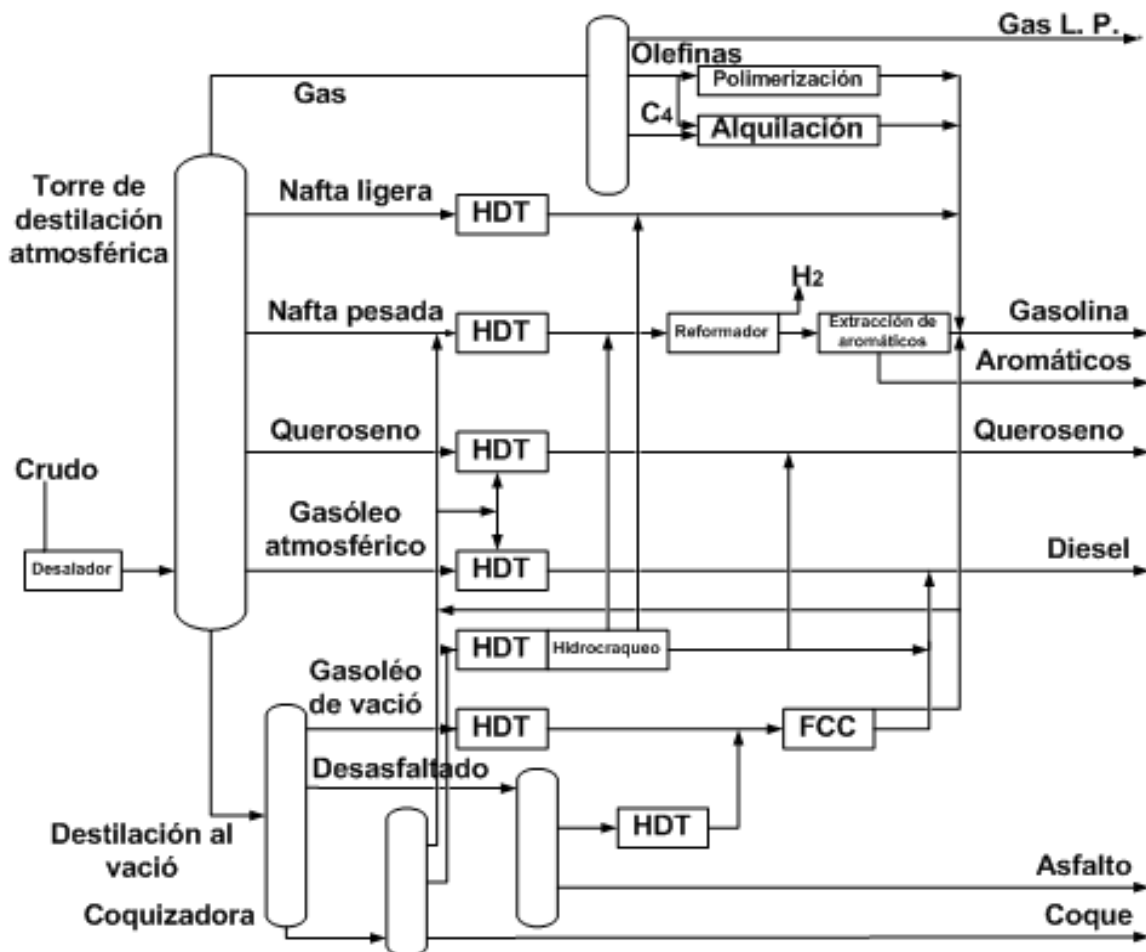


Figura 2.1: Esquema de una refinería [15].

En la Figura 2.1 se muestra un esquema general de una refinería. El crudo pasa primero por un sistema de desalado y después se destila a presión atmosférica para obtener diferentes corrientes caracterizadas por diferentes intervalos de punto de ebullición, dependiendo de la corriente a tratar serán las características de HDT requerido. Las fracciones que tienen un mayor punto de ebullición y los residuos no volátiles son las que presentan mayor cantidad de moléculas con heteroátomos difíciles de remover.

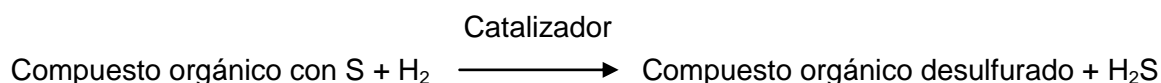
El HDT es un proceso que mejora la calidad de los hidrocarburos, además de que se obtienen productos libres de compuestos nocivos hacia el ambiente. Actualmente en México está aumentando la producción de crudo pesado, lo cual implica un aumento en las corrientes de la cantidad de heteroátomos y moléculas complejas que complican el proceso de HDT. De ahí la importancia de desarrollar nuevas tecnologías encaminadas al mejoramiento de este proceso.

2.2.1 Hidrodesulfuración

Dentro de los procesos de hidrotratamiento el más importante es el proceso de hidrodesulfuración (HDS), debido a que el azufre presente en el petróleo representa la mayor impureza. El S se encuentra en el petróleo formando parte de estructuras de mercaptanos, sulfuros, tioles, tiofenos y dibenzotiofenos, entre otros [15].

La hidrodesulfuración es un proceso de refinación catalítica que consiste en la reacción entre una corriente de H_2 y compuestos con azufre en presencia de un catalizador. Con este proceso se obtiene una corriente libre de azufre y H_2S [14].

La reacción que se lleva a cabo en el proceso de HDS es la siguiente:



Las condiciones de HDS comúnmente usadas de temperatura y presión para las diferentes corrientes del crudo se muestran en la Tabla 2.1

Tabla 2.1: Condiciones de proceso y consumo de hidrógeno para el HDT de diferentes fracciones del petróleo [15].

Proceso de Hidrotratamiento	T (° C)	P_{H_2} (atm)	Consumo de H_2 (u. a.)
Nafta	320	10-20	2-10
Queroseno	330	20-30	5-15
Gasóleo Atmosférico	340	25-40	20-40
Gasóleo de Vacío	360	50-90	50-80
Residuo atmosférico de desulfuración	370-410	80-130	100-175
Gasóleo de Vacío después de hidrocraqueo	380-410	90-140	150-300
Residuo después de hidrocraqueo	400-440	100-150	150-300

En la Figura 2.2 se muestra una unidad de HDS.

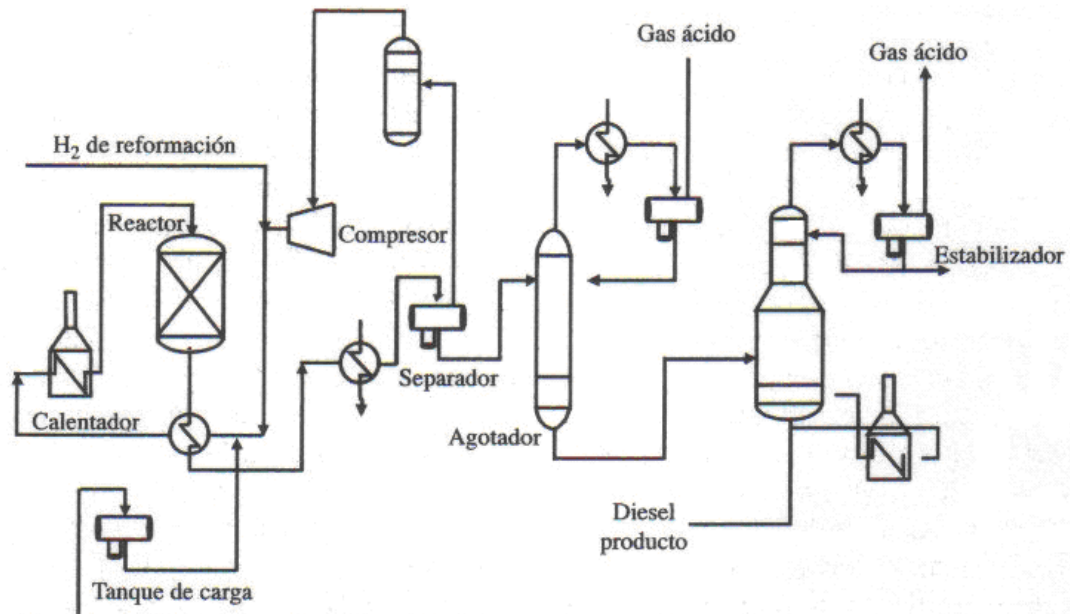


Figura 2.2: Unidad típica de hidrodesulfuración [15].

El proceso de hidrodesulfuración se puede dividir en los siguientes subprocesos:

Sección de reacción: La corriente a desulfurar se pasa a través de una bomba a un tren de reacción donde se calienta por medio de intercambiadores de calor y después

se mezcla con el H₂ de recirculación y de alimentación que vienen de un compresor, también previamente calentados. La corriente de alimentación entra por el cabezal de reacción. Dentro del reactor se tienen tres fases: gas, líquida y sólida.

El reactor de HDS es un reactor de camas catalíticas fijas. La reacción de HDS es altamente exotérmica por lo que es importante controlar la temperatura de reacción, para ello se inyecta al reactor gas “quenched” (He y Ar o He y N₂).

La corriente de productos se enfría y se manda a un tanque separador de alta presión, donde se separa la corriente gaseosa (H₂, H₂S y productos ligeros producidos) de la corriente líquida (compuestos orgánicos desulfurados: diesel, gasolina, etc.).

La corriente gaseosa se enfría y se separa el H₂, H₂S y los productos ligeros (gas amargo) del agua.

Sección de tratamiento de H₂S: La corriente de gas amargo se manda a una torre lavadora donde el H₂S se remueve por medio de una reacción con una “amina pobre” (solución acuosa de dietilamina al 20%). La “amina rica” se regenera para volver a ser utilizada en el proceso, mientras que los gases resultantes ricos en H₂ se pasan a un absorbedor.

Sección de purificación de hidrógeno: La corriente de H₂ obtenida pasa a un absorbedor donde las impurezas de la corriente (hidrocarburos ligeros y NH₃) quedan atrapadas y se devuelve una corriente de H₂ de recirculación con una pureza mayor al 99.9% y menor presión.

2.3 Reactividad de los diferentes compuestos de azufre en HDS

Eliminar el azufre de las corrientes del petróleo es una tarea que se complica a medida que aumenta la densidad relativa de estos. Ello obedece a que se incrementa el contenido de hidrocarburos con azufre y aumenta la dificultad para eliminarlos debido a la mayor complejidad de su estructura molecular y menor reactividad química.

Dentro de los compuestos que presentan una mayor complejidad molecular se encuentran los compuestos heterocíclicos aromáticos. Un compuesto aromático es aquel que cumple con la regla de Hückel $\pi=4n+2$, donde $n=1, 2, 3\dots$ y π es el número de electrones π . Los compuestos aromáticos son ciclos planos con átomos que presentan una hibridación sp^2 . Los compuestos heterocíclicos aromáticos se diferencian de los

compuestos aromáticos porque contienen un átomo diferente al átomo de carbono formando parte de la estructura cíclica [16].

En la Figura 2.3 se encuentran las estructuras químicas de los compuestos con azufre comunes en las corrientes del petróleo graficados conforme sus puntos de ebullición. Los tipos de compuestos azufrados dentro de las corrientes del petróleo van a depender del origen del crudo, a grandes rasgos se pueden dividir en dos grupos. El primer grupo son los benzotiofenos y otros compuestos con cadenas de sustituyentes alquílicos de 1 a 7 átomos de carbono y el segundo grupo son los dibenzotiofenos con sustituyentes alquílicos de 1 a 5 átomos de carbono. De estos el segundo grupo es el que presenta una mayor complejidad en HDS [2].

Dentro de estos compuestos el dibenzotiofeno (DBT) es uno de los que presenta mayor resistencia a la eliminación de azufre en las gasolinas. De ahí surge que el DBT sea una buena molécula para el estudio de la HDS a nivel laboratorio y ampliamente utilizada hasta la fecha para la evaluación de catalizadores [15].

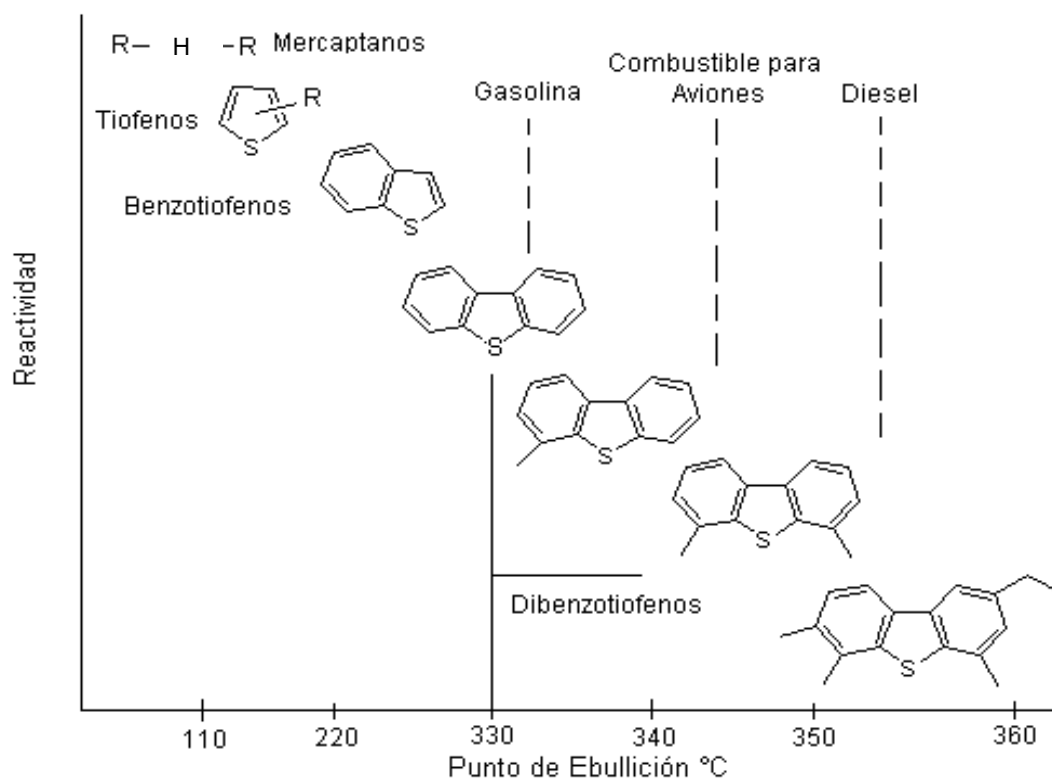


Figura 2.3: Reactividad de los compuestos azufrados para HDS.

2.4 Mecanismo de hidrodesulfuración para el dibenzotiofeno (DBT)

Houalla y col. [17] propusieron el esquema de reacción de HDS del dibenzotiofeno que se muestra en la Figura 2.4:

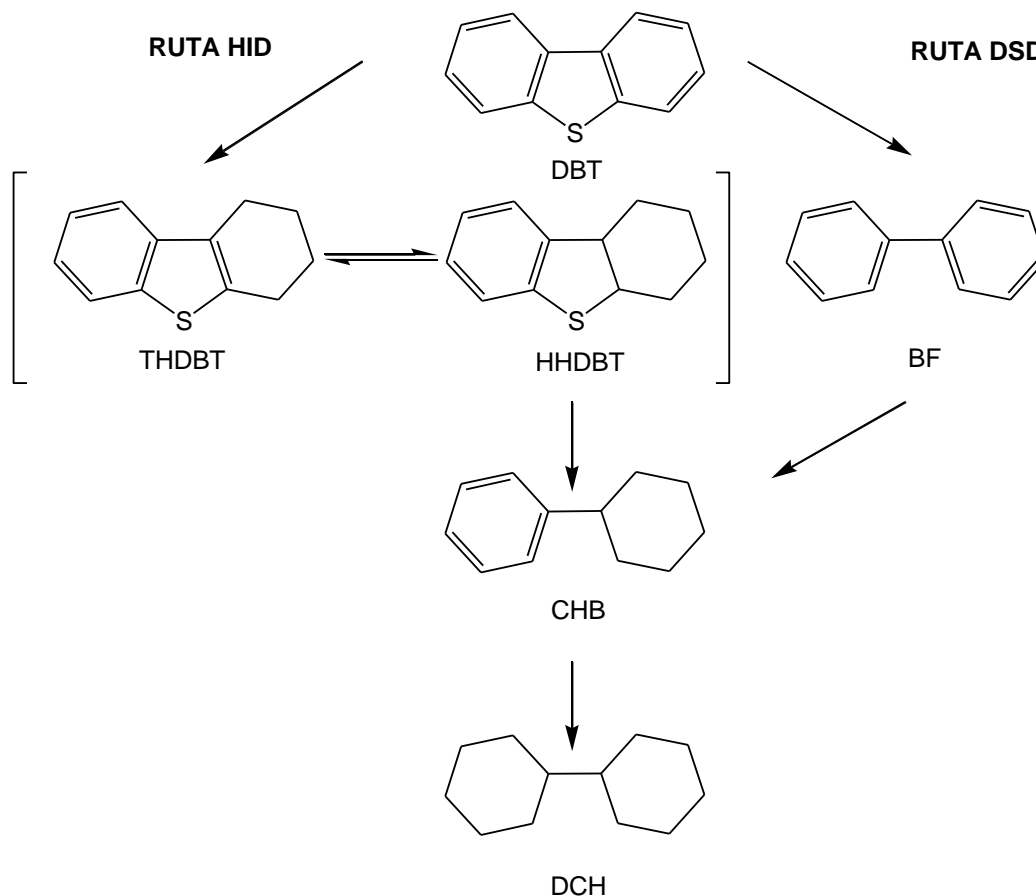


Figura 2.4. Rutas de hidrodesulfuración del DBT [17].

En la Figura 2.4 se muestran dos rutas de reacción:

La ruta de desulfuración directa (DSD) o hidrogenólisis: En donde se obtiene como producto principal al bifenilo (BF).

La ruta de desulfuración previa hidrogenación de uno de los anillos de la molécula azufrada (HID) o hidrogenación: En donde se forman dos intermediarios el tetrahidro-dibenzotiofeno (THDBT) y hexahidro-dibenzotiofeno (HHDBT) que se convierten en el producto ciclohexilbenceno (CHB).

Es importante mencionar que el BF puede hidrogenarse y producir el CHB y de manera lenta este puede reaccionar y producir el dicitohexilo (DCH).

2.5 Catalizadores de HDS

Un catalizador es una sustancia química que disminuye la energía de activación (E_a) requerida para formar el producto intermediario de la reacción y como consecuencia ocurre un aumento en la rapidez de reacción.

En HDS se utilizan catalizadores sólidos. Las reacciones en catalizadores sólidos se llevan a cabo en varias etapas. En la Figura 2.5 2) se ejemplifica una reacción con un catalizador sólido que se lleva a cabo en tres etapas:

1. Adsorción de la molécula A sobre un sitio de adsorción en el catalizador.
2. Reacción en la superficie de la molécula A para producir la molécula B.
3. Desorción de la molécula B.

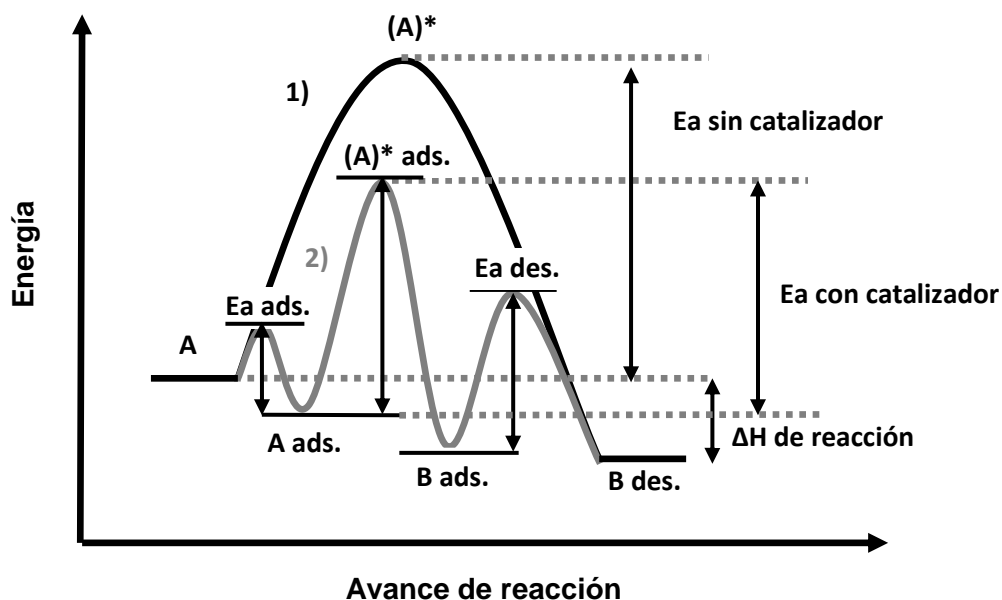


Figura 2.5: Energía contra avance de reacción: 1) para una reacción sin catalizador y 2) para una reacción con catalizador sólido.

Para obtener un catalizador con propiedades óptimas se debe tener interacciones adecuadas entre el sitio de adsorción y el adsorbato. Las interacciones no deben ser muy débiles, si no el reactante no se adsorbe. Pero tampoco no deben ser muy fuertes, debido

a que el producto queda adsorbido en el sitio. A esto se le conoce como el principio de Sabatier.

En los inicios de la catálisis se empezaron a usar sulfuros de metales de transición. Para determinar qué metales de transición cumplían con el principio de Sabatier; Pecoraro y Chianelli realizaron la reacción de DBT con todos los sulfuros de los metales de transición del periodo 3, 4 y 5, excepto con el tecnecio que es radioactivo. Fue obtenida la tendencia mostrada en la Figura 2.6 que se le conoce como curva de volcán [18].

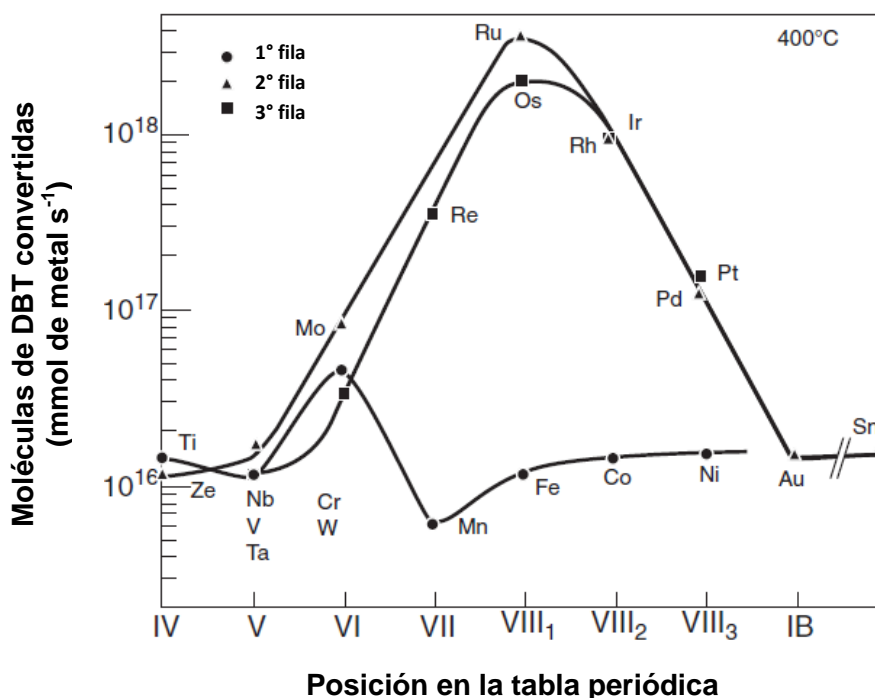


Figura 2.6: Curva de volcán de los sulfuros de metales de transición [18].

En la Figura 2.6 se observa que los sulfuros más activos para la reacción de HDS son los que pertenecen a rutenio (Ru), rodio (Rh), osmio (Os) e iridio (Ir). Estos metales tienen orbitales 4d y 5d vacíos y un alto grado de carácter covalente, lo que permite que electrones de otras moléculas se enlacen con ellos, lo que es una propiedad fundamental en los catalizadores heterogéneos. Sin embargo, son metales nobles y su alto costo los hace inviables para ser usados a nivel industrial.

Posteriormente se descubrió que la adición de Ni o Co a los sulfuros de Mo o W (que son medianamente activos) incrementaba la actividad de 10 a 12 veces. Este efecto

no es producto de sumar las actividades individuales y se le conoce como efecto del promotor [18].

Actualmente los catalizadores de HDS son por lo general sulfuros de molibdeno o tungsteno (MoS_2 o WS_2), promovidos por cobalto o níquel (Co o Ni) y soportados sobre gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

En una reacción de HDS las propiedades que presenta el catalizador son las que determinarán las características y cantidad de los productos desulfurados. Las propiedades que se evalúan en un catalizador para HDS son las siguientes:

Actividad: Es la propiedad de aumentar la rapidez de la reacción con respecto de la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración de los reactantes, etc. También se puede definir como la capacidad de generar un producto deseado en un tiempo razonable [19].

La actividad dependiendo del caso se representa utilizando la rapidez de reacción inicial, con la constante de rapidez o con la conversión de los productos a un tiempo determinado.

Selectividad: Se refiere a favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de posibles productos de la reacción. En otras palabras es la razón entre la cantidad de producto deseado y cantidad de reactivo consumido [19]. En este trabajo se utiliza la siguiente ecuación de selectividad.

$$S = \frac{BF}{CHB} = \frac{\text{Bifenilo}}{\text{ciclohexilbenceno}}$$

Estabilidad: Es la propiedad de mantener la actividad y selectividad en función del tiempo. A nivel industrial el catalizador se desactiva por:

- a) La formación de coque.
- b) A la sinterización, que es la aglomeración de la fase activa.
- c) La contaminación por metales como el arsénico, sodio, vanadio y otros, productos de la corrosión del equipo. Al igual que la contaminación por aditivos [20].

Resistencia mecánica: Es la resistencia al desgaste, dureza y compresión que debe de tener el catalizador en las condiciones de presión y reacción.

2.6 Generalidades de los catalizadores CoMo

En la reacción de HDS se usan como catalizadores el CoMo/ γ -Al₂O₃ y el NiMo/ γ -Al₂O₃. Los catalizadores contienen entre 8 y 16% en peso de fase activa de Mo y entre 1 y 4% en peso del promotor.

Para calcular la cantidad de Co en varios trabajos se ha encontrado que la relación molar adecuada entre promotor y fase activa es la siguiente [18]:

$$\frac{Co}{Co + Mo} = 0.3$$

Houalla y col. [21] estudiaron catalizadores industriales y encontraron que el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ hidrogena tres veces más que el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ para la reacción de DBT.

Bataille y col. [22] estudiaron los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃ con cargas nominales de Mo de 9.3%, Co de 2.5% y Ni de 2.3% en peso respectivamente en la reacción de DBT. Observaron que el catalizador con Co resultó ser 18 veces más activo que el catalizador que contenía solo Mo, mientras que el catalizador con Ni resultó ser 20 veces más activo.

Respecto a las rutas de desulfuración del DBT los catalizadores con Ni prefieren la ruta de HID, mientras que los catalizadores con Co prefieren la ruta DSD [17].

Klimova y Valencia [23] estudiaron el efecto del promotor sobre catalizadores CoMo/SBA-15 y NiMo/SBA-15 con cargas nominales de 3% en peso de CoO o NiO y 12% en peso de MoO₃ en la reacción simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. Encontraron que, de manera similar a los catalizadores soportados sobre alúmina, el catalizador que contiene Ni es más activo (68% de conversión de DBT en 8 horas) que el que contiene Co (43.8% de DBT en 8 horas). Sin embargo, la actividad del catalizador que contiene Co fue menor a la esperada. Esto se debió probablemente a la formación de la fase aglomerada β -CoMoO₄ detectada por DRX en los catalizadores CoMo/SBA-15.

Numerosos estudios han mostrado que los catalizadores CoMo soportados en óxido de silicio presentan la fase cristalina β -CoMoO₄, lo cual no se observa en los catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃ [23-26]. Esto se debe a las débiles interacciones de las fases depositadas con el soporte de óxido de silicio, que promueven la interacción

entre los óxidos de cobalto y óxidos de molibdeno a alta temperatura, producto de la calcinación.

La fase β -CoMoO₄ está conformada por óxidos de Co en coordinación octaédrica y óxidos de Mo en coordinación tetraédrica. Esta fase es estable a temperatura ambiente (Figura 2.7). Brito y Col. [27] sintetizaron la fase β -CoMoO₄ y la estudiaron en la desulfuración de tiofeno, encontrando que esta fase tiene actividad catalítica. Sin embargo, la formación de una fase cristalina implica la aglomeración de la fase activa y el precursor, fenómeno indeseado en catalizadores soportados.

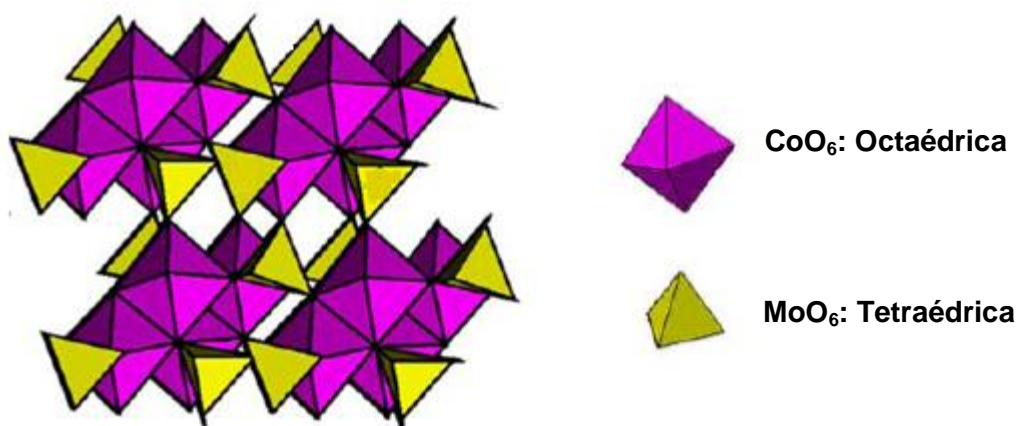


Figura 2.7: Representación poliédrica de la estructura de β -CoMoO₄. Características: grupo espacial: C2/m, parámetros del celda: $a=10.21 \text{ \AA}$, $b=9.31 \text{ \AA}$, $c=7.01 \text{ \AA}$ y ángulo $\beta=106.4^\circ$ [28].

2.7 Componentes de un catalizador de HDS

Los catalizadores de HDS se componen de fase activa, promotor, soporte y aditivos, los cuales se describen a continuación.

2.7.1 Fase activa y promotor

La fase activa es el componente principal del catalizador, es la sustancia activa catalíticamente y la que produce el aumento de la rapidez de la reacción química. Para la reacción de HDS las fases activas más comunes son MoS_2 y el WS_2 .

El promotor es una sustancia poco activa que se agrega al catalizador en menor proporción que la fase activa. El promotor mejora la eficiencia del catalizador considerablemente.

Los promotores se clasifican en dos tipos:

Promotores texturales: Estos promotores no provocan efectos en la energía de activación, ni en las isotermas de adsorción, sino que evitan la formación de microcristales y la pérdida de superficie activa en el catalizador, es decir, conservan o mejoran la dispersión de la fase activa.

Promotores estructurales: Estos promotores cambian la estructura química del catalizador, provocando efectos en la energía de activación y en las isotermas de adsorción. Funcionan promoviendo la formación de un intermediario, produciendo cambios en la estructura electrónica del catalizador, o inhibiendo la preferencia de reacciones favorables energéticamente, pero no deseadas [29].

Los promotores que se usan comúnmente en HDS son el cobalto (Co) y el (Ni). Son promotores tanto texturales, como estructurales, debido a que mejoran la dispersión de la fase activa e interaccionan con ella químicamente.

En la preparación de catalizadores, la fase activa generalmente se deposita con el método de impregnación incipiente el cual se muestra en la Figura 2.8

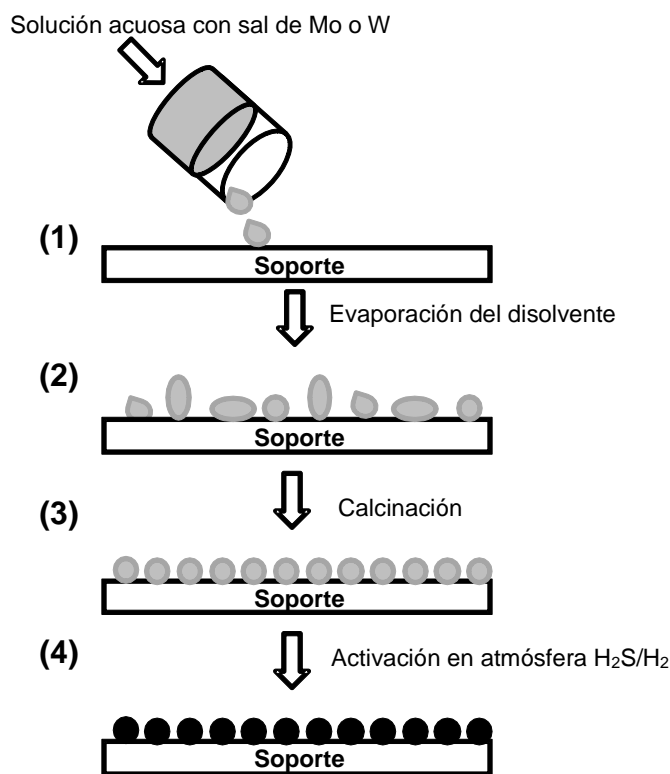
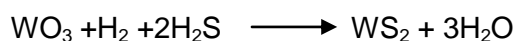
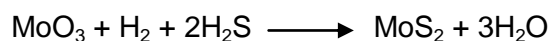
Método de impregnación incipiente

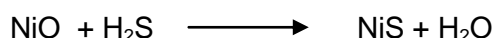
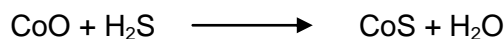
Figura 2.8: Esquema del método de impregnación incipiente.

El método de impregnación incipiente está dado por las siguientes etapas:

- 1) Impregnación de una solución acuosa con una sal que contenga óxido de Mo o W, la cual se impregna al soporte buscando humedecerlo homogéneamente.
- 2) Evaporación del disolvente (H_2O) a temperatura ambiente.
- 3) Calcinación en atmósfera de aire a alta temperatura. El catión de la sal de Mo o W generalmente es volátil y por lo tanto no se queda en el soporte, se obtiene un catalizador con óxido de Mo^{6+} (MoO_3) o W^{6+} (WO_3) distribuido en la superficie.
- 4) La activación del catalizador por medio de una reacción con sulfuro de hidrógeno (H_2S) y H_2 . Con esta reacción queda sobre el catalizador la fase activa que es el MoS_2 o el WS_2 .



Los promotores se adicionan de igual manera por el método de impregnación incipiente. Cabe destacar que las fases metálicas de Co y Ni también pasan de su estado oxidado (CoO y NiO) a su estado sulfurado (CoS y NiS) por medio de las siguientes reacciones:



Las fases activas MoS_2 y WS_2 en presencia de H_2 forman vacancias de azufre. Los sitios activos (lugares donde se lleva a cabo la reacción) son los cationes de Mo^{4+} o W^{4+} que tienen esta vacancia. Las moléculas de compuestos con azufre se adsorben sobre el catalizador y eliminan el azufre formando H_2S . En la Figura 2.9 a) se muestra un esquema de las vacancias de azufre de un catalizador de Mo.

Bataille y col. [22] consideran que los promotores de Co y Ni reducen la fuerza entre los enlaces de molibdeno y azufre, aumentando la actividad del MoS_2 , e incrementando la basicidad de los aniones de azufre compartidos entre el molibdeno y el promotor. En la Figura 2.9 b) se muestra un esquema de las vacancias formadas en un catalizador promovido.

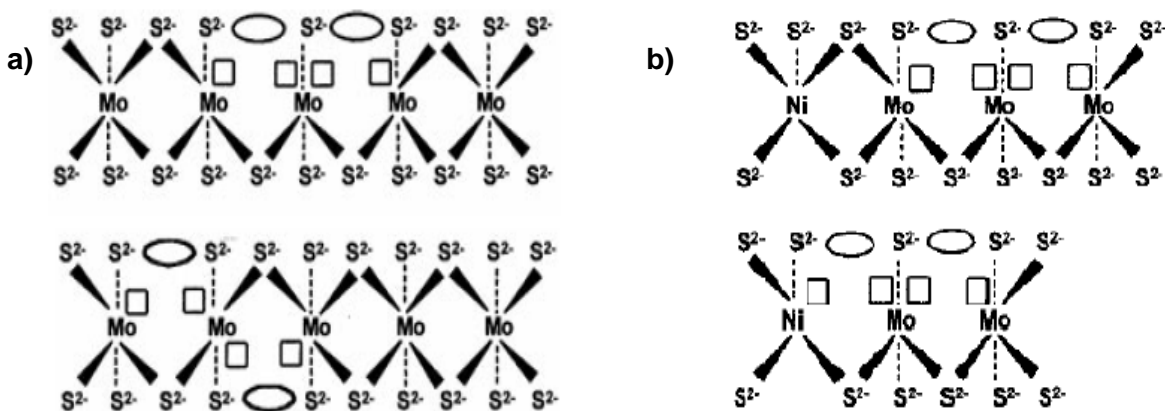


Figura 2.9: a) Sitios activos con dos vacancias de azufre en un catalizador de Mo no-promovido, b) Sitios activos en un catalizador promovido [22].

Existe evidencia experimental de la formación de vacancias. Sin embargo, son pocas las vacancias que se forman y su número depende de la presión parcial de H_2 y la temperatura. Además, la formación de vacancias está relacionada con la estructura

cristalina que presenta la fase activa de MoS₂. Un cristal de MoS₂ que no tiene defectos no tiene vacancias, las vacancias son irregularidades en la estructura cristalina.

J. F. Paul y E. Payen investigaron con la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) la formación de vacancias sobre la superficie activa del MoS₂. Encontraron que la fase activa de MoS₂ presenta dos tipos de bordes: uno que contiene átomos de molibdeno insaturados (llamados bordes 10-10) y otro que contiene átomos de Mo saturados de azufre (llamados borde -1010) [30]. Los sitios se muestran en la Figura 2.10.

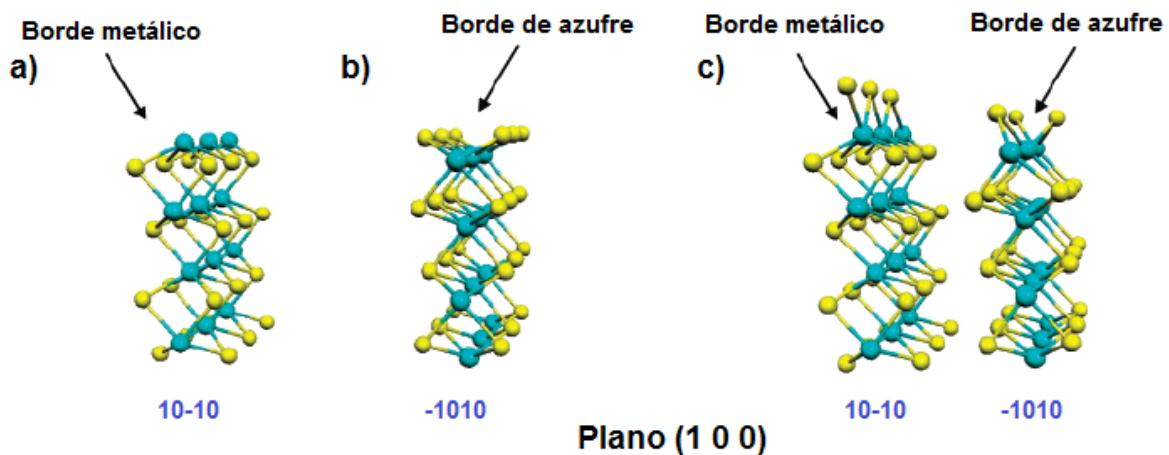


Figura 2.10: Representación cristalográfica de un borde de MoS₂ en el plano (1 0 0): a) 10-10 no estable, b) -1010 no estable y c) 10-10 y -1010 estable, el S se muestra en amarillo y el Mo en azul [30].

Por medio de la teoría de DFT determinaron el mecanismo por el cual el borde de MoS₂ forma vacancias (Figura 2.11).

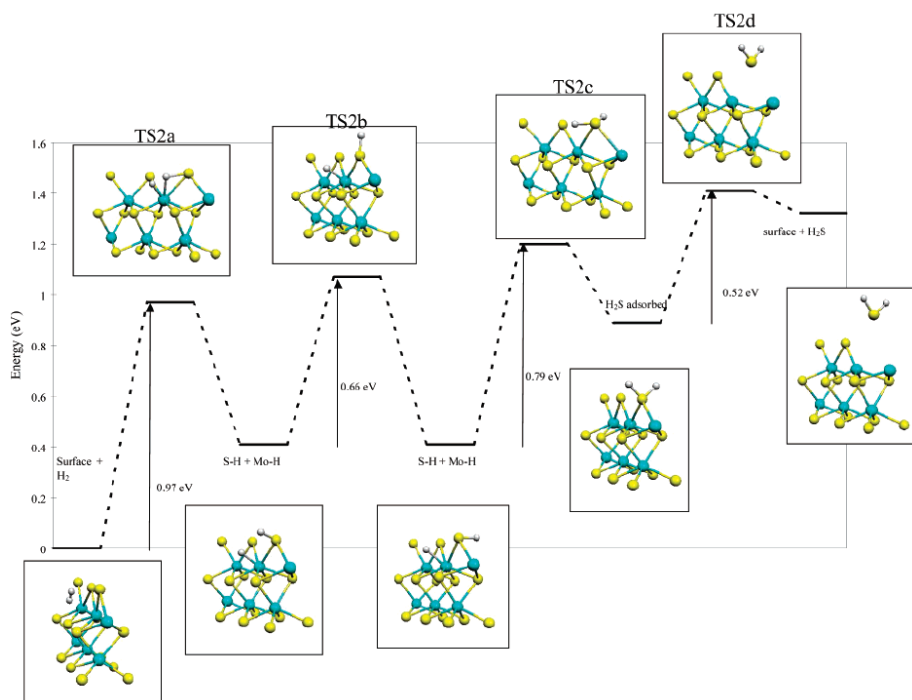


Figura 2.11: Diagrama de energía de la formación de vacancias en el primer átomo de azufre muestra todos los estados de transición e intermedios presentes [30].

Este mecanismo parte de una disociación heterolítica del H_2 que, al adsorberse y reaccionar con el borde de MoS_2 forma los enlaces Mo-H y S-H. La disociación heterolítica de una segunda molécula de H_2 permite la formación de un enlace SH_2 y un segundo enlace S-H. Finalmente el SH_2 se desorbe del borde de MoS_2 .

Este modelo muestra que la formación de vacancias en HDS es un proceso endotérmico y que la etapa determinante es la primera adsorción de H_2 .

Un tema que se sigue discutiendo actualmente es la estructura que presenta la fase activa MoS_2 . S. Helveg y col. [31] sintetizaron nanopartículas de MoS_2 soportadas sobre Au y utilizando la microscopía de barrido por tunelaje obtuvieron imágenes de la fase activa (Figura 2.12). Esta fase presenta la forma de un triángulo, los autores consideran que en un catalizador soportado los bordes se trozan dando lugar a un hexágono.

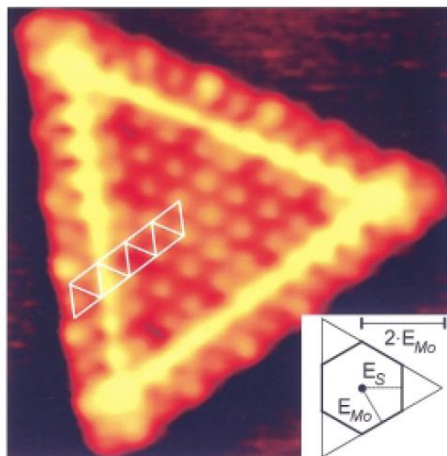


Figura 2.12: Nanopartícula de MoS_2 soportada sobre oro [31].

G. Wu y col. utilizaron la teoría de DFT para calcular la estructura óptima de un clúster de $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$, obteniendo el modelo de la Figura 2.13 [32].

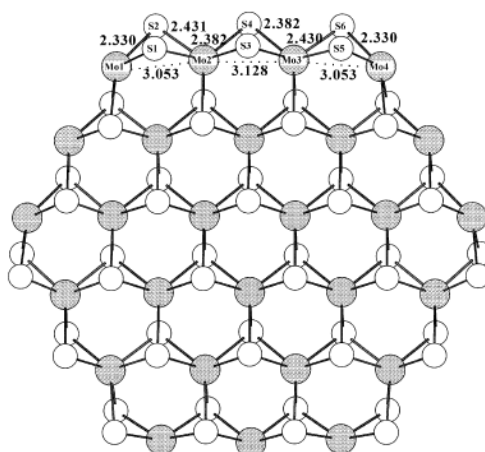


Figura 2.13: Estructura óptima de un clúster de $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$ [32].

Para entender los aspectos estructurales y químicos de los catalizadores se han propuesto varios modelos para representar la fase activa y el promotor. El que se utiliza actualmente es el modelo Co-Mo-S desarrollado por Topsøe [15].

En este modelo, la fase activa y el promotor forman una fase mixta Co-Mo-S, donde el promotor se encuentra en el borde MoS_2 en forma tetraédrica por medio de enlaces de azufre (Figura 2.14). El promotor Co también puede presentarse formando especies cristalinas aisladas que no tienen actividad catalítica.

Las fases Co-Mo-S se dividen en dos dependiendo de las interacciones:

La fase Co-Mo-S I: Que presenta fuertes interacciones con el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, probablemente debido a los enlaces Mo-O-Al localizados en los bordes. Esta fase se presenta en catalizadores calcinados a bajas temperaturas.

La fase Co-Mo-S II: Donde la fase activa no presenta interacciones con el soporte Al_2O_3 . Esta fase se presenta en catalizadores calcinados a altas temperaturas, preparados con agentes quelantes, aditivos o carbón.

Estas fases presentan diferente actividad catalítica, siendo la fase Co-Mo-S II la que presenta mayor actividad [33].

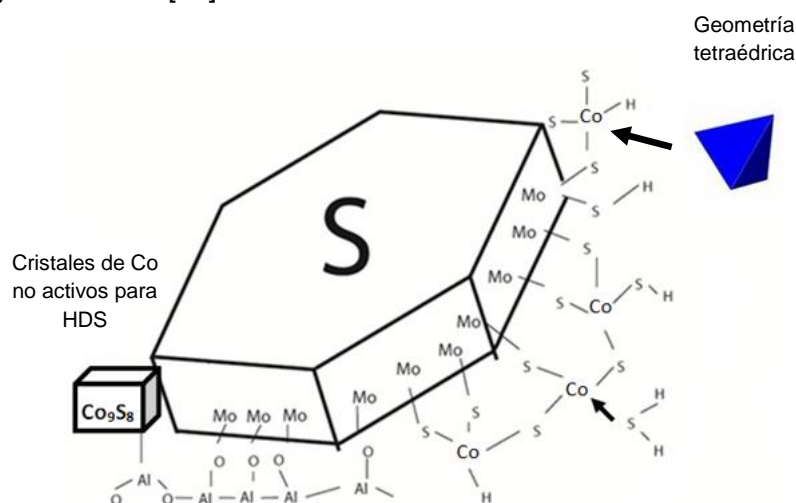


Figura 2.14: Cristal de MoS_2 . Modelo de Topsøe [34].

La forma en que el reactivo se adsorbe sobre la fase activa determina la selectividad hacia los productos. En el caso del DBT, si la adsorción en el catalizador es preferentemente plana se produce la reacción de hidrogenación (ruta HID), mientras que si la adsorción es preferentemente perpendicular se produce la reacción de hidrogenólisis (ruta DSD).

La preferencia hacia alguna de las rutas se explica por medio de la estructura de la fase activa. En el modelo de Topsøe se propone que en la esquinas del cristal de MoS_2 se lleva la reacción de hidrogenólisis, mientras que en los bordes se lleva a cabo la reacción de hidrogenación. Daage y Chianelli [35] proponen el modelo de borde-orilla, en este modelo se considera que en los sitios de esquina y borde se lleva a cabo la reacción de

hidrógenolisis, mientras que en los sitios de orilla se lleva a cabo la reacción de hidrogenación. El plano basal (001) se considera inactivo catalíticamente (Figura 2.15).

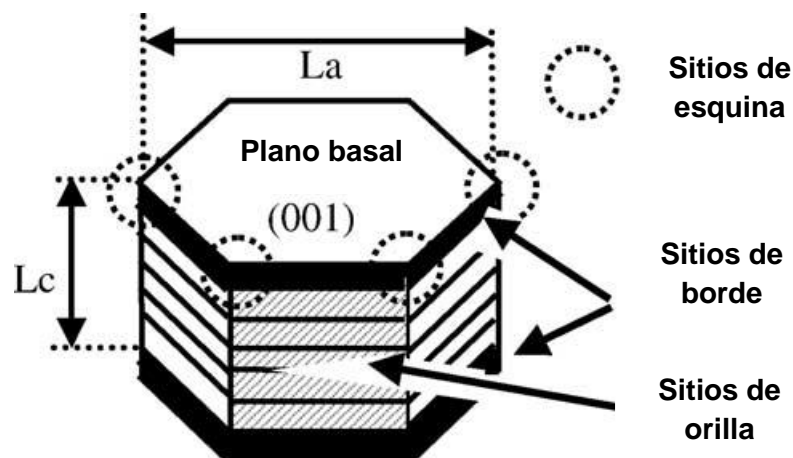


Figura 2.15: Representación del modelo borde-orilla [36].

A través del modelo de borde-orilla se puede deducir que a mayor número de pilas (L_c) se tendrá un catalizador con preferencia hacia la ruta HID porque se incrementan los sitios de orilla. Mientras que a menor número de pilas y aumento de longitud en estas (L_a) se tendrá un catalizador con preferencia hacia la ruta DSD porque se incrementa sus sitios de borde.

Posteriormente Shimada [36] propuso que la accesibilidad de los sitios activos no solo dependía de la estructura, sino de la orientación que estos tenían con respecto del soporte. Para ello propone tres tipos de orientaciones (Figura 2.16):

- Sitios de borde perpendiculares al soporte
- Monocapa de MoS_2 enlazada al soporte
- Multicapas de MoS_2 enlazadas al soporte

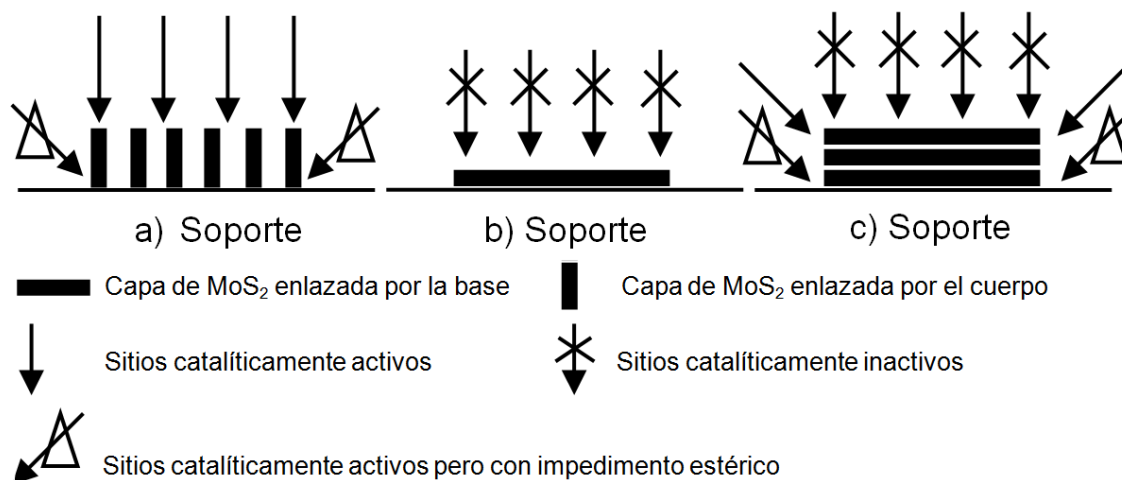


Figura 2.16: Orientación de los sitios activos propuestos por Shimada [36].

El tipo de estructura, orientación y arreglo que se obtiene de la fase activa depende de muchos factores, entre ellos: la temperatura de calcinación y activación, los precursores usados para la fase activa y promotor, la naturaleza y estructura de soporte utilizado.

2.7.2 Soportes empleados en HDS

Los catalizadores empleados en HDS, en general, son catalizadores soportados. El soporte es una sustancia poco activa en la reacción. Para que un soporte sea tomado en cuenta en HDS es necesario que cuente con una gran superficie específica, estabilidad térmica y porosidad; lo que permite cumplir con el objetivo de extender la fase activa, ya que la reacción ocurre en la interfase sólido-fluido y a altas temperaturas [37].

En HDS el soporte que se utiliza tradicionalmente es la alúmina (γ -Al₂O₃). La alúmina se prepara por la precipitación de hidróxido de aluminio a partir de una sal de aluminio en solución. Su estructura depende de muchos factores como son: la temperatura, la presión, el tiempo, pH y la temperatura de envejecimiento del precipitado formado. Como características tiene un carácter anfótero y tiene un área específica de 200-250 m²/g.

Actualmente se utilizan más soportes en HDS, la Figura 2.17 muestra a grandes rasgos los nuevos tipos de soportes que existen.

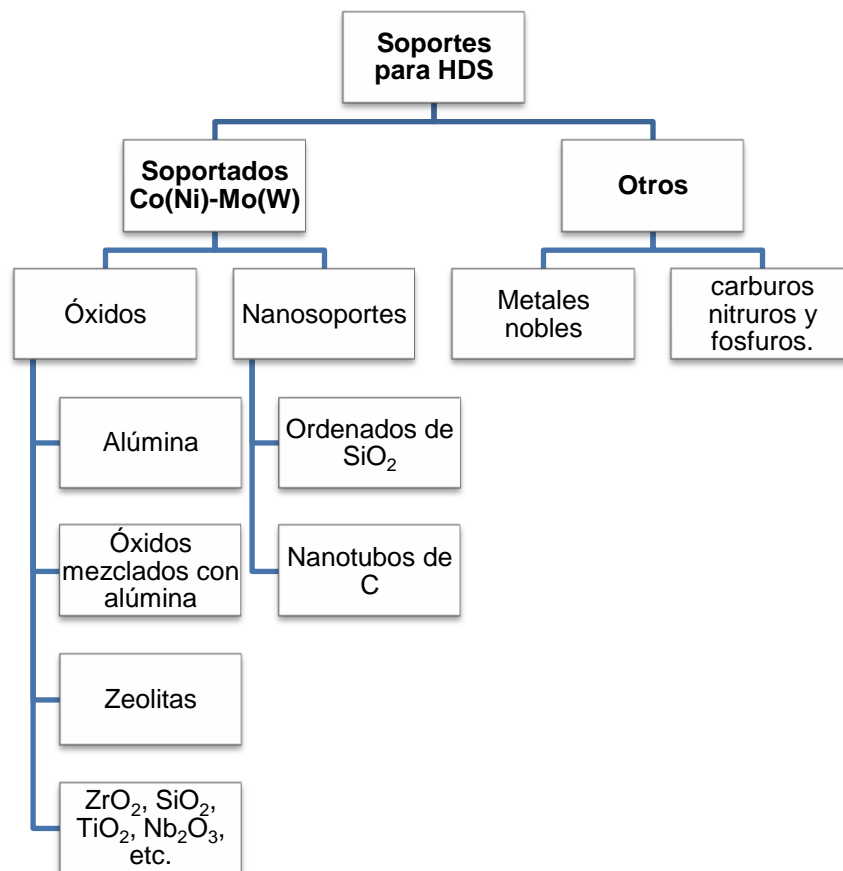


Figura 2.17: Diferentes soportes utilizados en HDS [38].

El uso de materiales ordenados de sílice ha tenido gran auge en los últimos años, debido a que estos materiales presentan una alta área específica comparada con la alúmina. Es importante destacar que los materiales de sílice presentan mejores interacciones con la fase activa que el soporte tradicional debido a su carácter ácido.

Dentro de todos los materiales ordenados, el SBA-15 presenta relevancia como soporte de HDS. El material SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) presenta un área específica elevada de 690 a 920 m²/g y está conformado por mesoporos ordenados y microporos. Los mesoporos presentan una estructura hexagonal ordenada en 2-D, además es un material térmicamente estable a altas temperaturas (800 °C) y presenta estabilidad hidrotérmica [39-40].

El SBA-15 se sintetiza a partir del tensoactivo Pluronic P-123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice en un medio ácido (Figura 2.18).

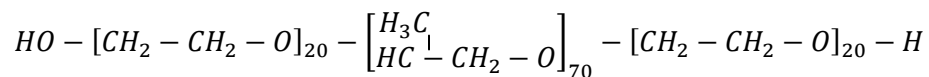


Figura 2.18: Fórmula química del Pluronic P-123.

El Pluronic P-123 es un tensoactivo no iónico. Está conformado por una parte hidrofílica y otra parte hidrofóbica. La parte del óxido de etileno corresponde a la parte hidrofílica y mientras que la parte del óxido propileno corresponde a la parte hidrofóbica (Figura 2.18). Debido a que el P-123 es un tensoactivo capaz de formar micelas, la estructura y forma de las micelas depende de varios factores como son: la temperatura, concentración y pH [41-42]. Estas micelas son capaces de agruparse en diferentes estructuras dando lugar a los diagramas de cristales líquidos liotrópicos (Figura 2.19).

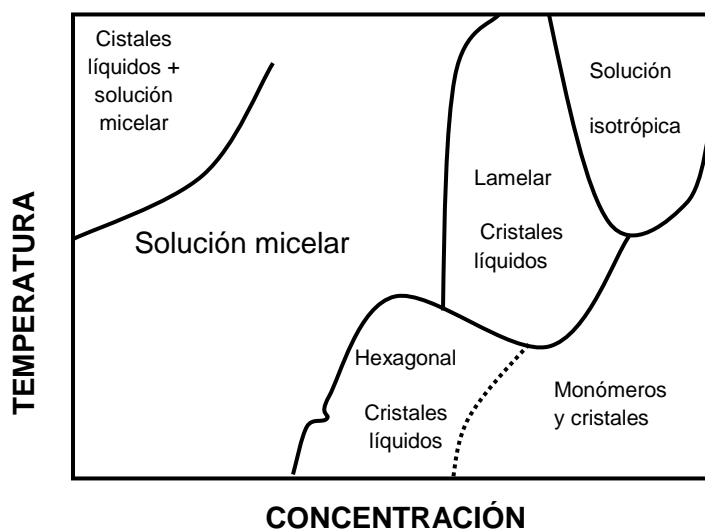


Figura 2.19: Diagrama de fases de un tensoactivo [43].

A las condiciones de preparación del SBA-15 (35°C en medio ácido) el P-123 se encuentra en una fase hexagonal (Figura 2.19). La fase hexagonal del P-123 es necesaria ya que el tensoactivo sirve como plantilla. Esta plantilla es la que determina en gran medida las propiedades texturales del SBA-15.

Una vez que se tiene la plantilla se adiciona el TEOS, esto con el objetivo de formar las especies de sílice deseadas (SiO₂). Estas especies de sílice precipitan alrededor de las micelas de tensoactivo formando un gel. Posteriormente se produce una cristalización hidrotérmica a 80°C donde se forman enlaces Si-O-Si.

Una vez filtrado el sólido resultante, el tensoactivo se elimina por medio una calcinación, descomponiéndose en CO_2 y H_2O . Un esquema de la síntesis del SBA-15 se muestra en la Figura 2.20.

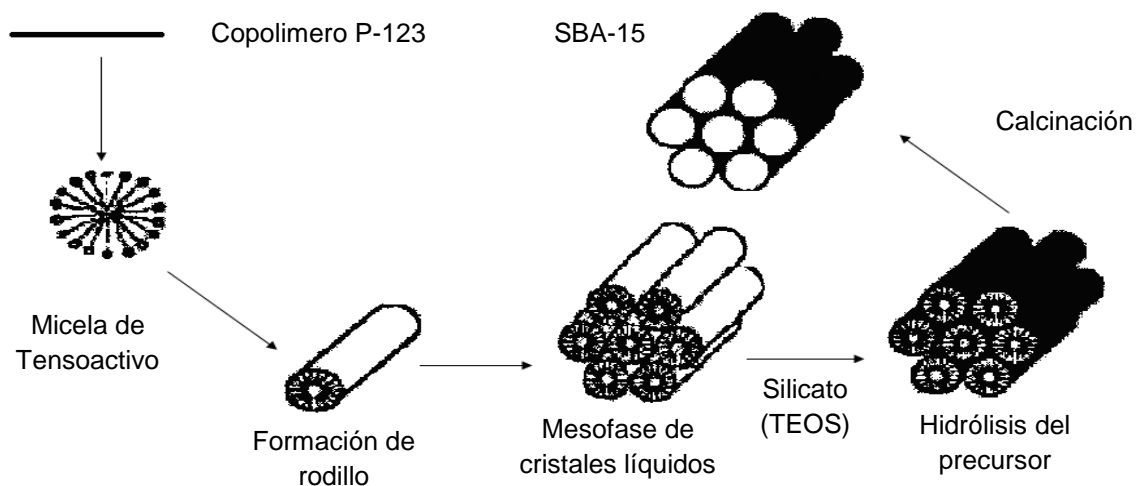


Figura 2.20: Síntesis del soporte SBA-15 [44].

2.7.3 Uso de ligantes como aditivos en la preparación de catalizadores de HDS

El primer paso en la preparación de catalizadores consiste en el depósito de metales de transición disueltos en una solución acuosa sobre un óxido utilizado como soporte. Durante este paso varios fenómenos se pueden llevar a cabo; como la interacción electrostática de óxido y el metal de transición, así como la dilución parcial del soporte.

Las interacciones iniciales de la primera etapa de preparación del catalizador tienen influencia sobre las propiedades finales de los catalizadores, sobre todo en el tratamiento térmico y como éste afecta la naturaleza de las fases activas.

Interacciones apropiadas entre el metal de transición y el soporte favorecen una distribución uniforme y una alta dispersión de las especies catalíticamente activas, así como la formación de nuevos sitios activos [45].

Un agente quelante es una molécula con dos o más átomos que contienen pares de electrones que pueden interactuar y formar compuestos de coordinación con un ión

metálico, mientras que un ligante es cualquier molécula que contenga un átomo o átomos con pares de electrones libres [46]. En este trabajo se usará el nombre de ligante (el más general) para referirse al AC o EDTA.

La formación de complejos es una reacción entre una base de Lewis (ligante) y un ácido de Lewis (metal) con formación de enlaces covalentes coordinados entre ellos [47].

La adición de ligantes que formen compuestos de coordinación con los metales de transición (Co, Ni, Mo y W) en las soluciones usadas para preparar los catalizadores es de gran interés, debido a que modifican las interacciones iniciales entre la fase activa y el soporte modificando las propiedades del catalizador.

Este trabajo se enfoca en el estudio de dos ligantes: el ácido cítrico (AC) y el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (Figura 2.21).

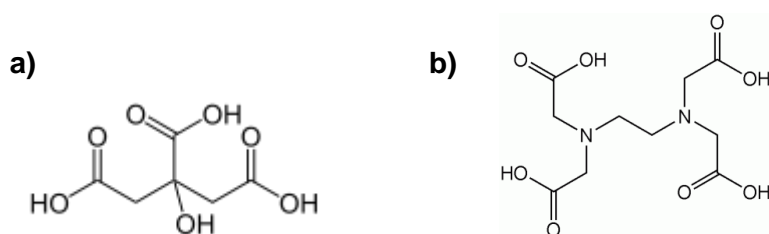


Figura 2.21: Estructura a) del AC y b) del EDTA.

El ácido cítrico tiene tres sitios de coordinación que corresponden a tres grupos carboxilo, es por lo tanto un ligante tridentado con tres sitios de coordinación ácidos. (Figura 2.22). Es un ligante muy usado en la industria alimentaria ya que forma complejos con gran cantidad de cationes metálicos y evita la oxidación.

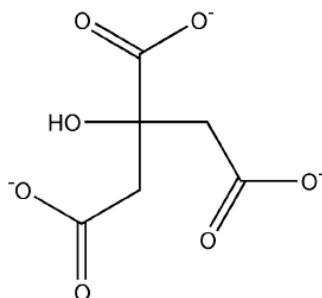


Figura 2.22: Anión del ácido cítrico [46].

El ácido cítrico se encuentra presente en los cítricos e industrialmente se obtiene de la fermentación de azúcares.

Por otro lado, la molécula de EDTA tiene seis sitios potenciales para formar enlaces con un ión metálico: los cuatro grupos carboxilo y los dos grupos amino, por ello el EDTA es un ligante hexadentado. El EDTA puede formar complejos estables con todos los cationes, esta estabilidad se debe a los seis sitios de coordinación, que encierra al catión metálico en una estructura tipo jaula y lo aísla de las moléculas de disolvente (Figura 2.23) [48]. Este aislamiento retarda la oxidación en el proceso de calcinación, ya que impide la reacción entre el catión metálico y las moléculas de O_2 presentes en el aire.

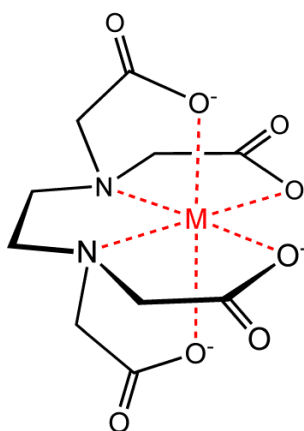


Figura 2.23: Estructura de un compuesto de coordinación de EDTA con un metal. En esta figura el EDTA se comporta como un ligante hexadentado.

En solución acuosa el EDTA forma un zwitterion doble (molécula ionizada o ión dipolo) ya que cuenta con grupos ácidos (grupo carboxilo) y grupos básicos (grupo amino) que se observa en la Figura 2.24 a). Este zwitterion tiene carga neta cero y se le da la nomenclatura de H_4Y . El EDTA se puede seguir disociándose en solución acuosa. La primera y segunda etapa de disociación comprende la pérdida sucesiva de protones de los dos grupos carboxilo ácidos; en la tercera y cuarta etapa se disocian los grupos amino protonados. A estas estructuras se les da el nombre de H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} y Y^{4-} respectivamente y se muestran en la Figura 2.24 b), c), d) y e).

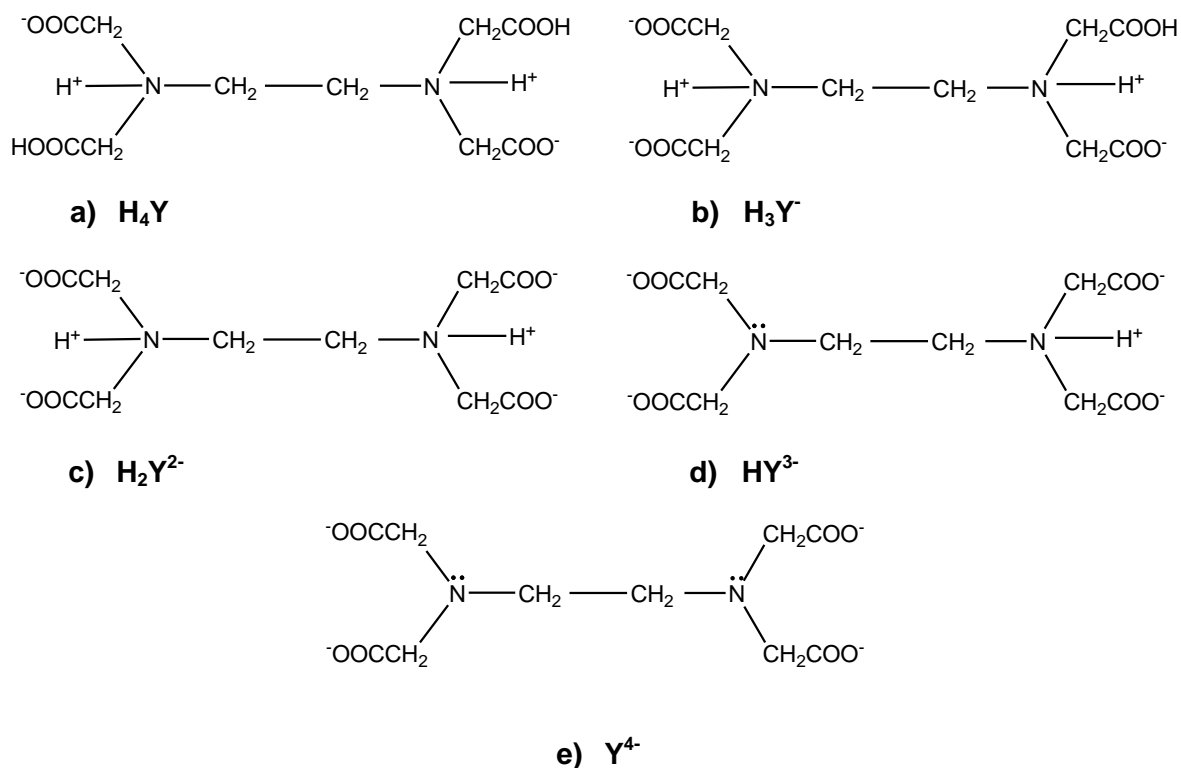


Figura 2.24: Estructura del EDTA (H₄Y) y sus productos de disociación.

En la literatura existe gran cantidad de trabajos en donde se emplean el AC y el EDTA como aditivos en la preparación de catalizadores de HDS. A continuación se describirán algunos de ellos y sus contribuciones más importantes.

N. Rinaldi y col. [9] estudiaron el efecto del ácido cítrico en los catalizadores Mo/Al₂O₃, para ello prepararon catalizadores con carga de 20 % en peso de MoO₃ variando la relación molar de AC por los métodos de impregnación simultánea y post-tratamiento sin calcinar. Encontraron que la actividad de los catalizadores con AC depende del método de preparación y la relación molar, siendo el método de post-tratamiento y una relación molar AC/Mo > 1 la que da un aumento de 20% en la actividad en la HDS del tiofeno.

Con estos catalizadores se hicieron experimentos de adsorción de NO, dado que el NO es selectivo y se adsorbe en la orilla de la fase activa MoS₂. Se encontró que los catalizadores preparados por el método de impregnación simultánea presentaban aglomeración de las especies de MoO₃, mientras que los catalizadores preparados por el método de post-tratamiento presentaban especies de MoO₃ dispersas.

El ácido cítrico fue probado por los mismos autores en catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [49]. Se detectó por DRS UV-vis. y XAFS de la capa-K de Mo que la adición de AC junto con el cobalto aumentaba la dispersión de este en los bordes de MoS_2 . Los autores muestran que se forma un complejo entre el AC y el Co en la superficie del catalizador, lo que implicaría la formación de una fase activa más adecuada y por lo tanto un aumento en la actividad.

Y. Yoshimura y col. estudiaron el efecto del ácido cítrico como ligante en catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando un pH de 8.8 y una carga nominal de 15% en peso de Mo y 4% de Co. Encontraron por medio de experimentos con XAFS de la capa-K de Mo que el ácido cítrico tiene un mejor efecto de coordinación en el Co que se encuentra alrededor de los cristales de MoS_2 [50].

T. Fujikawa [51] estudió el catalizador industrial C-606A, el cual es preparado a partir de Co, Mo, H_3PO_4 (ácido orto fosfórico) y AC, soportado sobre $\text{HY-Al}_2\text{O}_3$ sin calcinar. Sus estudios de XPS sugieren que la adición de AC durante la preparación de catalizadores previene la sulfuración de Co a baja temperatura por la formación de complejos con AC, mientras que el no calcinar durante la preparación del catalizador promueve la sulfuración de Mo a bajas temperaturas y por lo tanto la formación de la fase Co-Mo-S, lo que incrementa la actividad en la reacción de HDS y HDN.

A nivel industrial se probó el catalizador C-606A calcinado a 500°C que contiene AC, igual que el catalizador no calcinado presentó un incremento en la actividad de la reacción de HDS y HDN comparado con el catalizador comercial $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La caracterización demostró que en este catalizador se forman más de dos pilas de MoS_2 y que en los bordes de la fase MoS_2 se encuentra la fase Co-Mo-S [52].

D. Valencia y T. Klimova [10] estudiaron el efecto de AC en catalizadores $\text{NiMo}/\text{SBA-15}$ con carga nominal del 12% de Mo y 3% de Ni preparados por los métodos de impregnación sucesiva y coimpregnación a un $\text{pH}=9$. Observaron un aumento en la actividad con la adición de AC en la reacción de HDS de DBT, además de un aumento en la dispersión y formación de las especies Ni-Mo-S. El método que resultó tener los mejores resultados fue el método de coimpregnación.

K. Hiroshima y col. [53] estudiaron el efecto de los ligantes NTA (ácido nitriloacético), EDTA y CyDTA (ácido ciclohexildiaminotetraacético) con una relación molar

1.2, 0.6 y 0.6, respectivamente en los catalizadores CoMo/Al₂O₃. Los catalizadores CoMo/Al₂O₃ contenían una carga de 9% en peso de MoO₃ y una relación molar de 0.32 Co/Mo y se probaron en la reacción de HDS de DBT. Encontraron que el uso de ligantes aumentaba la actividad comparado con el catalizador CoMo/Al₂O₃ en el siguiente orden: CyDTA > EDTA > NTA. Por medio de experimentos con adsorción del NO encontraron un incremento de sitios coordinados insaturados (CUS) con el empleo de ligantes, siguiendo el mismo orden que la actividad. Esto implica que el uso de ligantes promueve la formación efectiva de sitios activos. Sin embargo, sus experimentos con XAFS de capa-K de Mo demostraron que la adición de ligantes no incrementaba la dispersión de molibdeno.

M. A. Lélías y col. [54] estudiaron los catalizadores de CoMo/Al₂O₃ y CoMoEDTA/Al₂O₃ modificando la carga de cobalto en 1.5, 3 y 4.5% en peso. Encontraron un aumento de la rapidez de reacción con los catalizadores que contenían EDTA en la reacción de HDS de tiofeno. El efecto benéfico de EDTA fue de un 56% cuando se utilizó la menor carga de Co (1.5% en peso), mientras que las cargas de Co de 3% en peso y Co de 4.5% en peso aumentó la actividad en un 34% y 13%, respectivamente. Por medio de la espectroscopia de infrarrojo de CO determinaron que con EDTA se incrementa hasta en un 50% la formación de sitios activos. Lo cual explica el incremento en la rapidez de reacción.

Mazoyer y col. [55] encontraron que la impregnación de una disolución de diA-EDTA (etilendiaminotetracetato diácido de amonio) sobre el catalizador industrial CoMo/Al₂O₃ calcinado a 500 °C aumenta la actividad, en comparación con el mismo catalizador no calcinado y sin diA-EDTA, debido a que el diA-EDTA tiene la capacidad de solubilizar y redispersar la fase cristalina β-CoMoO₄.

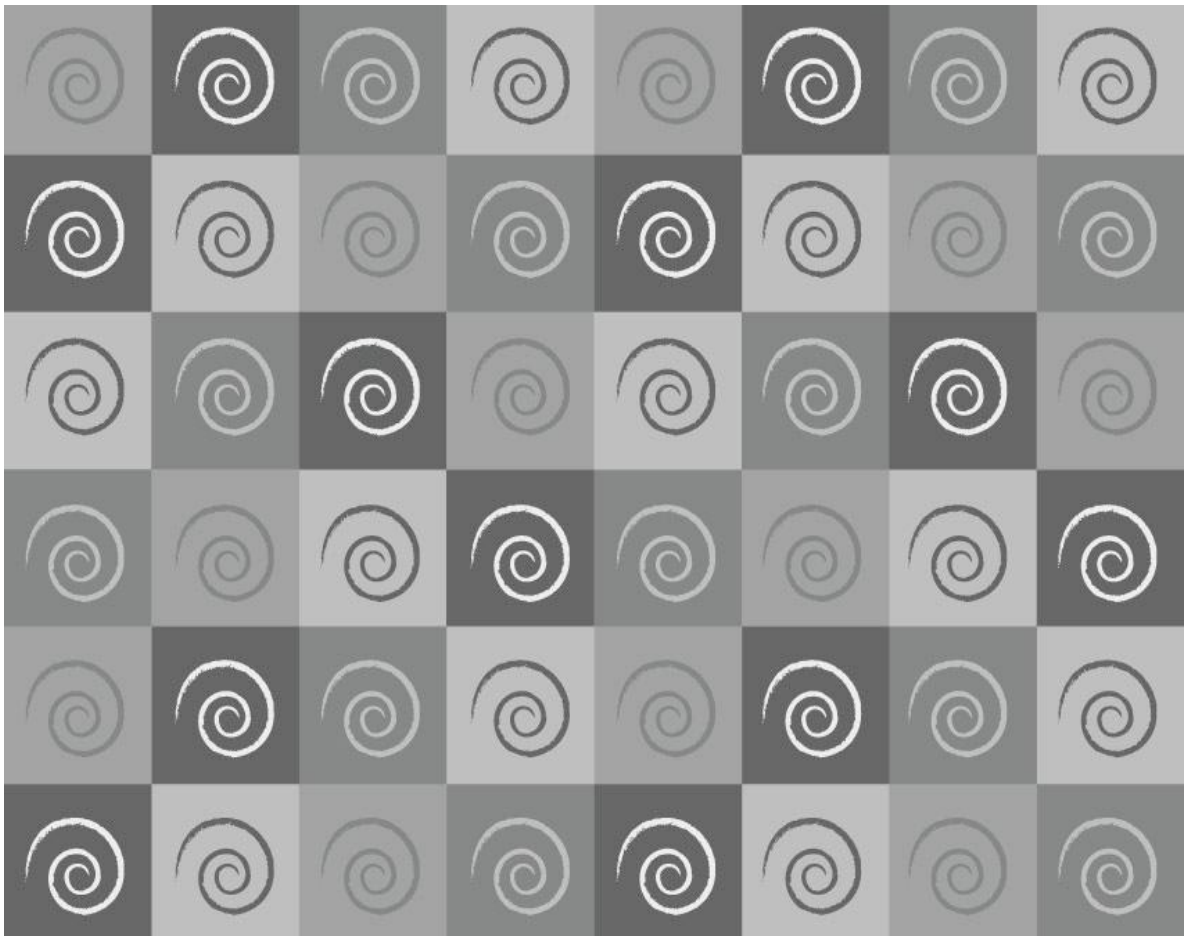
Como se aprecia, el uso de los ligantes AC y EDTA ya había sido objeto de estudio en la literatura por separado. Sin embargo, solo hay un trabajo que busca comparar a estos dos ligantes:

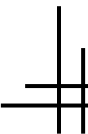
Así, J. Escobar y col. [56] estudiaron el efecto del AC y EDTA en catalizadores NiMo/ZrO₂-TiO₂ preparados por el método de coimpregnación sin calcinar. Encontraron que la mejor relación Ni/Ligante es el corresponde a su relación estequiométrica. Los catalizadores que contenían AC y EDTA mostraron una actividad similar, pero superior al catalizador de referencia NiMo/ZrO₂-TiO₂.

Por los estudios anteriores se concluye que el uso de ligantes en los catalizadores para HDS aumenta en todos los casos la actividad. Sin embargo, existen una gran cantidad de variables a considerar como son: el método de preparación, la carga nominal de promotor y fase activa, el pH y el soporte, solo por mencionar algunas. De ahí es claro que el estudio del efecto de los ligantes en HDS sea de suma importancia. Cabe señalar que el estudio de ligantes en los nuevos materiales mesoestructurados como el SBA-15 es un tema reciente y poco estudiado.



OBJETIVO



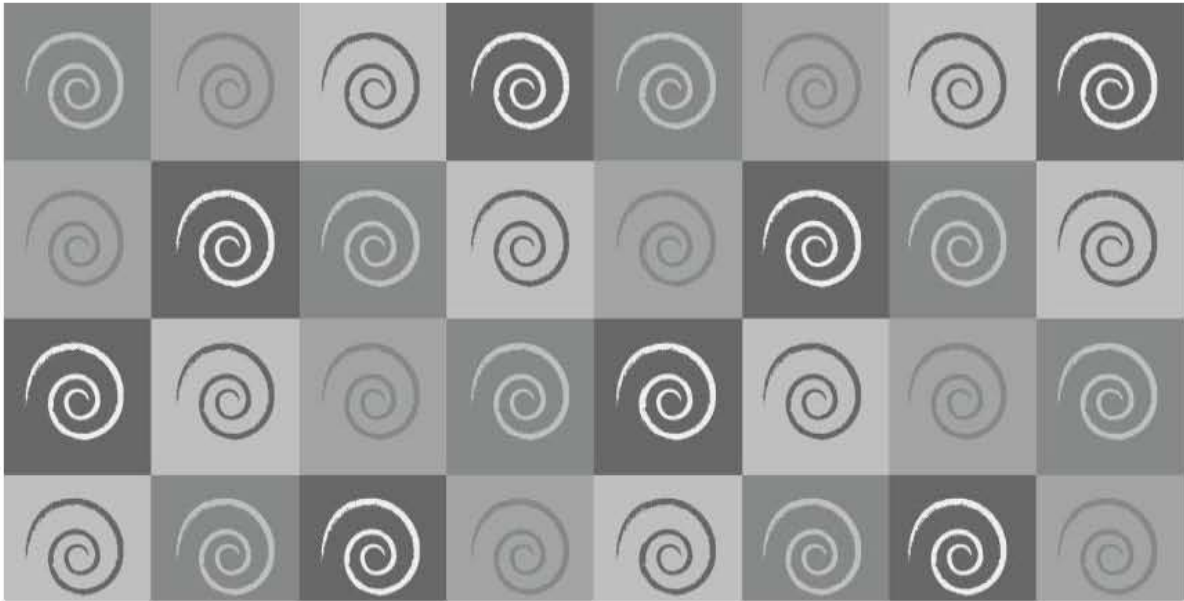


Desarrollar nuevos catalizadores de HDS profunda con base en los catalizadores CoMo/SBA-15 mejorando su selectividad y actividad. Evaluar el efecto de los ligantes AC y EDTA como aditivos en los catalizadores de hidrodesulfuración preparando tres series de catalizadores con diferentes cargas CoMo por el método de coimpregnación: la primera modificada con AC, la segunda modificada con EDTA y la última sin ligante. Evaluar los catalizadores preparados en la HDS del dibenzotiofeno.

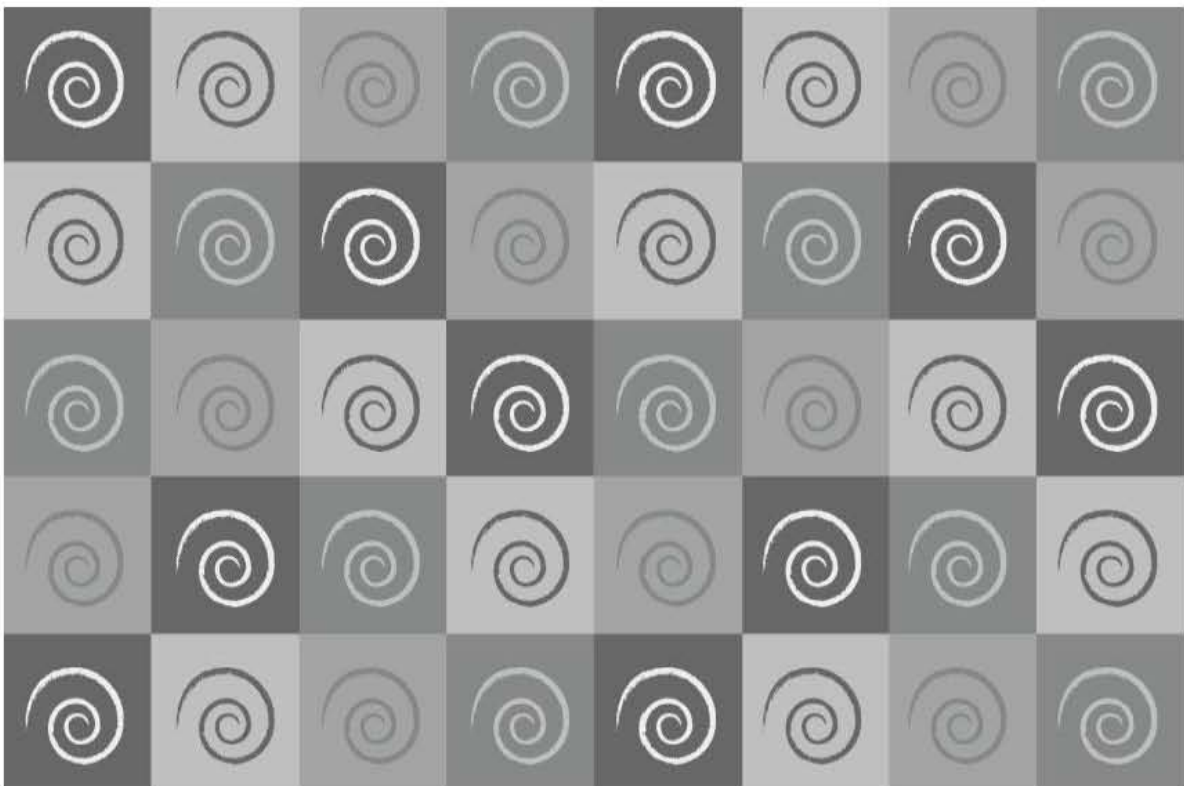
Determinar el efecto de la naturaleza del ligante utilizado y de la carga metálica en la actividad y selectividad de los catalizadores CoMo, buscando evitar la formación de la fase cristalina β -CoMoO₄, mejorando la dispersión y formación de la fase activa Co-Mo-S.

Caracterizar los catalizadores por medio de las siguientes técnicas para encontrar la relación entre las propiedades físicoquímicas y texturales que puedan explicar el desempeño catalítico de la fase activa:

- Fisisorción de nitrógeno
- Difracción de rayos X de polvos (DRX polvos)
- Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a. b.)
- Análisis Termogravimétrico (TGA y DTG)
- Espectroscopia UV-visible (UV- vis.)
- Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV- vis.)
- Reducción a temperatura programada (TPR)
- Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)
- Cálculos teóricos



DESARROLLO EXPERIMENTAL



4.1 Síntesis del soporte SBA-15

El soporte SBA-15 se sintetizó de acuerdo con la metodología reportada por Zhao y col. [57] utilizando el copolímero Pluronic P-123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Aldrich) y tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 98%) como fuente de sílice.

El tensoactivo Pluronic P-123 se disolvió en una solución de HCl 2M hasta volverse una solución homogénea. Esta solución se pasó al autoclave calentando hasta una temperatura de 35 °C con agitación. Alcanzada esta temperatura se agregó el TEOS por goteo. Se paró la agitación y se elevó la temperatura hasta 80 °C, dejando 48 horas. Pasando este tiempo el sólido resultante se filtró a vacío y se lavó con etanol absoluto. Una vez seco el soporte se calcinó a 500°C durante 6h.

4.2 Síntesis de los catalizadores

4.2.1 Catalizadores Co(x)Mo(y)/SBA-15

La fase activa (Mo) y el promotor (Co) se incorporaron al soporte por medio del método de coimpregnación incipiente de acuerdo con la metodología reportada [10]. Para la preparación de los catalizadores se utilizó heptamolibdato de amonio (HMA, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99%) y nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, J. T. Baker, 99.1%). Los cálculos para preparar los catalizadores se encuentran en el anexo A.

Antes de preparar el catalizador se midió el volumen de impregnación para un gramo de soporte SBA-15. Para ello se usó agua desionizada y se mojó el soporte hasta que quedara saturado de líquido. El volumen obtenido fue de 2.9 ml/g.

La solución de impregnación del soporte se realizó disolviendo el HMA y después el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en agua desionizada, de esta solución se tomaron 2.9 ml y se impregnaron a un gramo de soporte. El catalizador se dejó secando a temperatura ambiente por un tiempo mínimo de 8 horas, después se pasó a la estufa a 100°C por un lapso mínimo 12 horas. Finalmente el catalizador se calcinó a 500 °C por 4 horas con una rapidez de calentamiento de 3°C/min.

Por este método se prepararon tres catalizadores con diferentes cargas de Co y Mo que se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Catalizadores Co(x)Mo(y)/SBA-15.

Catalizador	% peso de Co	% peso de Mo
Co1.5Mo6/SBA-15	1.5	6
Co3Mo12/SBA-15	3	12
Co4.5Mo18/SBA-15	4.5	18

4.2.2 Catalizadores Co(x)Mo(y)Lig/SBA-15

De la misma manera que en los catalizadores anteriores se utilizó HMA como fuente de Mo y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ como fuente de Co. Como ligantes se utilizaron el ácido cítrico (AC, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Merck, 99.5%) y el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ Aldrich, 99.995%). La relación molar que se utilizó para el AC fue de 2:1 con respecto del Co y para el EDTA de 1:1, esto debido a los sitios de coordinación que posee cada ligante. Los cálculos para estos catalizadores se encuentran en el anexo A.

La solución de impregnación se realizó disolviendo el ligante (EDTA o AC), después el HMA y finalmente el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en agua desionizada. El pH de la solución se ajustó a 9 con hidróxido de amonio NH_4OH . De esta solución se tomaron 2.9 ml y se impregnaron a un gramo de soporte. El catalizador se dejó secando a temperatura ambiente por un tiempo mínimo de 8 horas, después se pasó a la estufa a 100°C por un lapso mínimo 12 horas. Finalmente el catalizador se calcinó 500°C por 4 horas con una rapidez de calentamiento de 3°C por minuto.

Por este método se prepararon seis catalizadores con diferentes ligantes y cargas de Co y Mo que se muestran en la Tabla 4.2

Tabla 4.2: Catalizadores Co(x)Mo(y)Lig/SBA-15.

Catalizador	% peso de Co	% peso de Mo	Ligante
Co1.5Mo6AC/SBA-15	1.5	6	AC
Co1.5Mo6EDTA/SBA-15	1.5	6	EDTA
Co3Mo12AC/SBA-15	3	12	AC
Co3Mo12EDTA/SBA-15	3	12	EDTA
Co4.5Mo18AC/SBA-15	4.5	18	AC
Co4.5Mo18EDTA/SBA-15	4.5	18	EDTA

4.3 Métodos de caracterización

4.3.1 Fisisorción de nitrógeno

En catálisis heterogénea las propiedades texturales son importantes debido a que la reacción química se lleva a cabo en la superficie del sólido. Para realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de estas propiedades se utiliza el fenómeno de adsorción.

La adsorción es un fenómeno donde se fijan las moléculas de una fase fluida (adsorbato) a la superficie de un sólido (adsorbente). La adsorción es un proceso exotérmico y depende de varios factores como la naturaleza del sólido y de la fase fluida (líquido o gas), la temperatura y el lugar de la superficie a donde llega la partícula.

La adsorción se clasifica en dos tipos dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente:

Adsorción física o fisisorción: Corresponde a una interacción de naturaleza puramente electrostática entre el adsorbato y adsorbente. Se origina por la interacción entre dipolos permanentes o inducidos, sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprometidas por lo que también se le conoce por el nombre de adsorción de van der Waals. La fisisorción es semejante a una condensación de gas en la superficie del sólido.

Adsorción química o quimisorción: Implica una interacción de tipo químico donde los electrones entre el gas y el sólido experimentan un reordenamiento y los orbitales respectivos cambian de forma o grado de ocupación, de modo semejante a una

reacción química. La intensidad del enlace en la quimisorción puede alcanzar distintos niveles según sea el grado del intercambio electrónico entre el adsorbato y el adsorbente [19].

Para distinguir entre fisorción y quimisorción se utilizan diferentes criterios, los cuales se enlistan en la Tabla 4.3

Tabla 4.3: Criterios para distinguir entre una quimisorción y una Fisorción.

Fisorción	Quimisorción
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Fuerzas de interacción débiles. ➤ Interacciones de tipo van de Waals <ul style="list-style-type: none"> ➤ Similar a una condensación ➤ E_a pequeña, inferior a 41.8 KJ/mol. <ul style="list-style-type: none"> ➤ ΔH_{ads} pequeña ➤ Es un proceso reversible. ➤ No depende de la naturaleza del sólido ➤ Al aumentar la temperatura la cantidad adsorbida disminuye <ul style="list-style-type: none"> ➤ Formación de multicapas 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Fuerzas de interacción fuertes. ➤ Interacciones donde se forman enlaces de valencia. ➤ Similar a una reacción química. ➤ E_a grande, superior a 83.7 KJ/mol <ul style="list-style-type: none"> ➤ ΔH_{ads} grande ➤ Es un proceso irreversible. ➤ Depende de la naturaleza del sólido <ul style="list-style-type: none"> ➤ Al aumentar la temperatura la cantidad adsorbida aumenta (se cumple la ecuación de Arrhenius) ➤ Formación de una monocapa

En éste trabajo se utilizó la técnica de fisorción de nitrógeno para determinar las siguientes propiedades texturales:

- 1) Área específica (S_{BET}) en m^2/g
- 2) Área de microporos (S_{μ}) en m^2/g
- 3) Volumen total de poros (V_p) en cm^3/g
- 4) Volumen de microporos (V_{μ}) en cm^3/g
- 5) Diámetro de poro de adsorción en Å
- 6) Diámetro de poro de desorción en Å

Se usó el equipo ASAP 2020 de Micromeritics a la temperatura del N_2 líquido (-196 °C). El proceso experimental consta de dos pasos: en el primero se desgasifica el sólido

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

($p < 10^{-1}$ Pa y 270 °C por 6 horas) para remover las moléculas adsorbidas del ambiente en la muestra y en el segundo se realiza la adsorción de N_2 sobre la muestra. La cantidad adsorbida en el equilibrio se cuantifica por medio de una diferencia de presiones de donde se obtiene el volumen adsorbido.

Un catalizador sólido puede contener poros. El arreglo, forma, tamaño y volumen de estos va a depender del método de preparación. Las formas típicas de poros se muestran en la Figura 4.1.

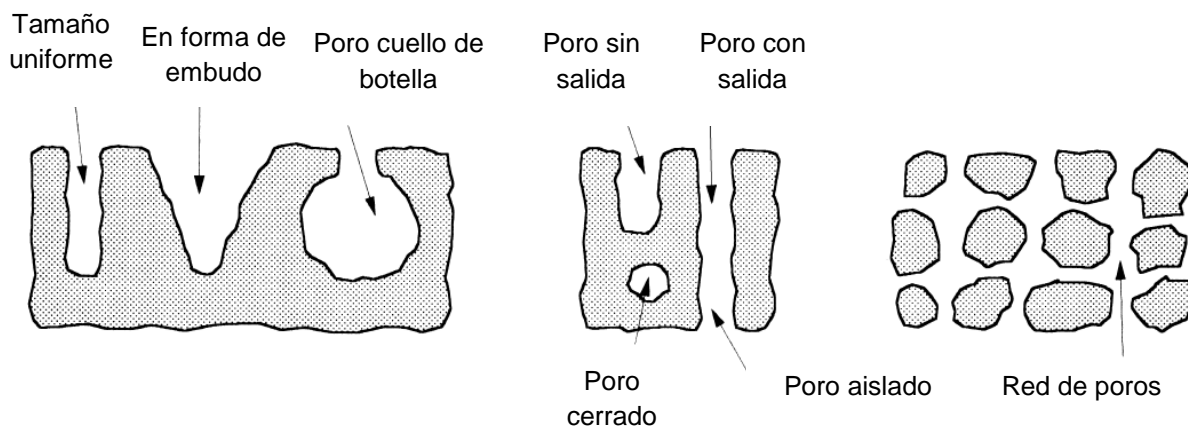


Figura 4.1: Tipos de poros presentes en un catalizador [58].

Los poros se clasifican según su tamaño en:

- 1) Microporos: Con un diámetro menor a 2 nm (20 Å).
- 2) Mesoporos: Con un diámetro entre 2 nm a 50 nm (20 Å a 500 Å).
- 3) Macroporos: Con un diámetro mayor a 50 nm (500 Å).

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 proporcionan información sobre la forma y tamaño de poro. La forma típica de representar a la isothermas de adsorción-desorción es graficando los valores de volumen adsorbido en función de $\frac{P}{P^0}$.

Donde:

P = Es la presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas.

P^0 = Es la presión de saturación del gas.

La IUPAC clasificó las isothermas de adsorción-desorción dependiendo de la forma que presentan y el tamaño de poros que tienen en 6 tipos (Figura 4.2) [59].

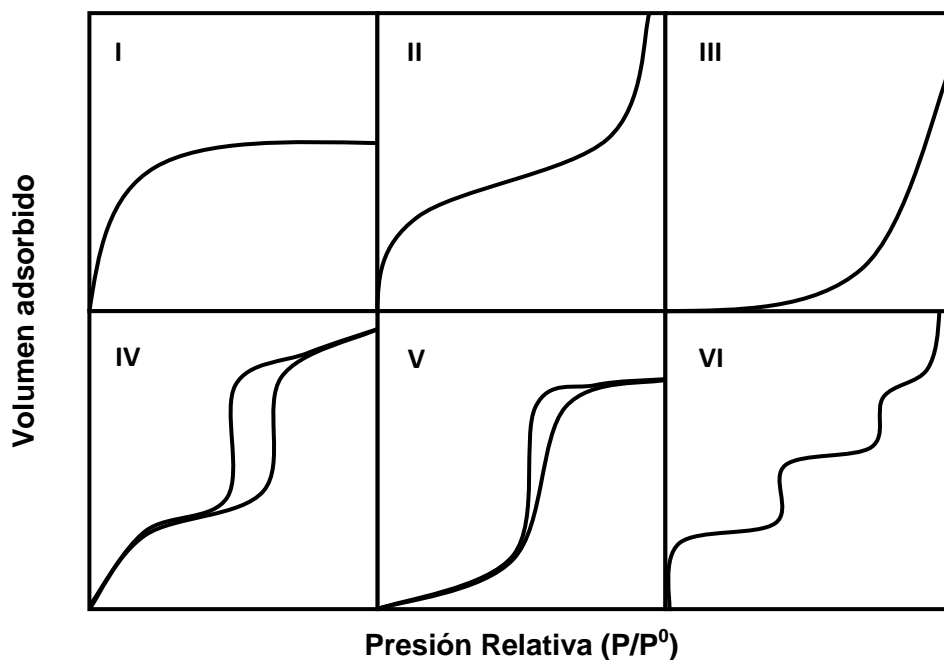


Figura 4.2. Clasificación de isothermas según la IUPAC [59].

Tipo I: Corresponde a una isoterma tipo Lagmuir (quimisorción), indica la formación de una monocapa y es característica de sólidos microporosos.

Tipo II: Indica la formación de múltiples capas con fuerte interacciones adsorbato-adsorbente, es característica de sólidos no porosos o macroporosos.

Tipo III: Indica fuertes interacciones laterales entre el adsorbente y el adsorbato. El calor de licuefacción igual o menor que el calor de adsorción de adsorbato.

Tipo IV: Presenta el fenómeno de histéresis, indica la formación de múltiples capas y es característica de sólidos mesoporosos.

Tipo V: Presenta el fenómeno de histéresis, indica la formación de múltiples capas y interacciones débiles entre el adsorbente y el adsorbato.

Tipo VI: Indica la formación de múltiples capas y una adsorción en pasos. Es característica de adsorbentes no porosos y uniformes.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La condensación- evaporación del gas dentro de los poros formando multicapas recibe el nombre de histéresis. El fenómeno de histéresis está relacionado con la forma del poro y es común en sólidos mesoporosos. Dependiendo de la forma de poro se producirá un camino diferente entre la curva de adsorción y la curva de desorción. Generalmente la curva de desorción queda en una posición más alta que la curva de adsorción. La IUPAC clasificó los ciclos de histéresis dependiendo de su forma en 4 tipos (Figura 4.3):

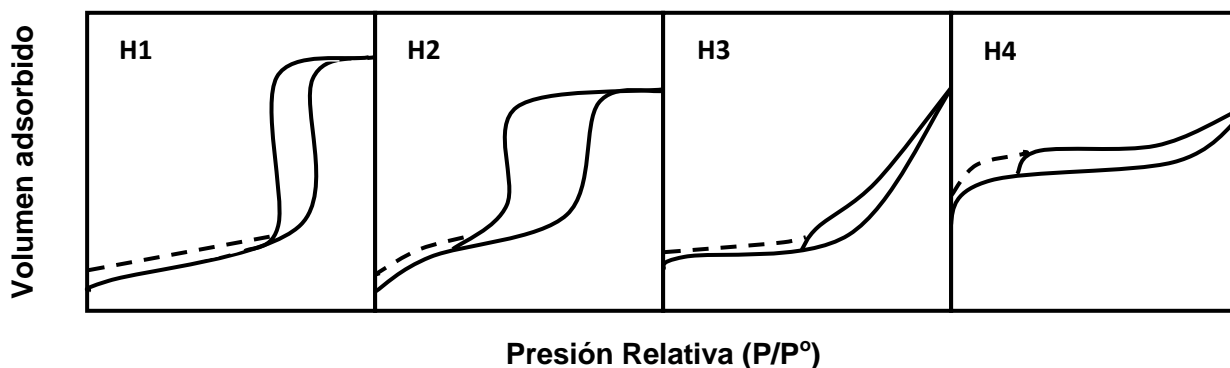


Figura 4.3: Clasificación de ciclos de histéresis según la IUPAC. (La línea sólida es la isoterma de adsorción; línea punteada es la isoterma de desorción)[59].

- H1:** Característica de poros en forma cilíndrica y esférica abiertos por ambos lados, de tamaño y forma uniforme.
- H2:** Característica de poros en forma cilíndrica y esférica abiertos por ambos lados, de tamaño y forma no uniforme.
- H3:** Característica de materiales con poros en forma de rendijas o que presentan bordes como cubos de tamaño y forma uniforme.
- H4:** Característica de materiales con poros en forma de rendijas o que presentan bordes como cubos de tamaño y forma no uniforme [58].

El modelo utilizado para calcular el valor del área específica (S_{BET}) es el modelo de BET (Brunauer, Emmett y Teller), este modelo es usado cuando la muestra presenta una adsorción en forma de multicapas. Usa las siguientes suposiciones:

- 1) Todos los sitios de adsorción son iguales. La adsorción se lleva a cabo en un sólido homogéneo donde se adsorbe una molécula de adsorbato por cada sitio de adsorción con la misma interacción (superficie ideal).
- 2) Las interacciones laterales entre moléculas adsorbidas son despreciables.

- 3) La cantidad máxima adsorbida corresponde a la monocapa completa.
- 4) La primera capa sirve como sitio de adsorción para la siguiente capa y así sucesivamente

El modelo de BET (Anexo A) representa de forma general la isoterma, obtiene valores razonables del calor de adsorción de la primera capa y calcula el volumen del gas requerido para la formación de la monocapa.

La ecuación de BET en términos de las presiones parciales se presenta de la siguiente forma [60-61]:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cp}{(p_0 - p) \left(1 + (c - 1) \frac{p}{p_0}\right)} \dots\dots\dots(1)$$

La ecuación **(1)** se puede representar en forma lineal de la siguiente manera:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \dots\dots\dots(2)$$

Donde:

V = Volumen de gas adsorbido a condiciones STP.

p = Es la presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas.

p_0 = Es la presión de saturación del gas.

V_m = Volumen de la monocapa.

c = Constante de BET.

Si se dibuja una gráfica $\frac{p}{V(p_0 - p)}$ en función de $\frac{p}{p_0}$ para un intervalo de $\frac{p}{p_0}$ entre 0.05 y 0.3 se obtiene una línea recta cuya pendiente y ordenada nos permite calcular V_m y c .

Con el valor de V_m y la ecuación **(3)** se calcula el área por unidad de masa de material [62]:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \sigma}{V} \dots\dots\dots(3)$$

Donde:

S_{BET} = Área específica o área de BET (m^2/g).

N_A = Número de Avogadro 6.0221×10^{23} (moléculas/mol).

σ = Área ocupada en la superficie por una molécula adsorbida. Para el N_2 corresponde a 16.2×10^{-20} ($m^2/molécula$).

V_m = Volumen de la monocapa (ml/g STP)

V = Volumen de un mol de gas a STP (22414 ml/mol).

Para obtener el área de microporos y el volumen de microporos se utiliza el método de t-plot que fue desarrollado por DeBoer y col. [63]. Este método está basado en la observación de una gran cantidad de sólidos macroporosos. En una gráfica de volumen adsorbido contra presión parcial (Figura 4.4) se puede observar un cambio de pendiente abrupto m . Este cambio es debido al llenado de los microporos, si este punto se extrapola por medio de una línea recta hasta cero entonces se obtiene el volumen adsorbido necesario para llenar los microporos.

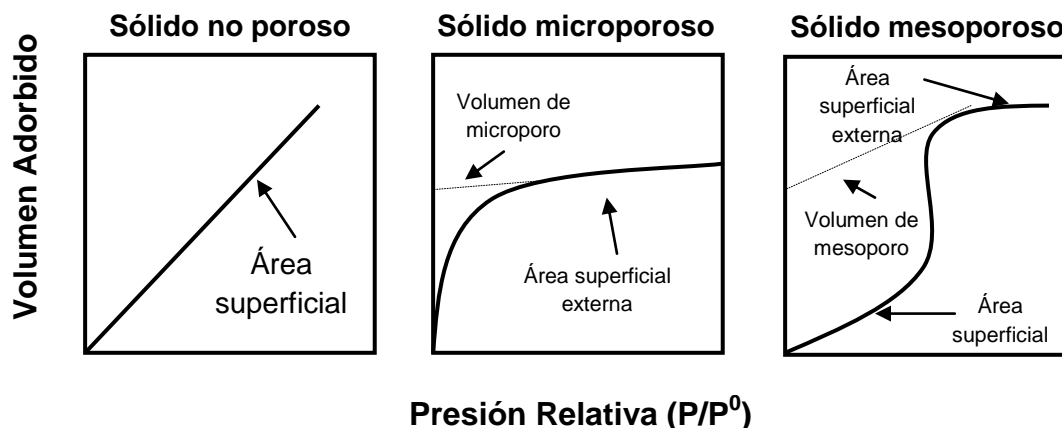


Figura 4.4: Formas de la gráfica de adsorción t-plot usuales en fisisorción de N_2 [58].

El área de microporos S_μ y el volumen de microporos V_μ están relacionados con las siguientes ecuaciones (4) y (5):

$$S_{\mu} = \frac{m}{22414} t_m N_A \sigma \dots\dots\dots(4)$$

Donde:

m = Pendiente correspondiente al llenado de microporos

t_m = Espesor de microporo (valor estadístico)

$$V_{\mu} = \frac{V_f}{22414} m/pl \dots\dots\dots(5)$$

Donde:

V_f = Volumen de N_2 necesario para llenar los poros

pl = Densidad del líquido

Dentro de las propiedades texturales que se pueden calcular existe la distribución de tamaño de poros. En catálisis heterogénea es una propiedad muy importante debido a que las cavidades aumentan el área superficial. El modelo que se utiliza para calcular la distribución de tamaño de poro es el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [64].

Este modelo supone que la forma del poro es cilíndrica con una misma longitud y la cantidad de adsorbato retenida por el adsorbente se lleva a cabo por dos mecanismos, en el primero ocurre una adsorción física en las paredes de los poros y en la segunda ocurre una condensación capilar dentro de ellos.

Cuando un líquido llena un capilar se forma un menisco cóncavo, sobre el cual la presión de vapor es menor que la presión de vapor sobre una superficie plana, esto se puede demostrar por medio de la ecuación de Kelvin.

$$\ln \frac{P^0}{P} = \frac{2 \gamma M \cos \alpha}{RT r \rho} \dots\dots\dots(6)$$

Donde:

P^0 = Presión de saturación.

P = Presión a la que se llena el poro.

M = Peso molecular.

α = Ángulo de mojado del líquido con la pared del tubo capilar.

r = Radio de la curvatura del menisco.

ρ = Densidad del líquido.

R = Constante de los gases.

T = Temperatura en K.

γ = Tensión superficial

Si los capilares se están llenando, se obtienen meniscos planos (se forma la curva de adsorción) y si se están vaciando, forman meniscos de forma cóncava (se forma la curva de desorción). Por lo tanto, se puede suponer que el radio del menisco es igual al radio de un poro de forma cilíndrica. Sin embargo, en la experimentación los valores obtenidos resultan menores a los reales y esto se debe a que los poros se llenan a partir de los más pequeños conforme va aumentando la presión. De esta forma para cada presión de equilibrio existe un radio verdadero r_v . El radio r_v es igual al radio r de la ecuación de Kelvin más el espesor t_e que corresponde a la capa adsorbida. De modo que el radio del poro se puede calcular de la siguiente manera [19]:

$$r_v = t_e + r = t_e + \frac{2\gamma M \cos\alpha}{RT \rho \ln \frac{P^0}{P}} \dots\dots\dots(7)$$

El espesor t_e en el caso de la adsorción de nitrógeno se puede determinar por la ecuación experimental de Halsey.

$$t_e (\text{Å}) = 3.54 \left[\frac{5}{\ln \left(\frac{P^0}{P} \right)} \right]^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots(8)$$

Finalmente el diámetro de poro se calcula por la ecuación (9):

$$D = 2r_v \dots\dots\dots(9)$$

4.3.2 Métodos termogravimétricos (TG)

Los métodos termogravimétricos son un grupo de técnicas que miden las propiedades físicas de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada [65].

Dentro del grupo de métodos de análisis térmico se encuentra la termogravimetría (TG), la cual se define como la medida del cambio de la masa de una muestra a través del cambio de temperatura en una atmósfera dada.

Las muestras que se usan en termogravimetría son sólidos, los cuales se presentan en forma de cristales o polvos finos. Debido a que la mayoría de los sólidos presentan defectos (poros, grietas, fracturas) donde se pueden adsorber gases, antes del análisis la muestra se somete a una purga con algún gas inerte.

Se debe tomar en cuenta que la naturaleza del sólido afecta la uniformidad del calor en la muestra y causan problemas de difusión de calor, para evitar este problema se utilizan muestras muy pequeñas del orden de 5 a 20 mg.

La información que se puede obtener del análisis termogravimétrico está relacionada con los procesos de vaporización, sublimación, y desorción, así como reacciones de descomposición. Las reacciones de oxidación y reducción están relacionadas con el tipo de atmósfera en la cual se lleva a cabo el proceso y la muestra; en atmósfera de aire se observan reacciones de oxidación, mientras que en atmósfera de hidrógeno se observan reacciones de reducción.

A partir del análisis termogravimétrico se obtiene un termograma muestra la pérdida de masa en función de temperatura. Los termogramas proporcionan información cuantitativa de la muestra (pérdida de masa), así como información cualitativa, ya que dependiendo de la temperatura de la señal de la muestra se puede asignar alguno de los procesos o reacciones antes mencionados. Existe una clasificación general de termogramas, que se muestra en la Figura 4.5.

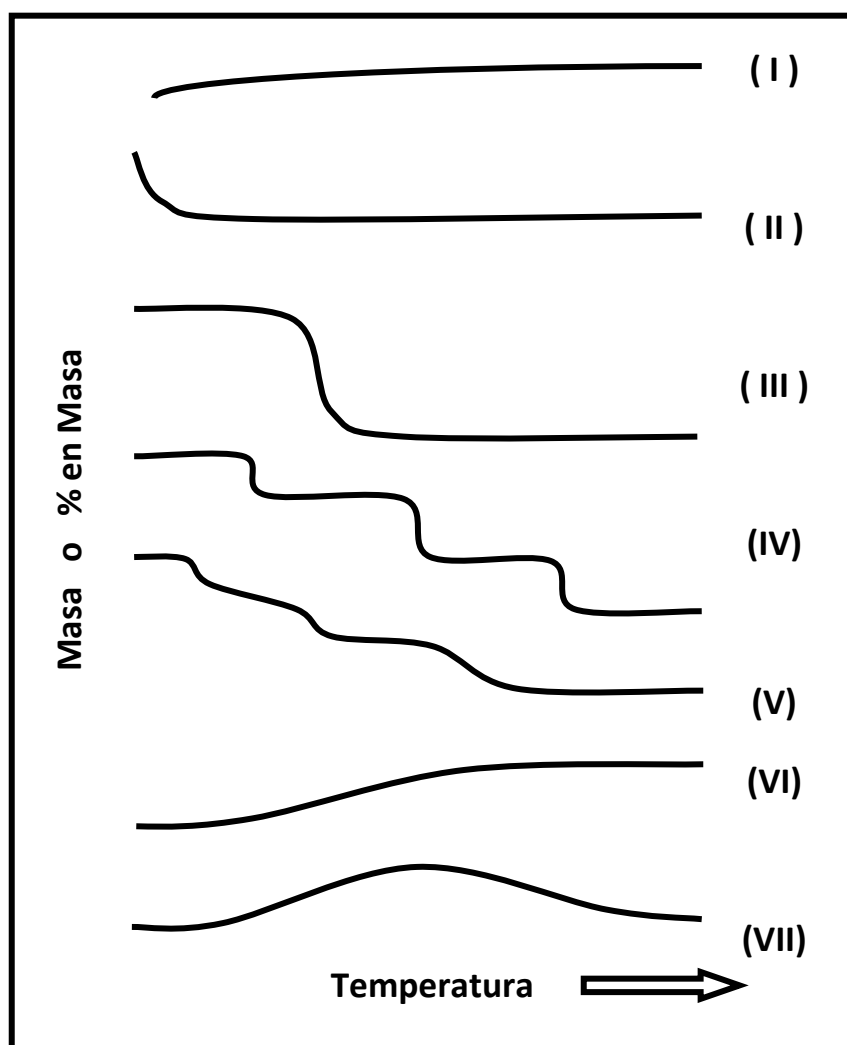


Figura 4.5: Clasificación general de termogramas [66].

Tipo I: Corresponde a una muestra que no se somete a una descomposición con pérdida de productos volátiles sobre el rango de temperaturas mostrado. Sin embargo, en la muestra pueden ocurrir transiciones de fases cristalinas, licuefacciones, polimerizaciones u otras reacciones que no se observan en el termograma. Se considera que la muestra es estable y que es un material resistente al calor en ese rango de temperatura.

Tipo II: Corresponde a una rápida pérdida de masa, es característica de un proceso de desorción como deshidrataciones.

Tipo III: Corresponde a la descomposición de la muestra en una sola etapa. Se utiliza para reconocer la estabilidad del reactante y determinar la estequiometría de la reacción por la pérdida de masa.

Tipo IV: Corresponde a una descomposición en múltiples etapas con intermediarios relativamente estables. La temperatura determina los límites de estabilidad entre el reactante y el intermediario, también se puede obtener información sobre la estequiometría de la reacción.

Tipo V: Corresponde a una descomposición en múltiples etapas, donde no se forman intermediarios estables. Es común que este tipo de termogramas se deban a una velocidad de calentamiento inadecuada para la muestra.

Tipo VI: Corresponde a un aumento de masa resultado de una reacción entre la muestra y la atmósfera. Es común en la oxidación de sustancias.

Tipo VII: Corresponde al producto de una reacción que se descompone a altas temperaturas. No son comunes, un ejemplo es la oxidación de plata [66].

Para representar los experimentos de termogravimetría el uso de su diferencial (DTG) proporciona información clara de la temperatura o tiempo en donde ocurre el proceso. El cálculo que se utiliza para pasar los datos de termogravimetría es el de una pendiente, que se muestra en la ecuación **(10)**, para la temperatura:

$$DTG = \frac{T_2 - T_1}{m_2 - m_1} \dots\dots\dots(10)$$

Donde:

T = Temperatura

m = Masa de la muestra

Los experimentos de análisis termogravimétricos se realizaron con los catalizadores sin calcinar en una termobalanza marca Mettler-Toledo, modelo TGA/SDTA 851e, haciendo un análisis desde la temperatura ambiente (aprox. 25°C) hasta 1000 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de aire.

4.3.3 Espectroscopia UV-visible en disolución (UV-vis.)

La espectroscopia UV-visible en disolución se basa en el principio de absorción, el cual es la transición electrónica de un estado basal a un estado excitado por medio de radiación electromagnética. La región del espectro electromagnético donde trabaja esta

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

técnica para la radiación UV es de 200 a 400 nm, mientras que para la radiación visible es de 400 a 800 nm.

Las muestras en espectroscopia UV-visible pueden ser sólidos, líquidos o gases que se disuelven en algún líquido, estos líquidos son contenidos por celdas generalmente de cuarzo. A la celda con la muestra se le pasa un haz de luz con radiación electromagnética dentro del intervalo del UV y del visible. Cuando el haz de luz atraviesa la muestra existen pérdidas de reflexión y dispersión, y el haz resultante es diferente al de un inicio (Figura 4.6). El haz resultante pasa por un sistema de detección y posteriormente a un sistema de registro en donde se obtiene un espectro UV visible.

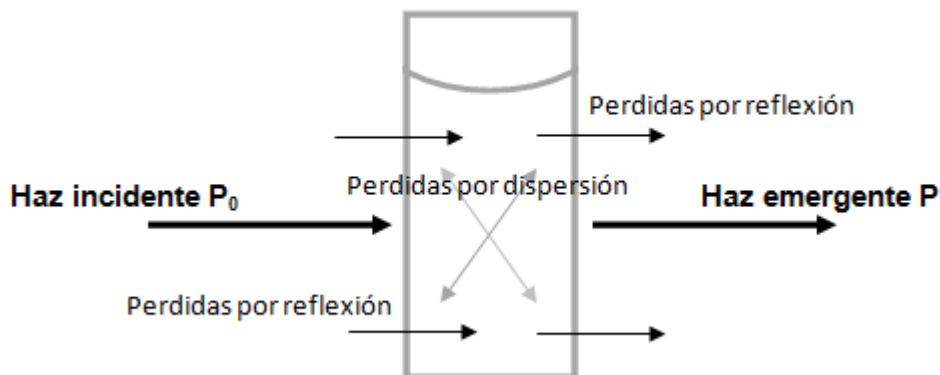


Figura 4.6: Esquema de una muestra sometida a un haz de luz.

Esta técnica es cualitativa y cuantitativa. Cualitativamente en catálisis homogénea se utiliza para identificar los compuestos formados por los metales de transición en la solución de impregnación por medio del paso de los orbitales $d \rightarrow d^*$ (basal a excitado). Cuantitativamente se basan en la medida de la absorbancia y de la transmitancia, estas se definen como:

$$A = -\log T \dots\dots\dots(11)$$

Donde:

A = Absorbancia

T = Transmitancia

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tanto la absorbancia como la transmitancia no se pueden medir por métodos experimentales, para ello la transmitancia se define en términos de la potencia del haz P como se muestra en la ecuación **(12)**.

$$-\log T = \log \frac{P_0}{P} \dots\dots\dots(12)$$

Donde:

P_0 = Potencia de haz incidente

P = Potencia del haz emergente

Lamber realizó experimentos con vasos de diferentes espesores, modificando la longitud del paso óptico, encontró la siguiente relación con la ecuación **(12)**.

$$T = \frac{P}{P_0} = e^{-kl} \dots\dots\dots(13)$$

Donde:

k = Constante

l = Longitud de paso último

Mientras que Beer realizó experimentos modificando la concentración de la solución y encontró la siguiente relación con la ecuación **(12)**.

$$T = \frac{P}{P_0} = e^{-kC} \dots\dots\dots(14)$$

Donde:

k = Constante

C = Concentración

Relacionando las ecuaciones (13) y (14) con la absorbancia se obtiene la Ley de Lamber y Beer:

$$A = a l C \dots\dots\dots(15)$$

Donde:

a =Absortividad

La ley de Lamber y Beer es muy usada para calcular concentraciones en muestras, pero su aplicación está limitada a concentraciones bajas [65].

Los espectros de UV-Visible se obtuvieron en un intervalo de 200 a 800 nm, por medio de un espectrofotómetro Cary 100 marca Varian.

4.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

Esta técnica está relacionada con la espectroscopia UV-Visible en disolución y permite obtener la función de SKM, que proporciona información sobre las especies presentes en sólidos.

La reflectancia difusa se basa en la proyección de un haz centrado en la muestra donde el haz se refleja, dispersa y transmite por el material. La luz difusa que no es absorbida por la muestra se manda al detector y es la que se cuantifica. Es importante mencionar que solo se considera la parte del haz que se dispersa dentro de la muestra y vuelve a la superficie como de reflectancia difusa (Figura 4.7) [67].

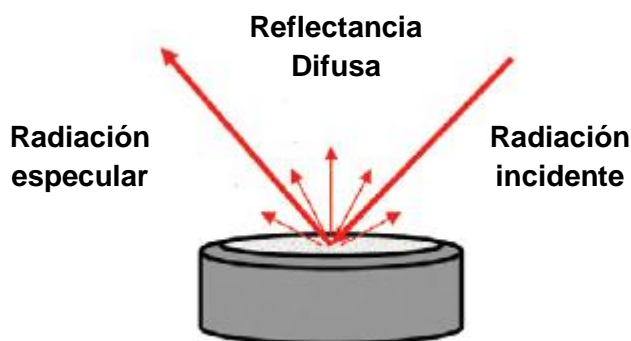


Figura 4.7 Esquema de una muestra sólida sometida a un experimento de DRS [67].

Las muestras que se utilizan en DRS son polvos finamente molidos y homogéneos, la preparación de la muestra influye en el espectro obtenido. Algunos factores que afectan la medición de la muestra son:

- Tamaño de partícula
- Índice de Refracción
- Homogeneidad
- Empaquetamiento

El modelo que se emplea es del SKM (Schuster, Kubelka y Munck), considera que la reflexión se lleva a cabo en una capa de espesor infinito R_∞ , plantea la ecuación **(16)**.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \dots\dots\dots(16)$$

Donde:

$F(R_\infty)$ = Es la función de SKM.

R_∞ = Es el cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente.

s = Coeficiente de dispersión.

k = Es el coeficiente de absorción molar del analito c y se calcula: $k = 2.302 \varepsilon c$.

ε = Absortividad molar.

c = Concentración molar del analito.

Con la técnica de DRS es posible determinar la energía de borde de absorción; la cual está relacionada con la dispersión de las especies de óxido de molibdeno presentes en el catalizador (Figura 4.9). En la estructura de bandas, la energía de borde de absorción E_g y el coeficiente de absorción α directo de un semiconductor están relacionados por [68]:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots(17)$$

Donde:

α = Coeficiente de absorción.

h = Constante de Planck ($4.135732 \times 10^{-15} \text{ eVs}$).

ν = Frecuencia en S^{-1} .

C_1 = Constante proporcional.

E_g = Energía de borde.

En esta ecuación el coeficiente de absorción molar del analito es igual al doble del coeficiente de absorción, es decir $k = 2\alpha$ con lo que se puede reescribir la ecuación anterior de la siguiente manera.

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \dots\dots\dots(18)$$

Donde:

C_2 = Constante proporcional.

Para obtener la energía de borde se puede graficar $(F(R_\infty)h\nu)^2$ en función de la energía en eV , como se muestra en la Figura 4.8 [69]. La energía se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$E(\text{eV}) = h \frac{c}{\lambda} = h\nu \dots\dots\dots(19)$$

Donde:

h = Constante de Planck ($4.135732 \times 10^{-15} \text{ eVs}$).

c = Velocidad de la luz en el vacío ($2.99792 \times 10^8 \text{ m/s}$).

λ = Longitud de onda m .

ν = Frecuencia en S^{-1}

Los espectros de DRS se obtuvieron en un intervalo de 200 a 800 nm, por medio de un espectrofotómetro Cary 100 marca Varian, equipado con un detector de reflectancia difusa, la esfera de integración, y usando politetrafluoroetileno como referencia.

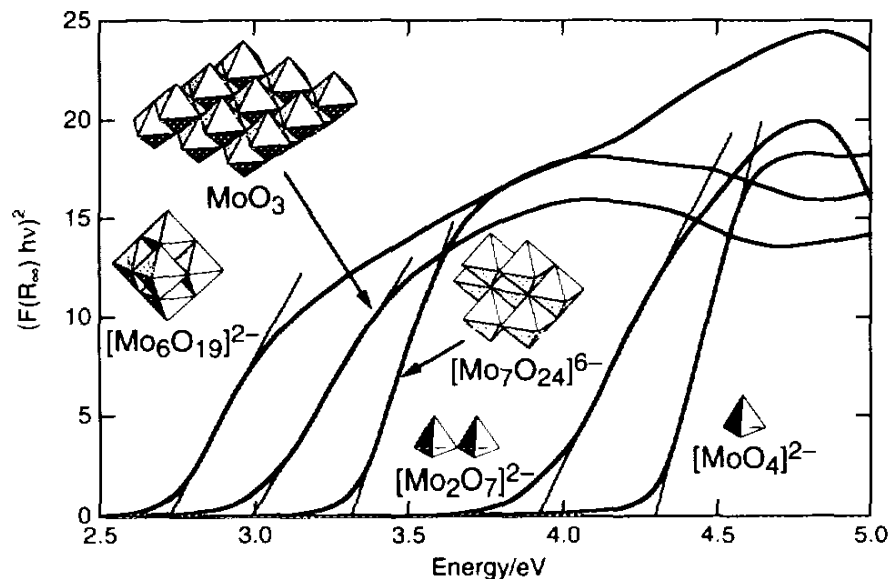


Figura 4.8: Energías de borde de diferentes especies de Mo oxidado [69].

4.3.5 Difracción de rayos x de polvos y de ángulos bajos (DRX y DRX a. b.)

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con una longitud de onda corta (0.1 a 10 nm) y con una gran cantidad de energía. Los rayos X son producidos por la desaceleración de partículas cargadas de alta energía, como por ejemplo los electrones colisionado en metales [70]. El método de identificación de fases por rayos X se basa en el hecho de que a cada sustancia química le corresponde un patrón de difracción característico.

El principio de las técnicas de difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos es el mismo. Estas técnicas son utilizadas para la determinación cualitativa y cuantitativa de los compuestos cristalinos de los óxidos metálicos en arreglos cristalinos presentes en los catalizadores preparados.

Los cristales están constituidos por un arreglo regular de átomos en tres dimensiones, este arreglo puede ser representado por una unidad simétrica llamada celda

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

unitaria, la cual se define como la unidad simétrica más pequeña de toda la estructura cristalina. Una celda unitaria está compuesta por la unión de una serie de átomos llamados puntos de red. Los planos que se forman al unir los puntos de red se les asignan tres números conocidos como índices de Miller.

Los cristales están conformados por capas, cada capa es similar a un espejo. Cuando los rayos X son emitidos a la muestra, algunos de ellos son reflejados con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, los otros rayos X son transmitidos y subsecuentemente reflejados por las siguientes capas que conforman el cristal, a este fenómeno se le conoce como difracción Figura 4.9 [70].

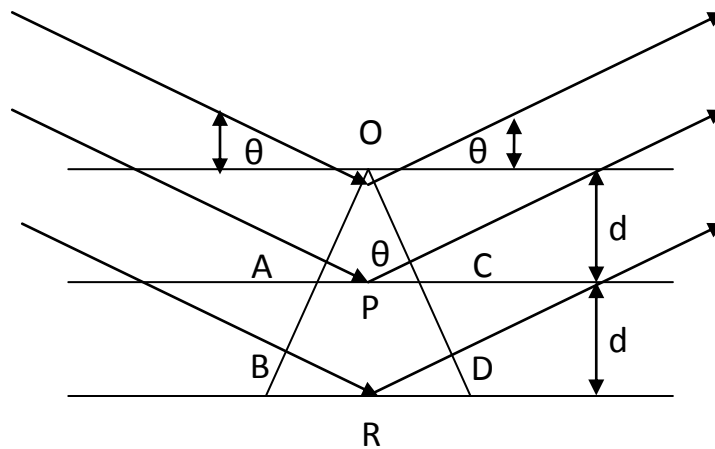


Figura 4.9: Difracción de rayos X producida en un cristal [65].

Para que se lleve a cabo la difracción de rayos-X es necesario que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular.

La condición para la difracción de un haz de rayos X se le conoce como la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \dots\dots\dots(20)$$

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \text{sen}\theta} \dots\dots\dots(21)$$

Donde:

d_{hkl} = Distancia interplanar

hkl = Índices de reflexión de línea o índices de Miller.

n = Número entero. ($n=1, 2, 3, 4, \dots$)

θ = Ángulo entre el plano y el haz incidente.

λ = Longitud de onda del haz.

Utilizando la ley de Bragg, Scherrer encontró una ecuación que permite obtener el tamaño promedio de las fases cristalinas presentes en un sólido:

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots(22)$$

Donde:

D = Tamaño promedio del cristal

θ = Ángulo en grados

β = Ancho del pico a media altura

k = Constante del equipo, en este caso de 0.9

λ = Longitud de onda de la radiación de CuK_α 1.5406 Å

La aplicación de la ecuación de Bragg en tres dimensiones es compleja. Un concepto más útil para entender el fenómeno de difracción lo desarrolló P.P. Ewald y tiene como nombre el espacio recíproco. Donde el recíproco de d_{hkl} es un vector de dos dimensiones que se define como la distancia del origen de una celda unitaria al plano (hkl) [71].

$$d_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}} \dots\dots\dots(23)$$

Donde:

d_{hkl}^* = Vector recíproco de la distancia interplanar.

d_{hkl} = Vector de la distancia interplanar.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Aunque el SBA-15 no es un sólido cristalino, presenta un arreglo de poros regular el cual produce señales de difracción de rayos X a valores de θ muy pequeños que se pueden observar por la técnica de difracción de rayos X de ángulos bajos debido al ordenamiento regular en 2-D (Figura 4.10).

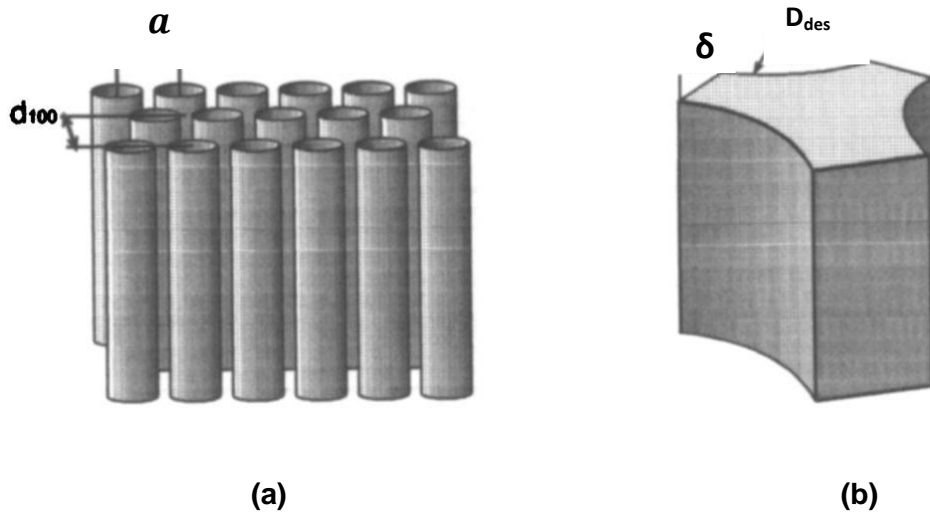


Figura 4.10: **(a)** Representación esquemática de una fase mesoporosa hexagonal **(b)** y de la celda unitaria fase sólida [72].

Para una celda unitaria hexagonal la ecuación del recíproco del espacio interplanar se define como [70]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \dots\dots\dots (24)$$

Donde:

a, c = Parámetros de celda (Å).

El plano que se utilizó en el estudio de difracción de rayos X de ángulos bajos es (100) por ser el de mayor intensidad, donde los índices de Miller son $h=1$, $k=0$ y $l=0$. Por lo que la ecuación anterior se puede despejar el parámetro de celda a y queda reducida a:

$$a = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \dots\dots\dots(25)$$

Con el parámetro de celda a y el diámetro de mesoporos de desorción, el espesor de la pared de los poros del material SBA-15 se puede calcular de la siguiente forma:

$$\delta = a - D_{des} \dots\dots\dots(26)$$

Donde:

δ = Espesor de la pared en (Å).

D_{des} = Diámetro de los mesoporos de desorción obtenido por BJH (Å).

Para la caracterización de los soportes y catalizadores preparados, las muestras se pulverizaron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo. Posteriormente, la difracción de Rayos X de polvos se llevó a cabo en un difractómetro SIEMENS D500, a 35 kV y 30 mA, donde se realizó un barrido a las muestras en un intervalo de $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, usando radiación Cu K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y con una velocidad de $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$. El estudio de difracción de rayos X de ángulos bajos se realizó en un difractómetro Bruker D8 Advance ($2\theta = 0.5\text{-}10^\circ$), usando una pequeña divergencia de 0.05° .

4.3.6 Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada o TPR por sus siglas en ingles es una técnica de caracterización termoanalítica que permite determinar el número de especies reducibles, así como la temperatura a la cual ellas se reducen. Para los catalizadores sintetizados provee información acerca de la naturaleza y distribución de las especies de CoO y MoO₃, además de las fuerzas con las que interactúan las fases metálicas con el soporte.

El experimento de TPR utiliza un flujo de gas de análisis, generalmente H₂ con algún gas inerte como N₂ o Ar. Este gas pasa a través de la muestra, mientras que la temperatura se incrementa linealmente con el tiempo. El consumo de H₂ debido a la

reacción del gas produce H₂O. Midiendo la conductividad del H₂, H₂O y N₂ o Ar a la salida del equipo se puede conocer el volumen de H₂ consumido.

Los experimentos de TPR dan como resultado termogramas y en ellos se puede observar una serie de picos. Para determinar a partir del área de un pico el volumen del consumo de hidrógeno se utiliza la ecuación (27):

$$V_{pa} = A_p \times F_c \dots\dots\dots(27)$$

Donde:

V_{pa} = Volumen de H₂ consumido, a partir del área del pico (ml).

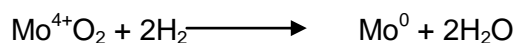
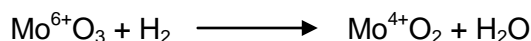
A_p = Área del pico

F_c = Factor de calibración propio del equipo.

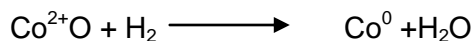
El factor de reducibilidad α es una ecuación que permite conocer el porcentaje de lo que se reduce en la muestra. Se determina por la ecuación:

$$\alpha = \frac{\text{consumo experimental de H}_2}{\text{consumo teórico de H}_2} \times 100 \% \dots\dots\dots(28)$$

En el caso de los catalizadores preparados se tienen presentes óxidos de molibdeno y cobalto. El óxido de molibdeno se reduce en dos etapas de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ y de Mo⁴⁺ a Mo⁰ mediante las siguientes reacciones:



Mientras que el óxido de cobalto se reduce en una sola etapa de Co²⁺ a Co⁰ por medio de la siguiente reacción:



La temperatura de reducción de los óxidos de molibdeno y cobalto depende del estado de oxidación, la coordinación, la dispersión y la interacción de la especie CoO y MoO₃ con el soporte.

Los experimentos de TPR fueron realizados en un equipo Micromeritics Auto Chem II 2920 equipado con un detector de conductividad térmica. Los catalizadores calcinados fueron pretratados in situ a 300°C por 3 horas en atmósfera de aire. La reducción de las especies se llevó a cabo con una mezcla de Ar/H₂ (10% volumen de H₂), con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto hasta llegar a 1000°C.

4.3.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución provee información que permite entender la estructura y morfología de materiales sólidos. Los microscopios electrónicos permiten visualizar estructuras más pequeñas que los microscopios ópticos, debido a que utilizan electrones. Actualmente los microscopios de transmisión de alta resolución obtienen imágenes de sólidos de hasta 1 Å. La imagen depende mucho de la correcta operación del microscopio, lo bien preparado de las muestras y la alineación del haz de electrones [73].

Un microscopio electrónico de transmisión utiliza un cañón de electrones el cual produce el haz de electrones que va a atravesar la muestra, detrás de la muestra se coloca una placa fotográfica que va a crear una imagen ampliada. Todo el proceso se lleva a cabo a vacío, debido a que los electrones fácilmente podrían ser desviados por las moléculas presentes en el ambiente (Figura 4.11).

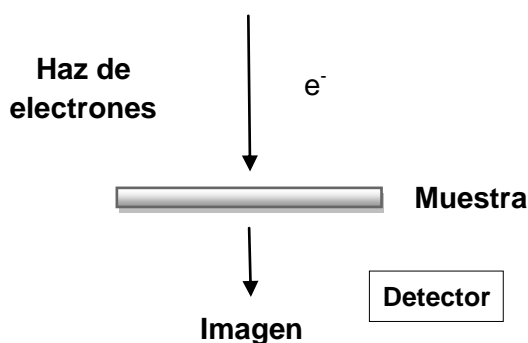


Figura 4.11: Esquema de una muestra sólida analizada bajo HRTEM.

Los catalizadores preparados con una carga de 12% de MoO₃ y 3% de CoO fueron analizados por HRTEM en su estado sulfurado. La muestra se preparó inicialmente sulfurando los catalizadores y dispersándolos en heptano (99% de pureza, Aldrich)

utilizando ultrasonido. Se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón para ser secada y analizada con el microscopio. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico HRTEM 2010 JEOL a 200 kV con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

4.3.8 Métodos computacionales

La teoría de los funcionales de la densidad o DFT por sus siglas en inglés, es una teoría sobre el estado de la estructura electrónica, a partir de los términos de la distribución electrónica de la densidad en estado basal $n(r)$. Esta teoría se ha convertido en una herramienta útil para calcular la energía de cualquier arreglo atómico expresada a través de la función $n(r)$ [74]. Por medio de esta teoría se puede obtener información por medio de modelos matemáticos como la estructura más probable que presentará una molécula, así como las distancias entre cada enlace.

La estructura optimizada fue calculada por medio del programa Amsterdam Density Functional 2009 (ADF 2009) bajo la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con el funcional revPBE y el conjunto de funciones base TZP. Las optimizaciones tomaron en cuenta el modelo de solvatación COSMO usando agua como disolvente.

4.4 Pruebas de actividad catalítica

4.4.1 Activación de los catalizadores

Para la activación se tomó 0.15 g de los catalizadores calcinados, secándolos a 100°C. Los catalizadores calcinados se activaron en un reactor tubular de vidrio por medio de dos flujos, uno de N₂ y otro de H₂S/H₂ (15% en volumen de H₂S), utilizándose el programa que se muestra en la Tabla 4.3.

Las reacciones que se llevan a cabo durante la activación de los catalizadores son las siguientes:

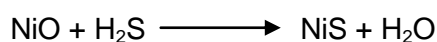


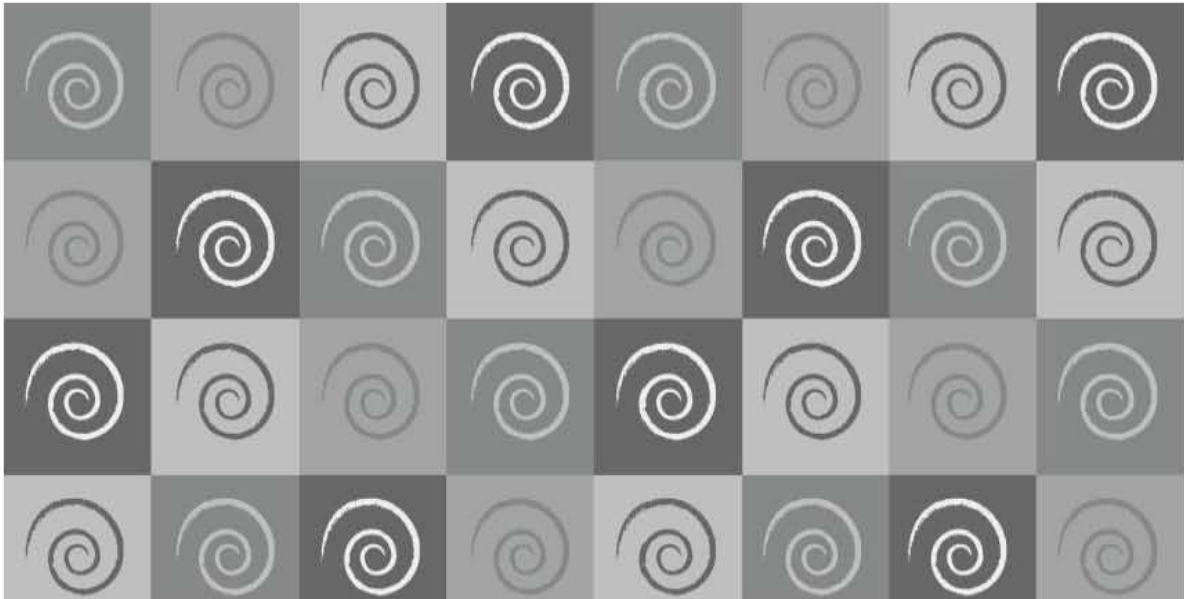
Tabla 4.3: Programa de activación de los catalizadores.

Etapa	Tiempo (m)	Gas de alimentación	Flujo (ml/min)	Temperatura (°C)
1	15	N ₂	20	T _{amb} - 150
2	5	H ₂ S-H ₂	15	150
3	40	H ₂ S-H ₂	15	150-400
4	240	H ₂ S-H ₂	15	400
5	30	H ₂ S-H ₂	15	400-150
		N ₂	20	150- T _{amb}

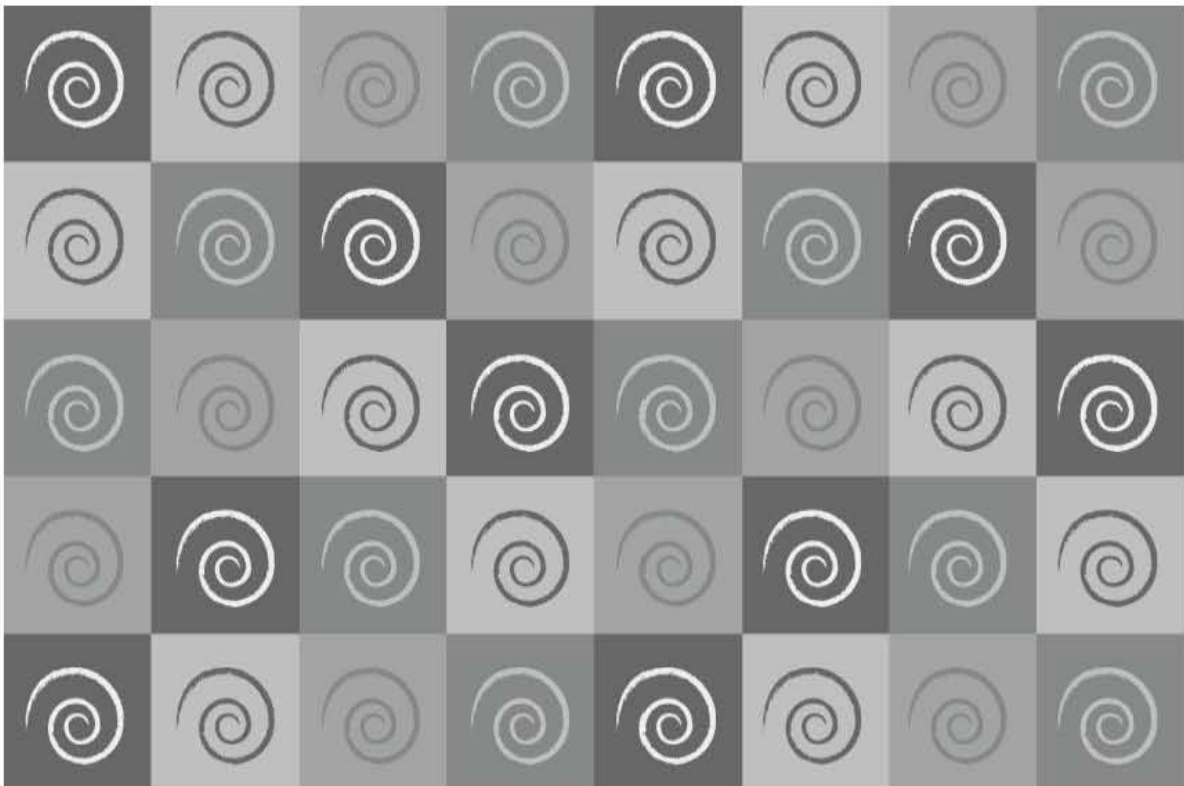
4.4.2 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad y selectividad de los catalizadores preparados fue evaluada en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT). Para llevar a cabo la reacción se preparó una solución de DBT de 2600 ppm de azufre o 0.064 M (Aldrich, 98% de pureza), como solvente se utilizó n-hexadecano.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor por lotes a temperatura de 300 °C y presión de 1100 psi con agitación constante. En las reacciones se usaron 40 ml de la solución preparada más los 0.15 g de catalizador activado. El reactor se cerró y se purgó con H₂, como siguiente paso el reactor se presurizó con 700 psi de H₂. La reacción se llevó a cabo en 8 horas y cada hora se tomó muestra de la mezcla reaccionante. Estas muestras se analizaron por cromatografía de gases en un equipo Agilent 6890 GC con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud, con un detector FID.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN



5.1 Caracterización de las soluciones de impregnación

En los siguientes apartados se presentan las caracterizaciones realizadas a las soluciones de impregnación, las cuales brindan información sobre las especies presentes.

5.1.1 Métodos computacionales

Estudios anteriores muestran que el ligante solamente forma complejos con Co y que no interactúa con Mo [51]. Por ello para la preparación de los catalizadores se adicionó la cantidad necesaria de ligante para formar complejos solamente con el Co en las soluciones de impregnación (Anexo B).

Los pKa del AC y EDTA se muestran en la Tabla 5.1, con ellas se puede asegurar que a un pH=9 los grupos carboxilo del AC se encuentran totalmente disociados, mientras que el EDTA se puede encontrar en las formas HY^{3-} y Y^{4-} que corresponden a la tercera y cuarta etapa de disociación de los grupos amino. No se utilizó el EDTA a un pH=10 debido a que el Co II fácilmente puede pasar a Co III, el cual presenta menor actividad catalítica que el Co II que es el que usa generalmente en HDS [26].

Tabla 5.1: pKa del AC y EDTA [48].

pKa	AC	EDTA
1	3.13	1.99
2	4.46	2.67
3	6.7	6.16
4		10.26

Con estos datos se modelaron los complejos $[\text{Cocit}_2]^{4-}$ y $[\text{CoEDTA}]^{2-}$ que son posibles compuestos que se formarían a las condiciones de preparación de las soluciones de impregnación. Las constantes de equilibrio de formación de estos complejos se muestran en la Tabla 5.2. En ella se observa que el complejo hacia el cual está desplazado el equilibrio es el $[\text{CoEDTA}]^{2-}$, porque es el que presenta el mayor valor de log K.

Tabla 5.2: Constantes de equilibrio de formación de los complejos $[\text{Cocit}_2]^{4-}$ y $[\text{CoEDTA}]^{2-}$.

Complejo	log K
$[\text{Cocit}_2]^{4-}$	12.5
$[\text{CoEDTA}]^{2-}$	16.3

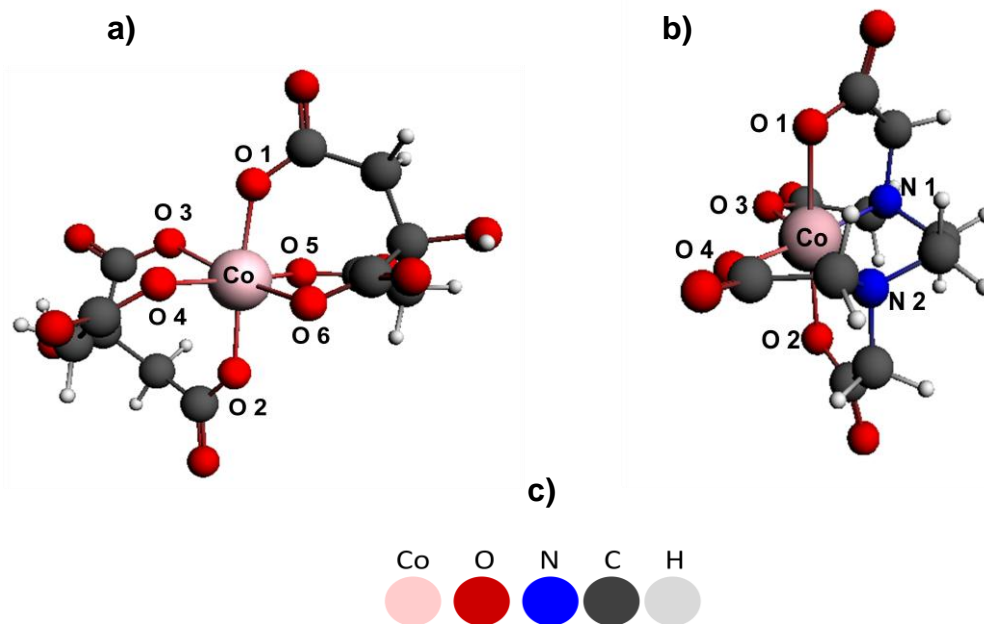


Figura 5.1: Estructura optimizada de: a) el complejo $[\text{Cocit}_2]^{4-}$ b) el complejo $[\text{CoEDTA}]^{2-}$ y c) Convención de colores para los átomos presentes.

La Figura 5.1 muestra las estructuras optimizadas de los complejos que se encuentran en la solución de impregnación calculadas por el programa ADF 2009. El complejo $[\text{Cocit}_2]^{4-}$ está formado por dos moléculas de AC con sus tres grupos carboxilo desprotonados (Figura 2.22), los O^- del grupo carbonilo rodean al catión metálico de Co, formando un compuesto hexacoordinado con geometría octaédrica. El complejo $[\text{CoEDTA}]^{2-}$ está formado por una sola molécula de EDTA coordinada tanto por los O^- de los grupos carboxilo como por los N: de los grupos amino, de igual manera que el compuesto $[\text{Cocit}_2]^{4-}$ forma un compuesto hexacoordinado con geometría octaédrica. Es importante mencionar que el complejo $[\text{CoEDTA}]^{2-}$ tiene una geometría tipo “jaula” que se espera en estos compuestos (Figura 2.23).

Tabla 5.3: Distancias de los enlaces de coordinación del Co con otros átomos.

Complejo [Cocit ²⁺] ⁴⁻		Complejo [CoEDTA] ²⁻	
Enlace	Distancia (nm)	Enlace	Distancia (nm)
Co – O1	0.230	Co – O1	0.233
Co – O2	0.230	Co – O2	0.235
Co – O3	0.204	Co – O3	0.204
Co – O4	0.201	Co – O4	0.203
Co – O5	0.203	Co – N1	0.200
Co – O6	0.201	Co – N2	0.200

Las distancias entre el Co y los átomos con los cuales forma enlaces de coordinación se muestran en la Tabla 5.3. Cabe resaltar que en ambos complejos se observan dos enlaces los cuales presentan mayor distancia que todos los demás, para el caso del complejo [Cocit₂]⁴⁻ estos enlaces son el Co – O1 y el Co – O2 con distancias de 0.23 nm, mientras que para el complejo [CoEDTA]²⁻ estos enlaces son los mismos con una distancia de 0.233 y 0.235 nm respectivamente. El aumento de longitud en estos enlaces denota un alargamiento de la geometría del octaedro en ambos complejos. Esto es común en compuestos hexacoordinados y se puede explicar por medio del teorema de Jahn-Teller el cual dice que para una molécula no lineal en un estado de degeneración electrónica, la distorsión debe producirse con objeto de reducir la simetría, eliminar la degeneración y reducir la energía [47].

5.1.2 UV-visible de disoluciones de impregnación (UV-vis.)

Las disoluciones de impregnación de los catalizadores con cargas más bajas (Co1.5 y Mo 6) se muestran en la Figura 5.2. Con el UV-visible en solución se obtiene evidencia de las especies presentes y de la formación de complejos con AC y EDTA.

Los espectros UV-vis. están compuestos por las señales del Mo y el Co solo o formando un complejo con el AC o el EDTA. Para el caso de las soluciones de impregnación Co1.5Mo6 y Co1.5Mo6AC se observan dos bandas mientras que para el caso de la solución Co1.5Mo6EDTA se observan estas dos bandas y la aparición de una tercera no muy bien definida a 315 nm.

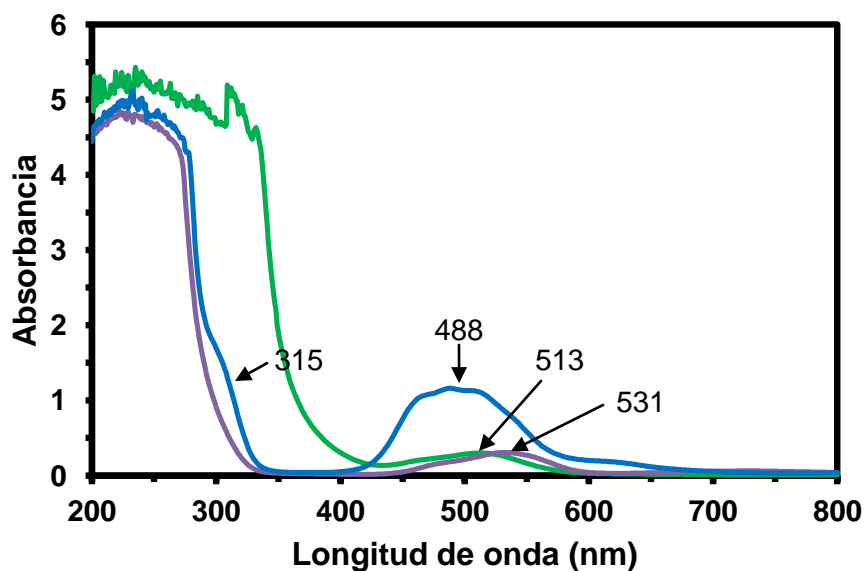


Figura 5.2: Espectros UV- vis. de las disoluciones de impregnación de los catalizadores: — Co1.5Mo6, — Co1.5Mo6AC y — Co1.5Mo6EDTA soportados en SBA-15.

El espectro de la solución Co1.5Mo6 (Figura 5.2 en verde) presenta la primera banda en un intervalo de 200 a 360 nm, con un desplazamiento hacia una mayor longitud de onda (hacia el rojo) comparado con los espectros de las disoluciones Co1.5Mo6AC y Co1.5Mo6EDTA. Esta banda corresponde al HMA disuelto en la solución y su desplazamiento se debe a que esta solución se encuentra a un pH=4.4, mientras que las soluciones que contienen AC y EDTA se encuentran a un pH=9 (Figura 5.3). A un pH=4.4 las especies de heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) son las que se encuentran predominantemente en la solución [75]. La segunda banda tiene un máximo en 513 nm, esta banda corresponde al Co (II) del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en disolución (Figura 5.4).

El espectro de la disolución Co1.5Mo6AC (Figura 5.2 en morado) presenta la primera banda en un intervalo de 200 a 300 nm, esta banda corresponde al HMA disuelto a un pH=9, las especies de Mo que se encuentran predominantemente son las especies de molibdato (MoO_4^{2-}) (Figura 5.3). La segunda banda presenta un máximo en 531 nm, esta banda corresponde a la formación del complejo entre el Co(II) y el AC (Figura 5.4).

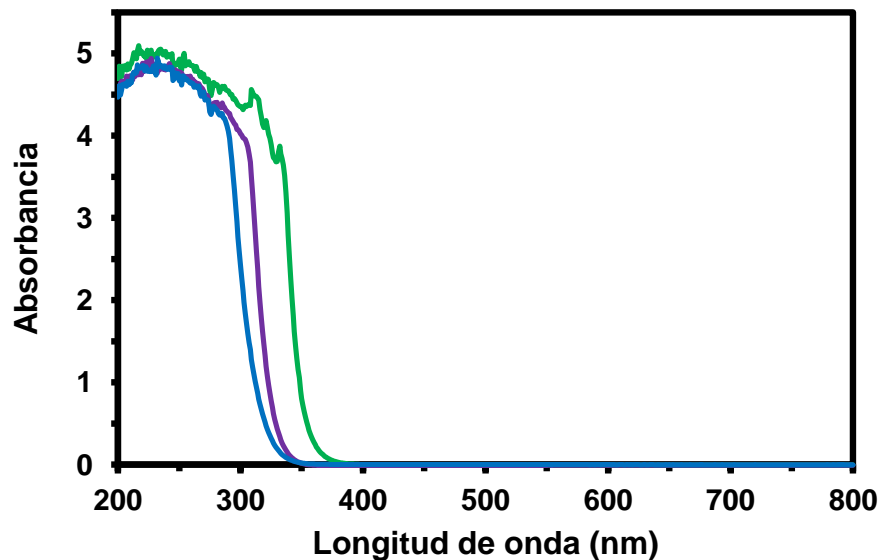


Figura 5.3: Espectros UV- vis. de las disoluciones: — Mo6, — Mo6AC y — Mo6EDTA.

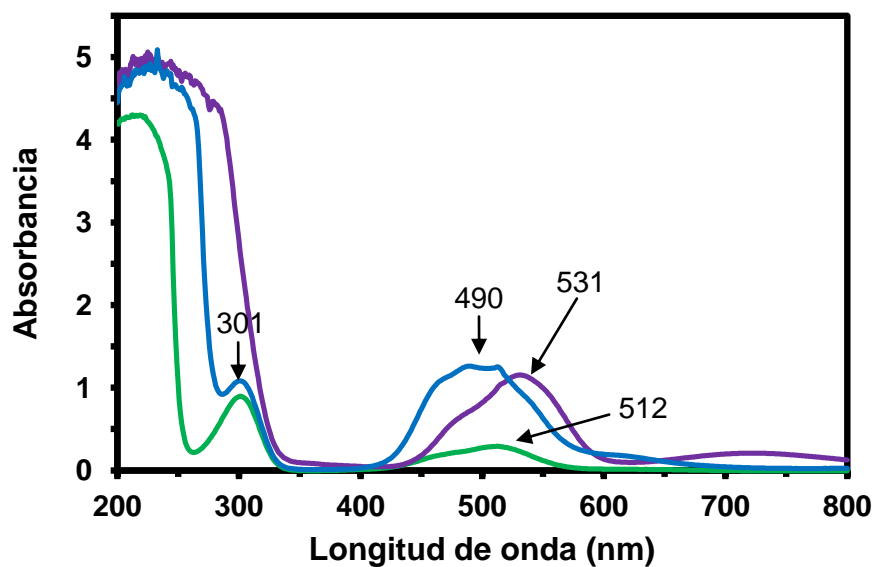


Figura 5.4: Espectros UV- vis. de las disoluciones: — Co1.5, — Co1.5AC y — Co1.5EDTA.

El espectro de la solución Co1.5MoEDTA (Figura 5.2 en azul) presenta la primera banda en el mismo intervalo (200-300 nm) y las mismas especies de Mo que la solución Co1.5Mo6AC. La segunda banda en 315 nm se traslapa con la banda perteneciente al

Mo. La tercera banda tiene un máximo en 488 nm. Las últimas dos bandas corresponden a la formación de complejos de Co (II) con EDTA (Figura 5.4) [76], no se aprecia la presencia de especies de con Co(III) y EDTA en las disoluciones [26].

Los métodos computacionales empleados en este trabajo predicen la formación de compuestos de coordinación entre el Co y los ligantes AC y EDTA a las condiciones en las que se prepararon las disoluciones. Por medio de los espectros electrónicos se confirma la formación de compuestos de coordinación entre el Co y el AC, y el Co y el EDTA, debido a la intensificación de la banda en una región de 400 a 600 nm (Figura 5.2 y 5.4).

Cabe señalar que las especies presentes en la solución no son necesariamente las mismas que en el catalizador. Las sílices (SiO_2) como el SBA-15 acidifican la solución dentro de los poros al momento de la impregnación debido a su carácter ácido dado por su punto isoeléctrico ($\text{pH}=2$). Sin embargo, no existe una diferencia significativa entre las especies de Mo a un pH entre 8 y 11, y las especies de Mo entre un pH de 6 a 2 por lo que se puede asegurar que en el caso de los catalizadores preparados, las especies presentes en las soluciones de impregnación serán las mismas que en los catalizadores no calcinados.

Diversos autores reportan que cuando un ligante es adicionado a una solución que contiene precursores de Co y Mo, la formación de compuestos de coordinación entre el ligante y el Co da como resultado un retardo en la sulfuración (activación) del promotor hasta la sulfuración del Mo. Lo que incrementa la formación de la fase Co-Mo-S (Figura 2.14) y evita la formación de cúmulos de sulfuros de Co [8-9]. Un incremento en la formación de la fase Co-Mo-S implicaría un aumento en los sitios activos del catalizador, por lo que se espera que los catalizadores preparados con ligantes en este trabajo sean más activos que el catalizador preparado sin ellos.

5.2 Caracterización de los catalizadores

En los siguientes apartados se presentan las caracterizaciones realizadas a los catalizadores y el soporte SBA-15, las cuales brindan información sobre la estructura, composición, propiedades y especies presentes en ellos.

5.2.1 Análisis térmico por métodos termogravimétricos (TGA, DTG)

Los catalizadores sin calcinar, secados a 100 °C por 12 horas y guardados a condiciones ambientales se caracterizaron por medio de termogravimetría (TGA), y termogravimetría diferencial (DTG).

En las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7 se muestran los termogramas de los catalizadores modificados con ácido cítrico. En el caso del catalizador Co1.5Mo6AC/SBA-15 (Figura 5.5) a medida que se calienta la muestra en la curva de TGA se observan dos etapas donde se pierde considerablemente masa, mientras que en el caso de los catalizadores Co3Mo12AC/SBA-15 y Co4.5Mo18AC/SBA-15 (Figuras 5.6 y 5.7) se observan tres etapas.

Tabla 5.4: Intervalo de temperaturas y pérdida de masa de las etapas de TG de los catalizadores Co(x)Mo(y)AC/SBA-15.

Catalizador	AC (%)	Etapas	Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)
Co1.5Mo6AC/SBA-15	7.83	1	25 - 120	3.73
		2	120 - 494	10.45
Co3Mo12AC/SBA-15	13.87	1	25 - 100	1.83
		2	150 - 500	13.55
		3	960 - 1000	0.78
Co4.5Mo18AC/SBA-15	18.08	1	25 - 124	1.82
		2	124 - 508	23.55
		3	922 - 1000	1.60

La primera etapa (Tabla 5.4) corresponde a la evaporación del agua que contiene el soporte SBA-15. Al aumentar la carga de AC, Mo y Co, disminuye el porcentaje de la primera etapa por el aumento de masa de estos compuestos, esta pérdida de masa va desde 3.6% para el catalizador Co1.5Mo6AC/SBA-15 hasta 1.82% para el catalizador Co4.5Mo18AC/SBA-15. La segunda etapa es la que presenta en todos los casos la mayor pérdida de masa, esta pérdida de masa aumenta conforme aumenta la carga del catalizador y va desde 10.45 % en el caso del catalizador Co1.5Mo6AC/SBA-15 hasta 23.55% en el caso del catalizador Co4.5Mo18AC/SBA-15, lo cual es una cantidad

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

considerable. La tercera etapa solo está presente en dos catalizadores, en el catalizador Co3Mo12AC/SBA-15 con 0.78% y en el Co4.5Mo18AC/SBA-15 con 1.60%, es la que presenta la menor magnitud de pérdida de masa.

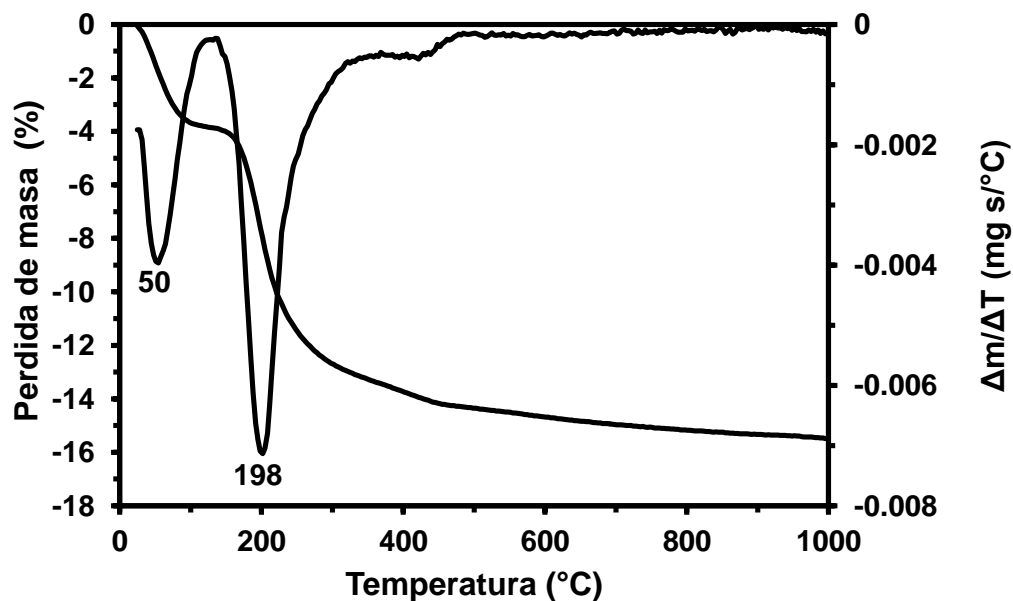


Figura 5.5: TGA y DTG del catalizador Co1.5Mo6AC/SBA-15.

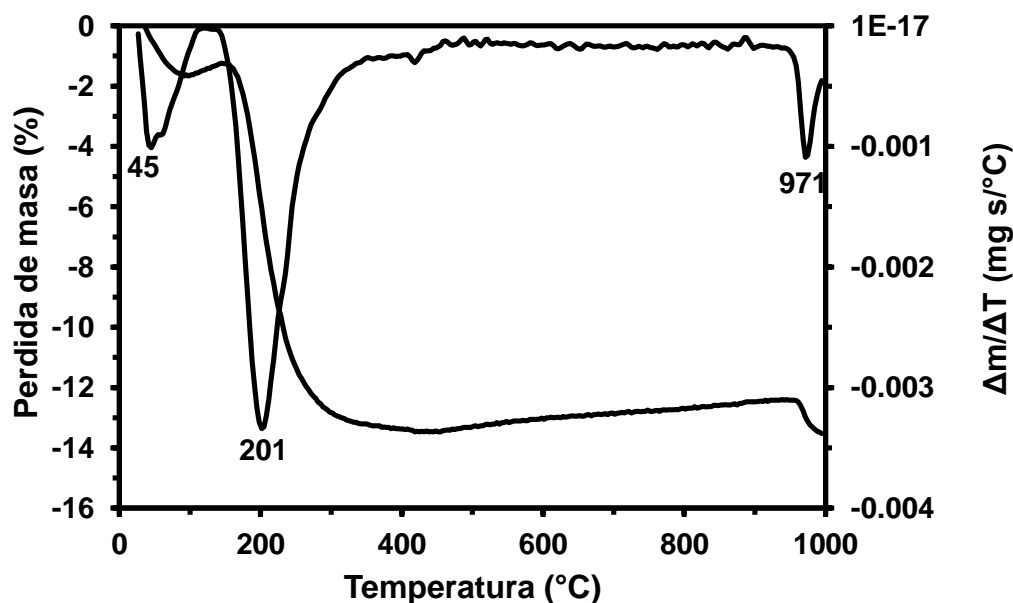


Figura 5.6: TGA y DTG del catalizador Co3Mo12AC/SBA-15.

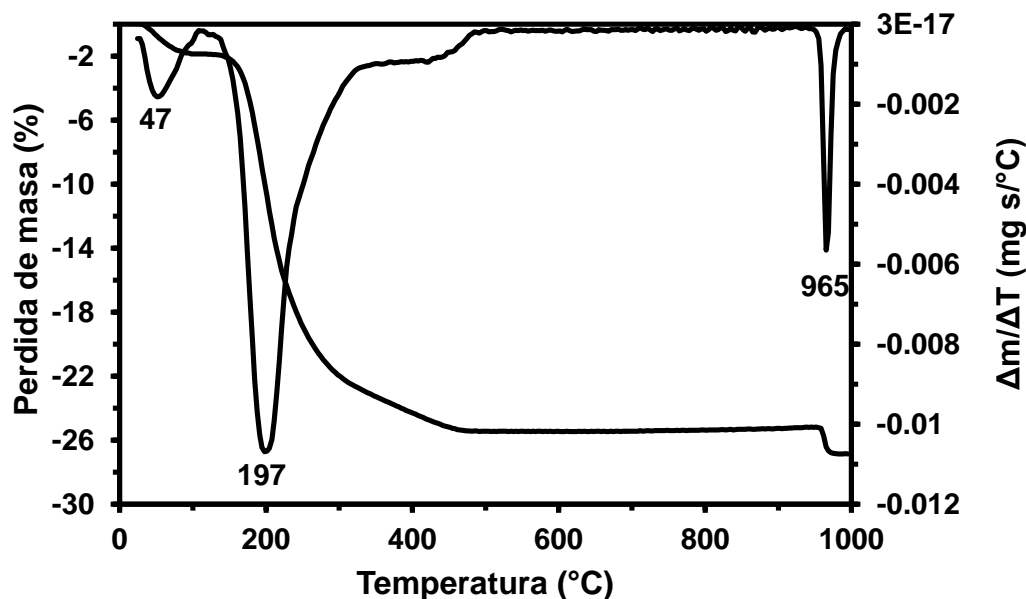


Figura 5.7: TGA y DTG del catalizador $Co_{4.5}Mo_{18}AC/SBA-15$.

Las curvas de TGA (Figuras 5.5, 5.6 y 5.7) son termogramas tipo IV, y representan descomposiciones con intermediarios estables [66]. En el caso de los termogramas con AC el primer rango de temperaturas va de 25 a 125 °C aproximadamente y corresponde a la desorción y evaporación del agua presente en el sólido (Tabla 5.4). El segundo rango de temperatura va de 110 °C a 510 °C y está relacionado por un lado con la descomposición de los compuestos formados por Co con AC que van de un rango de 200 °C a 500 °C [77], y por el otro con la descomposición del HMA a MoO_3 que va desde 170°C a 415 °C [78]. El tercer rango de 960 °C a 1000 °C se considera como la fusión y posterior evaporación de MoO_3 [56].

Las curvas de DTG muestran que las etapas mencionadas anteriormente se llevan a cabo principalmente a temperaturas similares para todos los catalizadores. La primera etapa a una temperatura de 45 °C a 50 °C, la segunda etapa a 197°C a 201°C y la tercera a 965 °C a 971 °C.

En las Figuras 5.8, 5.9 y 5.10 se muestran los termogramas de los catalizadores modificados con EDTA. En el caso de los catalizadores $Co_{1.6}Mo_6EDTA/SBA-15$ y

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Co3Mo12EDTA/SBA-15 se observan tres etapas de pérdida de masa, mientras que en el catalizador Co4.5Mo18EDTA/SBA-15 se observan cuatro pérdidas de masa.

Tabla 5.5: Intervalo de temperaturas y pérdida de masa de las etapas de TGA de los catalizadores Co(x)Mo(y)EDTA/SBA-15.

Catalizador	EDTA (%)	Etapas	Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)
Co1.5Mo6EDTA/SBA-15	5.78	1	25 -104	3.63
		2	160-224	2.20
		3	248-500	2.90
Co3Mo12EDTA/SBA-15	10.42	1	25-140	6.02
		2	140-250	7.61
		3	250-500	9.31
Co4.5Mo18EDTA/SBA-15	14.99	1	25-130	2.61
		2	130-340	18.66
		3	340-500	2.42
		4	940-1000	2.26

La primera etapa contrario al caso del AC presenta un comportamiento variable para cada catalizador (Tabla 5.5). La segunda etapa es la que presenta una mayor pérdida de masa, esta pérdida de masa aumenta conforme aumenta la carga y va desde 2.04% en el catalizador Co1.5Mo6EDTA/SBA-15 hasta 18.66% en el caso del catalizador Co4.5Mo18EDTA/SBA-15. La tercera etapa presenta valores de pérdida de peso entre 2.04% y 9.32%. La cuarta etapa solo se encuentra presente en el catalizador Co4.5Mo18EDTA/SBA-15 y presenta una pérdida de masa de 2.26%. Es importante señalar que en el caso del catalizador Co3Mo12EDTA/SBA-15 la etapa que presenta mayor pérdida de peso es la tercera etapa, mientras que en los catalizadores Co1.5Mo6EDTA/SBA-15 y Co4.5Mo18EDTA/SBA-15 es la segunda etapa.

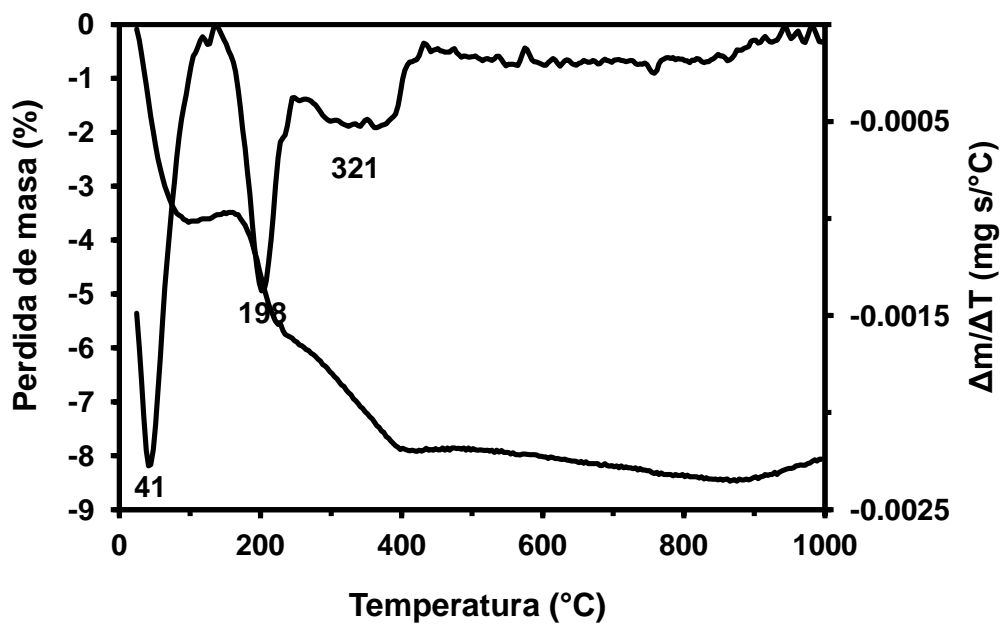


Figura 5.8: TGA y DTG del catalizador Co_{1.5}Mo₆EDTA/SBA-15.

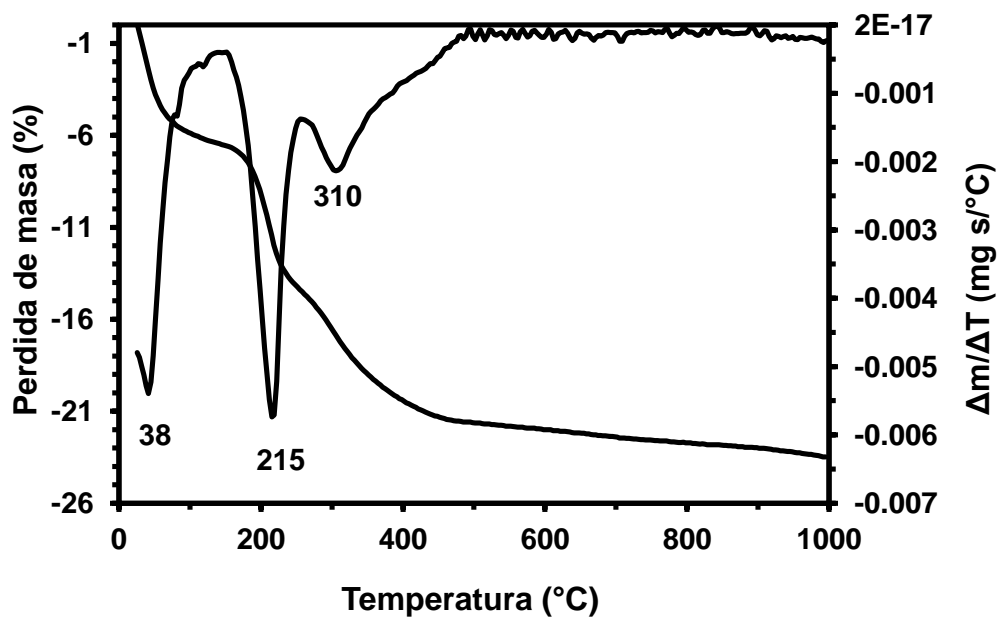


Figura 5.9: TGA y DTG del catalizador Co₃Mo₁₂EDTA/SBA-15.

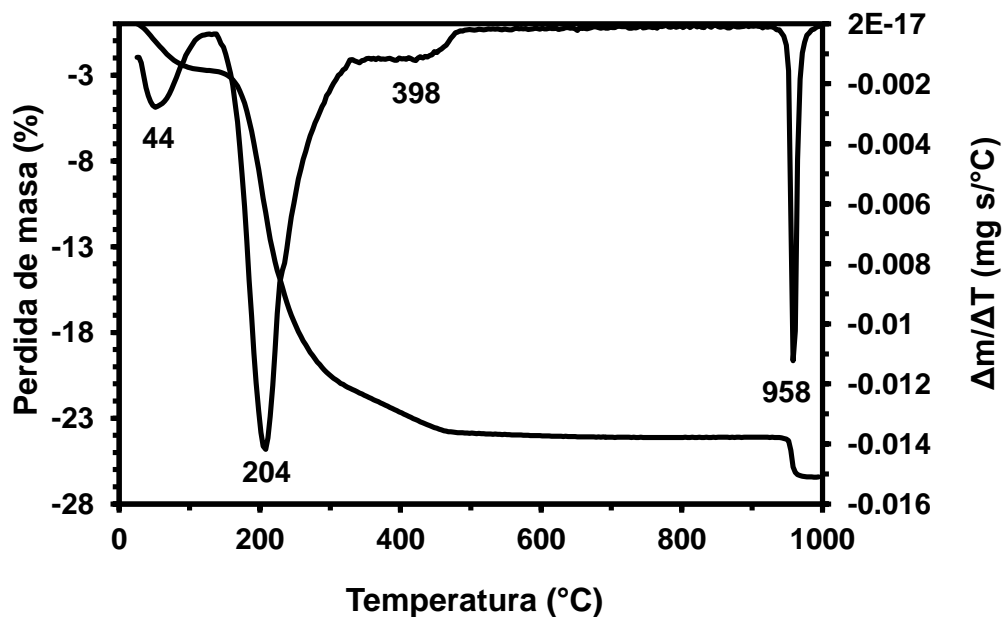


Figura 5.10: TGA y DTG del catalizador Co_{4.5}Mo₁₈EDTA/SBA-15.

Las curvas de TGA (Figuras 5.8, 5.9 y 5.10) son termogramas tipo IV, y representan descomposiciones con intermediarios estables. En el caso de los termogramas con EDTA el primer rango de temperaturas va de 25 a 140 °C aproximadamente y corresponde a la desorción y evaporación del agua presente en el sólido (Tabla 5.5). El segundo y tercer rango de temperatura va de 130 °C a 500 °C y está relacionado con la descomposición de los complejos formados entre el Co y el EDTA [59], y a la descomposición del HMA [78]. El cuarto rango de temperatura como en el caso del AC es asignado a la fusión de las especies de MoO₃ [56].

Las curvas de DTG muestran que estas etapas se llevan a cabo en mayor medida a temperaturas similares para todos los catalizadores, la primera etapa de 38 °C a 44 °C, la segunda de 198 °C a 215 °C y la tercera a 310 °C a 398 °C.

El porcentaje de AC y EDTA contenido en cada catalizador se muestra en las Tablas 5.4 y 5.5. Es importante señalar que todos los catalizadores analizados ya no presentan etapas de pérdida de masa atribuidas a la descomposición de complejos con AC o EDTA después de 500 °C (temperatura de calcinación empleada en este trabajo), por lo que se puede asegurar que la mayor cantidad de material orgánico presente en los catalizadores ya se habrá descompuesto y eliminado a esta temperatura.

5.2.2 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales que se determinaron para el soporte y los catalizadores por medio de fisisorción de nitrógeno son: área específica de BET (S_{BET}), área de mesoporos (S_{meso}), área de microporos (S_{μ}), volumen total de poros (V_p), volumen de microporos (V_{μ}), diámetro de poro de adsorción (D_{ads}) y diámetro de poro de desorción (D_{des}). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6: Propiedades texturales del soporte SBA-15 y de los catalizadores $Co(x)Mo(y)/SBA-15$ y $Co(x)Mo(y)(Lig)/SBA-15$.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	D_{ads} (nm)	D_{des} (nm)
SBA-15	775	672	103	1.05	0.04	7.5	5.7
Co1.5Mo6/SBA-15	662	568	94	0.97	0.04	7.8	5.4
Co3Mo12/SBA-15	581	499	82	0.84	0.03	7.8	5.5
Co4.5Mo18/SBA-15	551	483	68	0.81	0.03	7.8	5.6
Co1.5Mo6AC/SBA-15	543	479	64	0.95	0.02	7.5	5.4
Co3Mo12AC/SBA-15	471	417	54	0.82	0.02	7.4	5.3
Co4.5Mo18AC/SBA-15	435	382	53	0.74	0.02	7.5	5.3
Co1.5Mo6EDTA/SBA-15	529	475	54	0.90	0.02	7.5	5.4
Co3Mo12EDTA/SBA-15	483	426	57	0.81	0.02	7.6	5.4
Co4.5Mo18EDTA/SBA-15	442	396	46	0.75	0.02	7.6	5.5

El soporte SBA-15 es el que presenta un mayor valor de área específica, de área de microporos (775 y 103 m^2/g respectivamente) y de volumen de poro (1.05 cm^3/g), estos valores son similares a los reportados en la literatura [57].

En el caso de los catalizadores CoMo/SBA-15, la incorporación de Co y Mo produce un decremento en las propiedades texturales del SBA-15, debido al aumento en la densidad de material. Este decremento aumenta conforme a la carga, siendo el catalizador Co4.5Mo18/SBA-15 el que tiene la mayor reducción. En estos catalizadores se observa que los valores de diámetro de poro de adsorción y desorción para las tres cargas se mantienen prácticamente constantes con un valor de 7.8 (Figuras 5-11 a 5-13)

y 5.5 nm, respectivamente. Sin embargo, conforme aumenta la carga disminuye el área específica, el área de microporos, volumen de poro y volumen de microporos.

De la misma forma que en el catalizador CoMo/SBA-15, en el caso de los catalizadores CoMoAC/SBA-15 y CoMoEDTA/SBA-15 presentan un decremento en las propiedades texturales comparado con el soporte SBA-15. En el caso de los catalizadores con ligantes también el diámetro de poro de adsorción y desorción se mantiene constante de 7.4-7.6 nm para el diámetro de poros de adsorción (Figuras 5-11 a 5-13) y de 5.3-5.5 nm para el diámetro de poros de desorción para todas las cargas. También se observa que el área específica, el área de microporos, el volumen de poro y microporos disminuyen conforme aumenta la carga metálica en los catalizadores.

En la Tabla 5.6 se observa que los catalizadores que presentan mayor reducción en sus áreas específicas son los catalizadores preparados con ligantes. Esta reducción en el área específica está relacionada principalmente con el área de microporos, los catalizadores con ligantes presentan un área de microporos mucho menor que los catalizadores sin ligantes. Como ejemplo el catalizador Co_{1.5}Mo₆/SBA-15 tiene un área de microporos de 94 m²/g, mientras que el catalizador Co_{1.5}Mo₆EDTA/SBA-15 tiene un área de 54 m²/g. Al parecer, cuando se usan ligantes ocurre un taponamiento de los microporos del SBA-15 y esto hace que se reduzca el área específica, por consecuencia también se reduce el volumen de poro y el de microporo.

El área de mesoporos también disminuye con la adición de ligantes (Tabla 5.6). En todos los casos se observa que la adición de AC y EDTA disminuye el área de mesoporos para la misma carga. Comparando el AC y el EDTA, el ligante EDTA es el que más disminuye el área de mesoporos. Esta disminución también se debe a un taponamiento de los mesoporos del soporte SBA-15.

En las Figuras 5.11, 5.12, y 5.13 se muestran las gráficas de diámetros de poros de adsorción, se observa que para todos los catalizadores preparados se tiene una distribución de poro homogénea. Como ya se explicó el valor de D_{ads} varía ligeramente entre los catalizadores preparados y el soporte SBA-15 observándose un ligero recorrido en el máximo de la curva y una disminución en los valores de $dV/d \log D$, esto se puede atribuir a la incorporación de los óxidos de Co y Mo al soporte SBA-15.

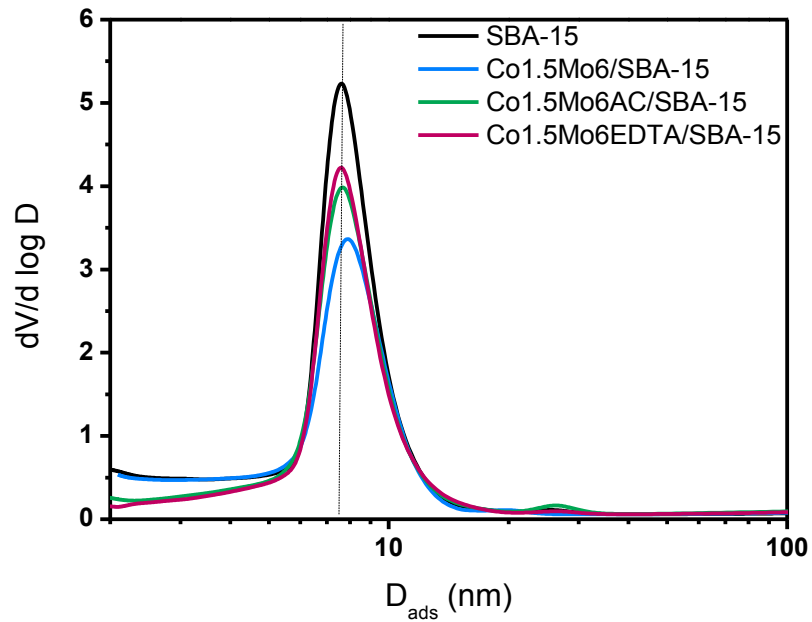


Figura 5.11: Diámetro de poro para el soporte SBA-15 y los catalizadores: Co1.5Mo6, Co3Mo12 y Co4.5Mo18.

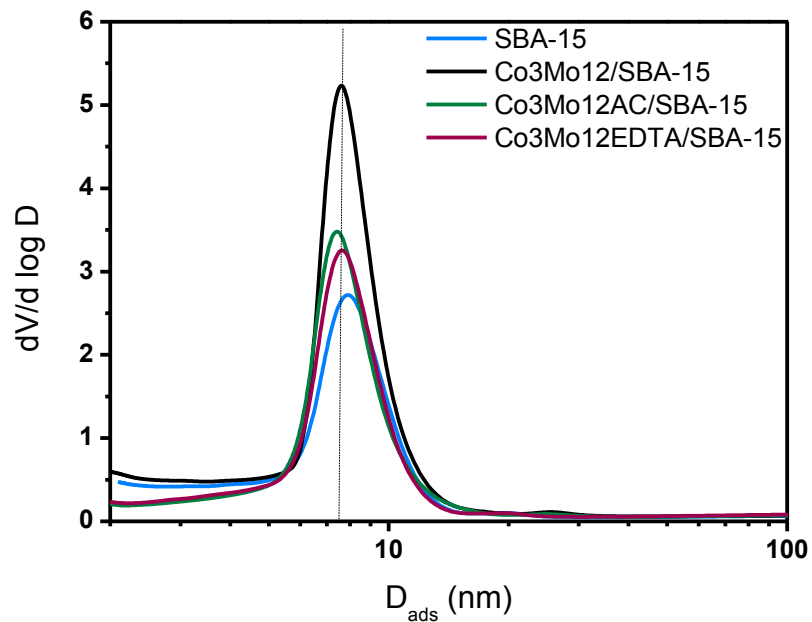


Figura 5.12 : Diámetro de poro para el soporte SBA-15 y los catalizadores: Co1.5Mo6AC, Co3Mo12AC y Co4.5Mo18AC.

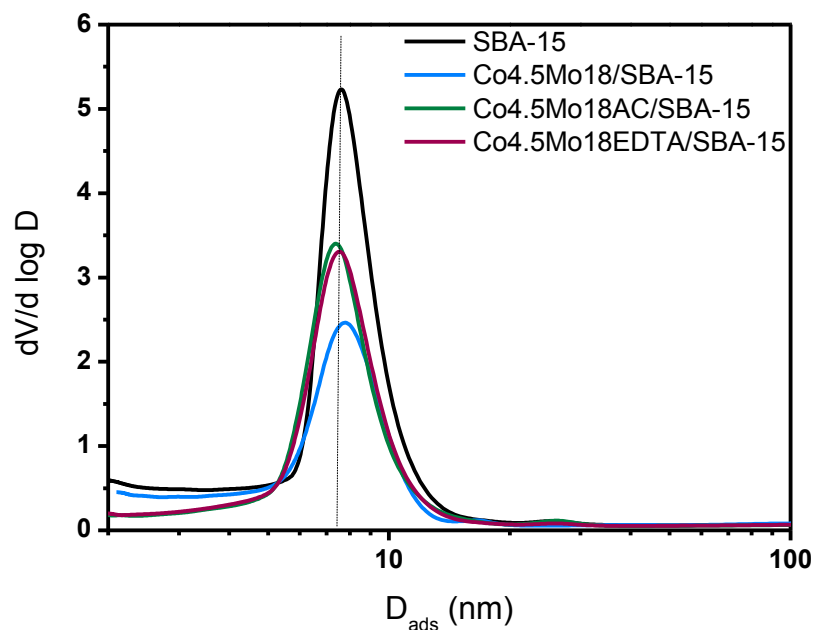


Figura 5.13: Diámetro de poro para el soporte SBA-15 y los catalizadores: $Co_{1.5}Mo_6EDTA$, $Co_{3}Mo_{12}EDTA$ y $Co_{4.5}Mo_{18}EDTA$.

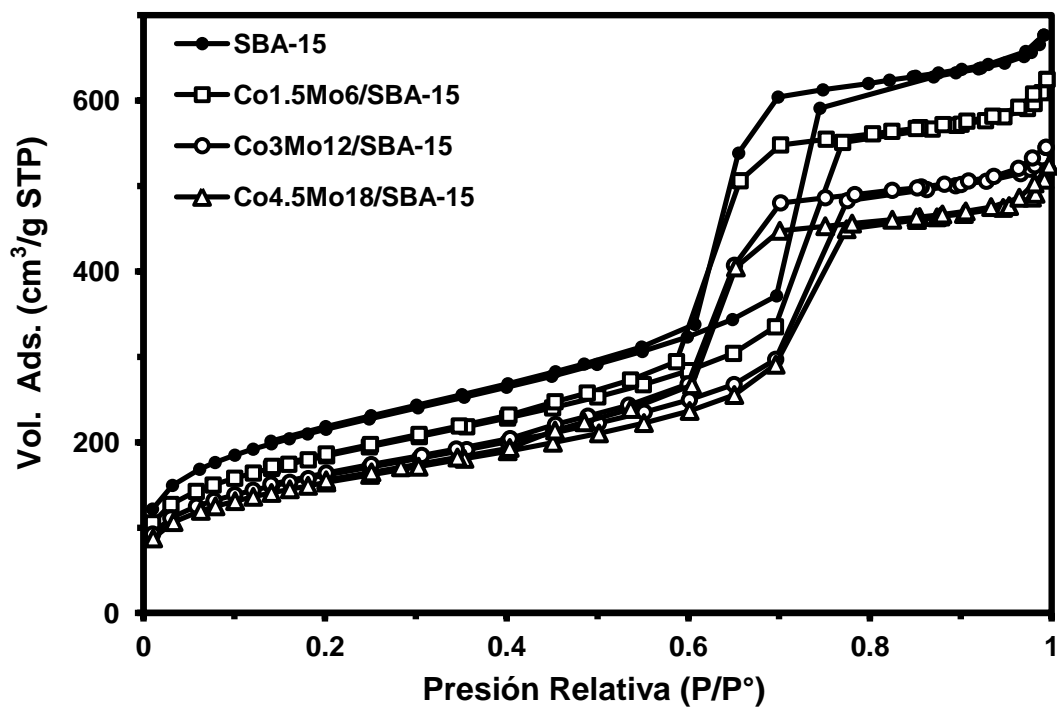


Figura 5.14: Isothermas de adsorción y desorción de N_2 para el soporte SBA-15 y los catalizadores: $Co_{1.5}Mo_6$, $Co_{3}Mo_{12}$ y $Co_{4.5}Mo_{18}$.

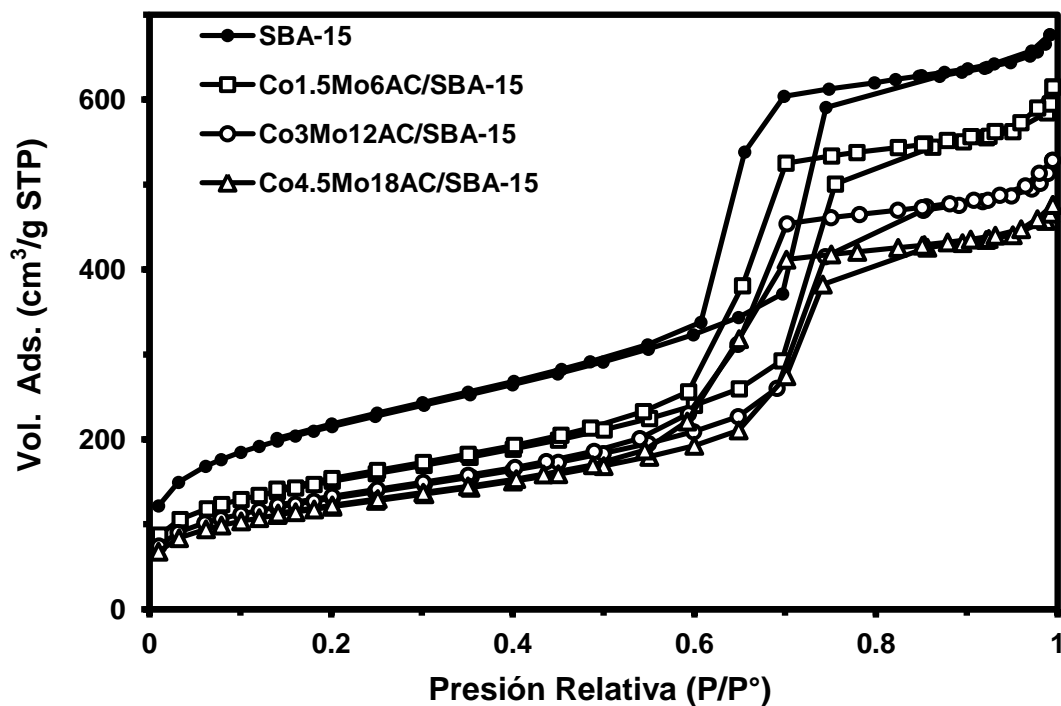


Figura 5.15 : Isothermas de adsorción y desorción de N₂ para el soporte SBA-15 y los catalizadores: Co1.5Mo6AC, Co3Mo12AC y Co4.5Mo18AC.

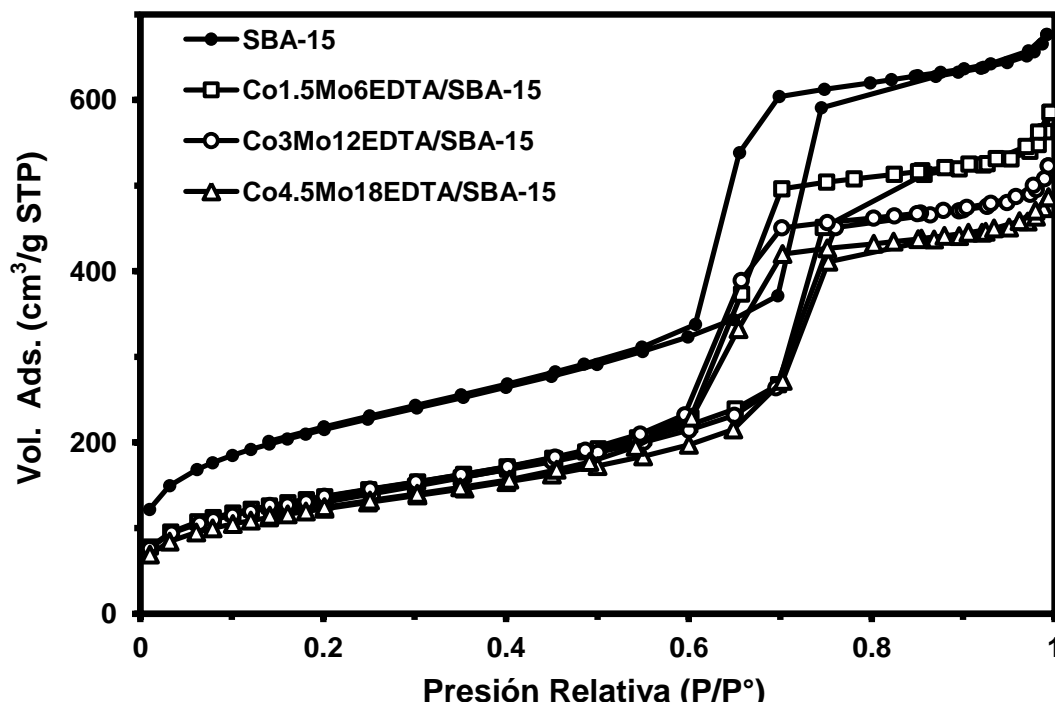


Figura 5.16: Isothermas de adsorción y desorción de N₂ para el soporte SBA-15 y los catalizadores: Co1.5Mo6EDTA, Co3Mo12EDTA y Co4.5Mo18EDTA.

Las isothermas de adsorción y desorción de N₂ para el soporte SBA-15 y los catalizadores preparados se observan en las Figuras 5.14, 5.15 y 5.16. La incorporación de CoMo y ligantes al soporte no modifica la forma de la isoterma y de la histéresis. Los catalizadores y soporte presentan una forma de isoterma tipo IV que es característica de una adsorción en múltiples capas en sólidos mesoporosos y una histéresis H1 lo que indica que la presencia de poros cilíndricos de tamaño y forma uniforme [59]. Solamente se observa una disminución en la cantidad de N₂ adsorbido conforme aumenta la carga metálica en los catalizadores con y sin ligantes.

En general, la adición de los precursores de Co y Mo al soporte SBA-15 disminuye las propiedades texturales conforme aumenta la carga.

5.2.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

Los espectros de DRS UV-Visible para los catalizadores preparados se muestran en las Figuras 5.17, 5.18 y 5.19. Las bandas de absorción corresponden a la transferencia de la carga del ligante al metal (LMCT) $O^{2-} \longrightarrow Mo^{6+}$, y se observan en una región de 200-300 nm. La posición de las bandas da información referente a la simetría, coordinación y estado de agregación del Mo (VI) perteneciente al MoO₃ [69].

Diferentes tipos de especies de Mo (VI) presentan señales de absorción en los espectros DRS UV-vis. a distintas longitudes de onda:

- Aprox. 250 nm: Corresponde a especies aisladas de Mo (VI) en coordinación tetraédrica.
- De 280-330 nm: Corresponde a especies poliméricas de Mo (VI) en coordinación octaédrica.
- 220 nm: Corresponde a ambas especies de Mo (VI) tetraédricas y octaédricas.

En las Figuras 5.17, 5.18 y 5.19 se encuentran los espectros de DRS para los catalizadores CoMo/SBA-15 con y sin ligantes. En el caso de estos catalizadores se observa la presencia de ambas especies de Mo (VI), tetraédricas y octaédricas. En estas Figuras se observa que en el caso de los catalizadores con carga Co_{4.5}Mo₁₈ con y sin ligante las especies de Mo octaédricas se muestran más aglomeradas que en el caso de los catalizadores con carga Co_{1.5}Mo₆ y Co₃Mo₁₂ con y sin ligante, esto se debe a un aumento en la señal de F(R). Solo en el caso del catalizador Co_{4.5}Mo₁₈AC/SBA-15 se

presenta una distribución de especies similar que los catalizadores modificados con AC de menor carga como se muestra en la Figura 5.18.

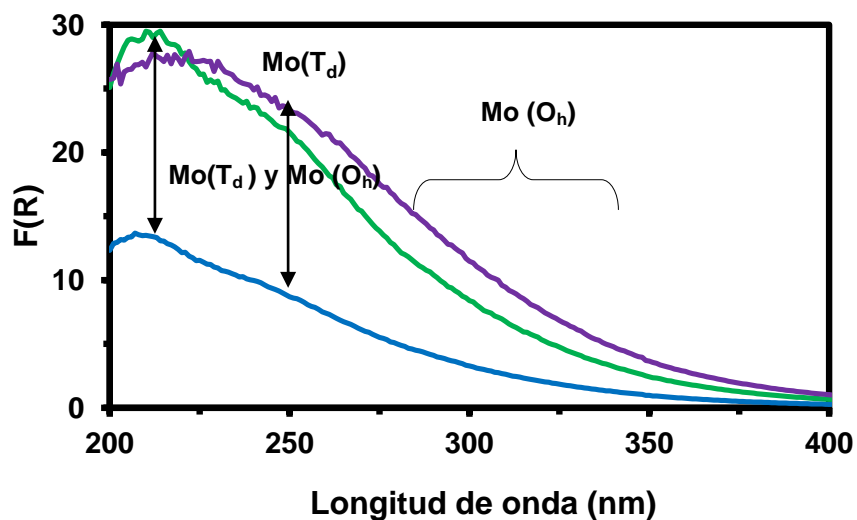


Figura 5.17: Espectros DRS UV- vis. de los catalizadores Co.1.5Mo_6 , $\text{Co}_3\text{Mo}_{12}$ y $\text{Co}_4.5\text{Mo}_{18}$ soportados en SBA-15.

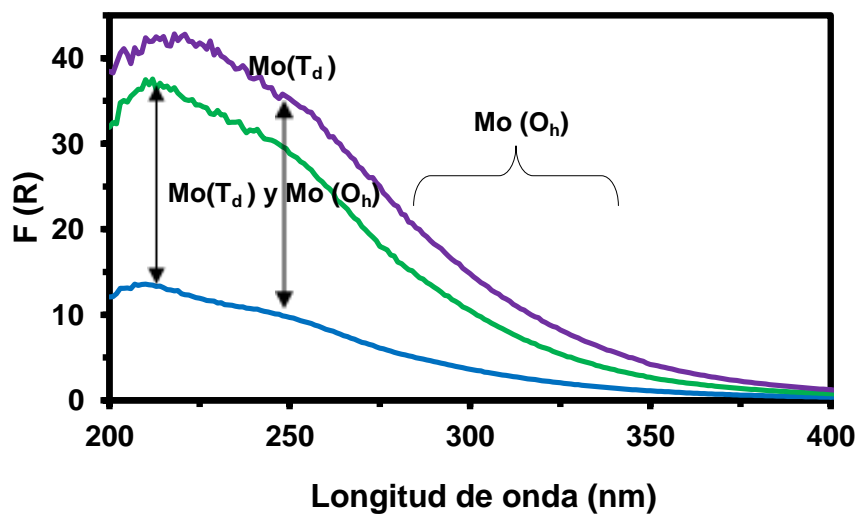


Figura 5.18: Espectros DRS UV- vis. de los catalizadores $\text{Co.1.5Mo}_6\text{AC}$, $\text{Co}_3\text{Mo}_{12}\text{AC}$ y $\text{Co}_4.5\text{Mo}_{18}\text{AC}$ soportados en SBA-15.

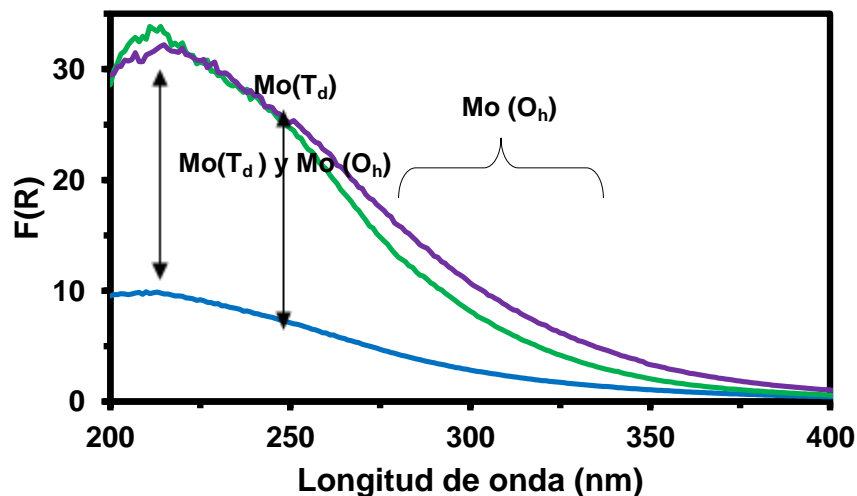


Figura 5.19: Espectros DRS UV- vis. de los catalizadores — Co.1.5Mo6EDTA, — Co3Mo12EDTA y — Co4.5Mo18EDTA soportados en SBA-15.

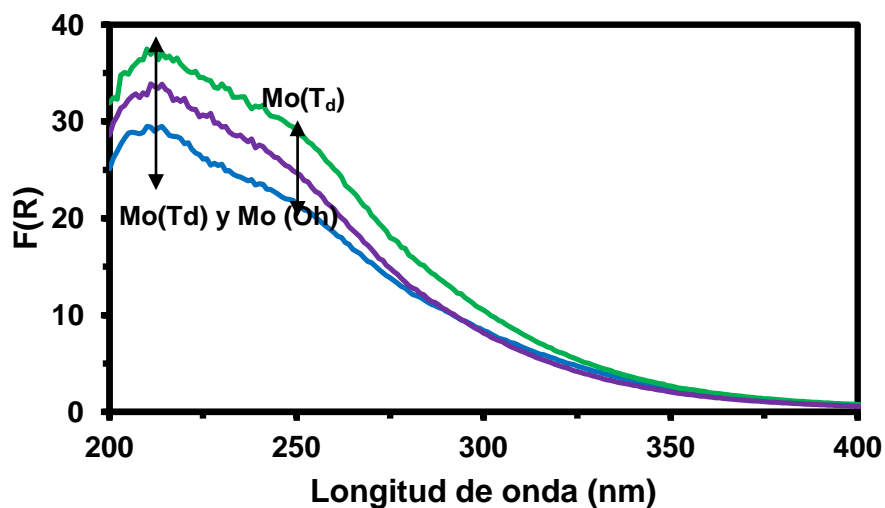


Figura 5.20: Espectros DRS UV- vis. de los catalizadores: — Co3Mo12/SBA-15, — Co3Mo12AC y — Co3Mo12EDTA soportados en SBA-15.

En la Figura 5.19 se encuentran los espectros de DRS para los catalizadores Co3Mo12/SBA-15, con EDTA, AC y sin ligantes. El uso de EDTA aumenta la intensidad de la señal alrededor de 250 nm lo que se puede atribuir a un aumento en la dispersión de

la especies de Mo. Por otro lado se aprecia que el uso de AC incrementa la intensidad de la longitud de onda en todo el intervalo, lo implica un aumento en la dispersión del MoO₃.

Tabla 5.7: Energía de borde para los catalizadores Co(x)Mo(y)/SBA-15 y Co(x)Mo(y)(Lig)/SBA-15.

Catalizador	Eg (eV)
Co1.5Mo6/SBA-15	4.4
Co1.5Mo6AC/SBA-15	4.3
Co.15Mo6EDTA/SBA-15	4.3
Co3Mo12/SBA-15	4.3
Co3Mo12AC/SBA-15	4.3
Co3Mo12EDTA/SBA-15	4.3
Co4.5Mo18/SBA-15	4.1
Co4.5Mo18AC/SBA-15	4.2
Co4.5Mo18EDTA/SBA-15	4.3

En la Tabla 5.7 se muestran los valores de energía de borde de absorción para los catalizadores preparados (un ejemplo de cálculo se muestra en el anexo C). En el desarrollo experimental se mencionó que la energía de borde es un parámetro que proporciona información sobre el grado de dispersión y la simetría de las especies de Mo.

En la Tabla 5.7 se observan valores similares para todos los catalizadores preparados, sin importar la carga o la modificación con ligante. Estos valores son mayores a 4 eV, lo que implica una alta dispersión de las especies de Mo presentes. La alta dispersión puede ser atribuida al uso de Co como promotor [79].

5.2.4 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a. b.)

Los difractogramas de ángulos bajos para el soporte y los catalizadores calcinados se muestran en la Figura 5.21. En los difractogramas se observan tres señales, la de mayor intensidad corresponde al plano (100), mientras que las de menor intensidad corresponden a los planos (110) y (200). Estas señales son características del soporte SBA-15 y corresponden a un material con poros ordenados, y arreglo hexagonal en dos dimensiones del tipo $p6mm$ [80].

En la Figura 5.21 se encuentran los difractogramas de los catalizadores preparados y el soporte SBA-15. Se puede observar que la incorporación de CoO, MoO₃ y en su caso EDTA o AC, por un lado desplaza la señal de los planos (100), (110) y (200) a valores de 2θ mayores, y por el otro disminuye la intensidad de la señal de estos planos comparado con el soporte SBA-15. Esto implica cierto desorden en la estructura del soporte SBA-15 de los catalizadores calcinados, sin embargo se puede asegurar que el arreglo hexagonal del SBA-15 se mantiene en estos catalizadores.

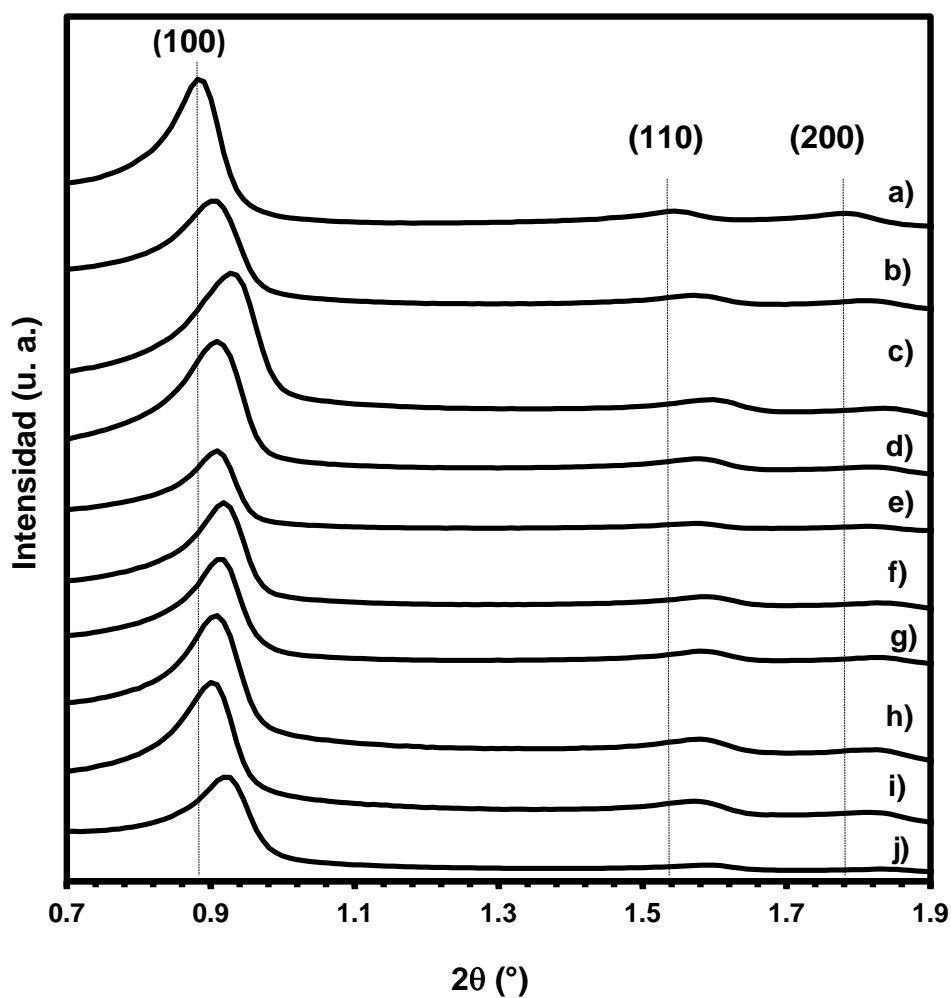


Figura 5.21: Difractogramas del soporte: a) SBA-15, y los catalizadores soportados en SBA-15: b) Co_{1.5}Mo₆, c) Co_{1.5}Mo₆AC, d) Co_{1.5}Mo₆EDTA, e) Co₃Mo₁₂ f) Co₃Mo₁₂AC, g) Co₃Mo₁₂EDTA, h) Co_{4.5}Mo₁₈, i) Co_{4.5}Mo₁₈AC y j) Co_{4.5}Mo₁₈EDTA.

A partir del plano (100) se calculó el valor del parámetro de celda a_0 y el espesor de pared δ como se describe en la parte experimental. Comparando el soporte SBA-15

con los catalizadores se observa una ligera disminución del parámetro de celda de 116 Å a un valor promedio para los catalizadores calcinados de 113 Å. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.8. Tanto los valores del parámetro de celda como del espesor de pared se mantienen con pequeñas variaciones para todos los catalizadores preparados.

Tabla 5.8: Parámetro de celda a_0 y espesor de pared δ calculados para el soporte SBA-15 y los catalizadores preparados.

Muestra	2θ	$d_{(100)}$	a_0 (Å)	δ (nm)
SBA-15	0.88	100	116	5.9
Co1.5Mo6/SBA-15	0.90	98	113	5.9
Co1.5Mo6AC/SBA-15	0.92	96	111	5.7
Co1.5Mo6EDTA/SBA-15	0.90	98	113	5.9
Co3Mo12/SBA-15	0.90	98	113	5.8
Co3Mo12AC/SBA-15	0.91	97	112	5.9
Co3Mo12EDTA/SBA-15	0.90	98	113	5.9
Co4.5Mo18/SBA-15	0.90	98	113	5.7
Co4.5Mo18AC/SBA-15	0.89	99	115	6.2
Co4.5Mo18EDTA/SBA-15	0.91	96	112	5.7

5.2.5 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La técnica de difracción de rayos-X se utilizó en el soporte SBA-15 y en los catalizadores Co(x)Mo(y)/SBA-15 y Co(x)Mo(y)Lig/SBA-15 en su estado oxidado. En la Figura 5.22 se muestran los difractogramas del soporte y catalizadores para el intervalo de 10° hasta 60° .

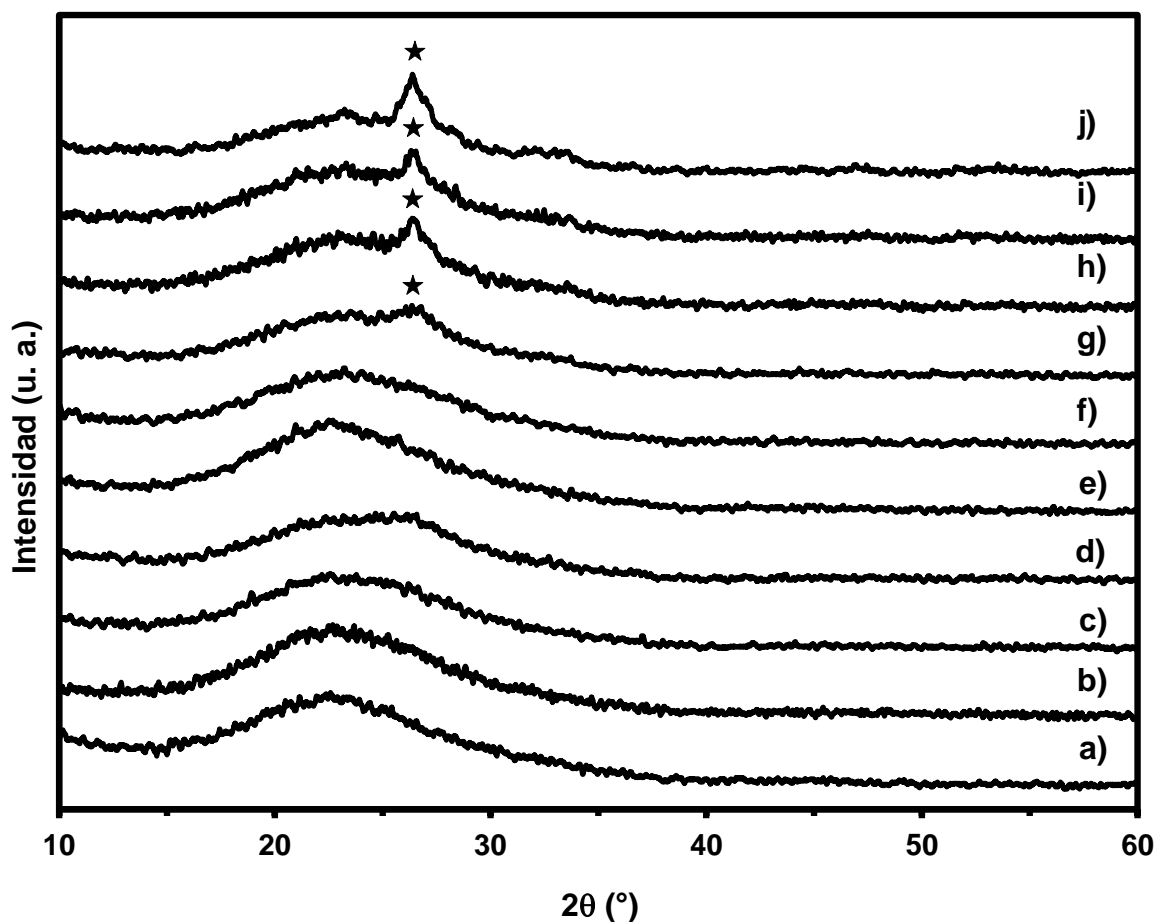
Para el caso del soporte SBA-15 (Figura 5.22 inciso a)) el difractograma resultante corresponde a un óxido de silicio (SiO_2) amorfo.

Los tres catalizadores modificados con AC se muestran en la Figura 5.22 incisos b), c), y d). Para las tres cargas no se observan señales de fases cristalinas, el

difractograma resultante es similar al del soporte SBA-15, esto indica una alta dispersión de la fase activa.

Los tres catalizadores modificados con EDTA se muestran en la Figura 5.22 incisos e), f) y g). Para los catalizadores Co_{1.5}Mo₆EDTA/SBA-15 y Co₃Mo₁₂EDTA/SBA-15 no se observan señales de fases cristalinas. Sin embargo, en el catalizador Co_{4.5}Mo₁₈/SBA-15 se observa la formación de la fase cristalina β -CoMoO₄ traslapada con la señal amorfa del SBA-15.

Para los catalizadores de CoMo/SBA-15 a cualquier carga se presenta la fase cristalina β -CoMoO₄ traslapada con la señal amorfa del SBA-15.



★ Fase cristalina β -CoMoO₄ tarjeta JCPDS 21-868 (Anexo D)

Figura 5.22: Difractogramas del soporte: a) SBA-15 y de los catalizadores soportados en SBA-15: b) Co_{1.5}Mo₆AC, c) Co₃Mo₁₂AC, d) Co_{4.5}Mo₁₈AC, e) Co_{1.5}Mo₆EDTA, f) Co₃Mo₁₂EDTA, g) Co_{4.5}Mo₁₈EDTA, h) Co_{1.5}Mo₆, i) Co₃Mo₁₂ y j) Co_{4.5}Mo₁₈.

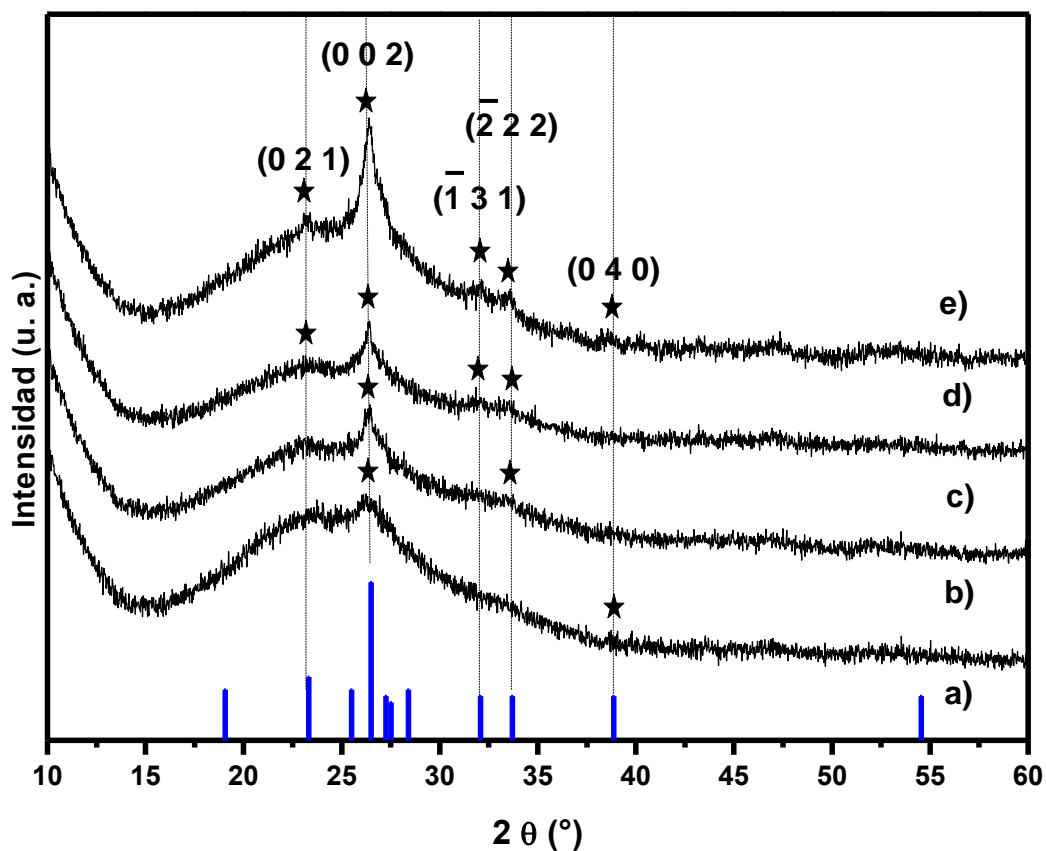


Figura 5.23: a) Distancias de la fase β -CoMoO₄ según su intensidad. Difractogramas de los catalizadores que presentaron la fase cristalina β -CoMoO₄: b) Co_{4.5}Mo₁₈EDTA/SBA-15, c) Co_{1.5}Mo₆/SBA-15, d) Co₃Mo₁₂/SBA-15 y Co_{4.5}Mo₁₈/SBA-15.

En la Figura 5.23 se observan solo los catalizadores que presentaron la fase β -CoMoO₄. La identificación de la fase cristalina β -CoMoO₄ se hizo por la señal de mayor intensidad que aparece en plano (0 0 2), que corresponde a 26.528 °, y las señales de menor intensidad que se observan en los planos (0 2 1), (1 $\bar{3}$ 1), ($\bar{2}$ 2 2) y (0 4 0) que corresponden a 23.348 °, 32.116°, 33.733° y 38.903° respectivamente. Es importante mencionar que no todas estas señales aparecen en todos los catalizadores y que no se observan otras señales de menor intensidad debido a que la señal amorfa del soporte SBA-15 se traslapa con la intensidad de estas.

Según la ecuación de Scherrer entre mayor y más delgada sea la señal de un cristal mayor será el tamaño de cristal. En la Figura 5.23 por las señales se puede

observar el siguiente orden en el tamaño de los cristales de la fase β -CoMoO₄: Co_{4.5}Mo₁₈/SBA-15 > Co₃Mo₁₂/SBA-15 > Co_{1.5}Mo₆/SBA-15 > Co_{4.5}Mo₁₈EDTA/SBA-15.

Numerosos estudios han demostrado que los catalizadores CoMo soportados en óxido de silicio presentan la fase cristalina β -CoMoO₄ [23-26]. La fase β -CoMoO₄ es poco activa debido a que un compuesto estable a las condiciones de activación [81], e indica fuertes interacciones entre la fase activa y el soporte lo que produce aglomeración. Diversos estudios atribuyen la baja actividad del CoMo/SBA-15 comparada con el catalizador NiMo/SBA-15 a la formación de esta fase [23], debido a que no es un buen precursor de la fase activa CoMoS [82]. Por los resultados obtenidos, la incorporación de los ligantes AC y EDTA a las soluciones de impregnación de los catalizadores evita o disminuye la formación de esta fase cristalina, por lo que se espera una mejor actividad en los catalizadores que no presentan esta fase.

5.2.6 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los experimentos de reducción a temperatura programada proporcionan información sobre las especies de MoO₃ y su facilidad de reducción producto de las interacciones soporte-fase activa. Esto es importante debido a que la activación del catalizador se lleva a cabo a temperatura de 400°C en atmósfera reductora de (H₂-H₂S).

Los termogramas de los catalizadores sin ligantes se muestran en la Figura 5.24. En estos catalizadores se observan dos etapas de reducción bien definidas para todos los catalizadores. Para la primera etapa de reducción, la temperatura aumenta ligeramente conforme aumenta la carga de 488 °C hasta 500 °C, esto se puede atribuir a un ligero aumento en la aglomeración de la fase activa conforme aumenta la carga. La segunda etapa de reducción se encuentra bien definida solamente para el catalizador con mayor carga a una temperatura de 657 °C.

Los catalizadores CoMo/SBA-15 presentan una temperatura mayor en la primera etapa de reducción de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ que los catalizadores preparados con ligantes (excepto en el catalizador Co_{4.5}Mo₁₈EDTA/SBA-15), de nuevo en todos estos catalizadores se encuentra presente la fase β -CoMoO₄. La formación de esta fase aumenta de manera significativa las interacciones entre las especies de Mo y Co con el soporte volviendo al catalizador más difícil de reducir.

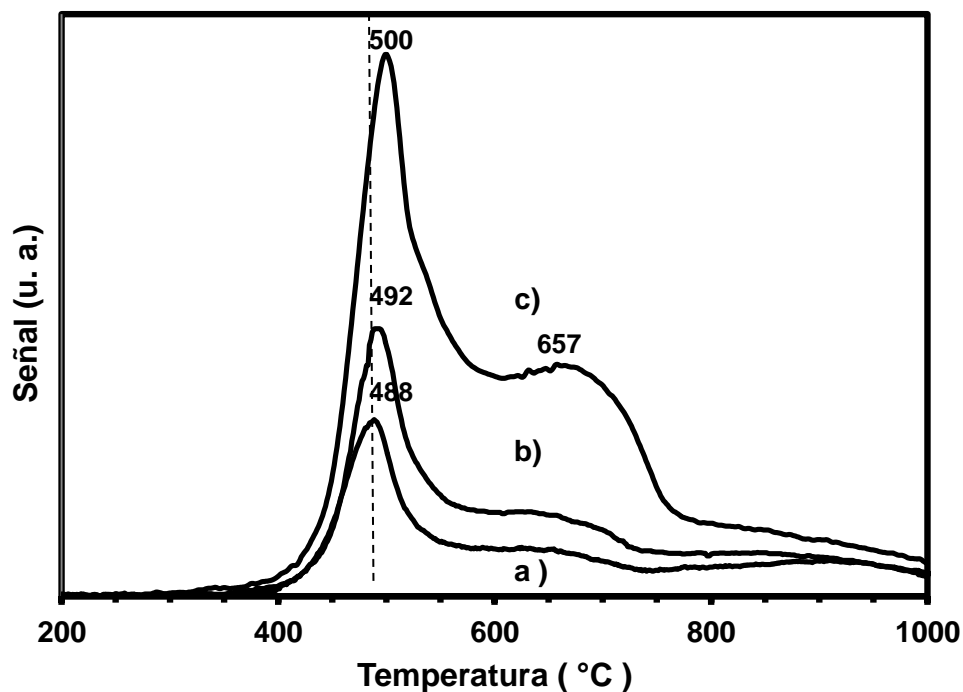


Figura 5.24: Termogramas de reducción para los catalizadores soportados en SBA-15:
a) $\text{Co}_{1.5}\text{Mo}_6$, b) $\text{Co}_3\text{Mo}_{12}$ y c) $\text{Co}_{4.5}\text{Mo}_{18}$.

Los termogramas para los catalizadores modificados con AC desde 200°C hasta 1000°C se muestran en la Figura 5.25. En todos los casos se observa un solo pico de reducción con una temperatura similar que oscila desde 472 °C en el caso del catalizador $\text{Co}_3\text{Mo}_{12}\text{AC/SBA-15}$ hasta una temperatura de 484 °C en el caso del catalizador $\text{Co}_{1.5}\text{Mo}_6\text{AC/SBA-15}$, este comportamiento es similar al que presenta el catalizador CoMo/SBA-15 [10]. Esta temperatura se asocia generalmente con la reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} de las especies de molibdeno poliméricas dispersas en coordinación octaédrica [83].

Los termogramas para los catalizadores modificados con EDTA se muestran en la Figura 5.26. Se observan dos picos de reducción claros en el caso de los catalizadores $\text{Co}_3\text{Mo}_{12}\text{EDTA/SBA-15}$ y $\text{Co}_{4.5}\text{Mo}_{18}\text{EDTA/SBA-15}$. La primera señal de reducción corresponde a la reducción de especies dispersas de molibdeno octaédricas de Mo^{6+} a Mo^{4+} . En el caso de los catalizadores $\text{Co}_{1.5}\text{Mo}_3\text{EDTA/SBA-15}$ y $\text{Co}_3\text{Mo}_{12}\text{EDTA/SBA-15}$ presentan una temperatura similar de 474°C, mientras que para el catalizador $\text{Co}_{4.5}\text{Mo}_{18}\text{EDTA/SBA-15}$ esta temperatura aumenta a 491°C.

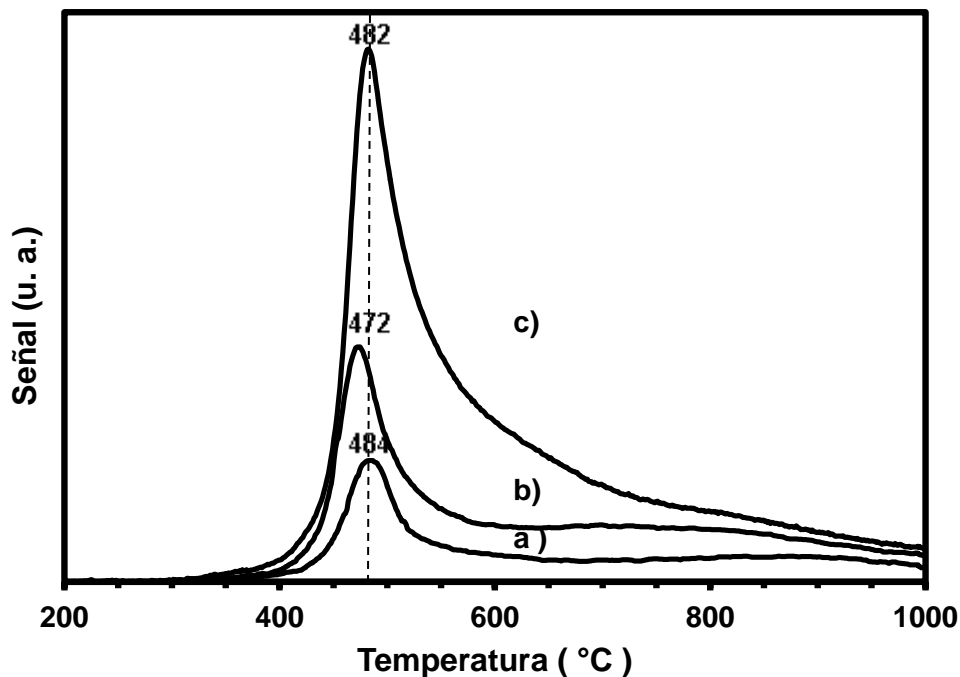


Figura 5.25: Termogramas de reducción para los catalizadores soportados en SBA-15: a) $\text{Co}_{1.5}\text{Mo}_6\text{AC}$, b) $\text{Co}_3\text{Mo}_{12}\text{AC}$ y c) $\text{Co}_{4.5}\text{Mo}_{18}\text{AC}$.

La segunda señal de reducción se observa a una temperatura de 657°C en el caso del catalizador $\text{Co}_3\text{Mo}_{12}\text{EDTA/SBA-15}$, mientras que para el catalizador $\text{Co}_{4.5}\text{Mo}_{18}\text{EDTA/SBA-15}$ se lleva a cabo a una temperatura de 665°C . Esta señal se atribuye a la segunda etapa de reducción de Mo^{4+} a Mo^0 de las especies de molibdeno octaédricas.

En el caso del catalizador $\text{Co}_{4.5}\text{Mo}_{18}\text{EDTA/SBA-15}$ el aumento de temperatura en las dos etapas de reducción de molibdeno octaédrico probablemente se debe a la formación de la fase $\beta\text{-CoMoO}_4$. Por sí sola, la fase cristalina $\beta\text{-CoMoO}_4$ se reduce a temperaturas más altas que el MoO_3 . La primera etapa de reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} se lleva a cabo a una temperatura aproximada de 565°C , mientras que la segunda etapa de reducción de Mo^{4+} a Mo^0 se lleva a cabo a 811°C [27].

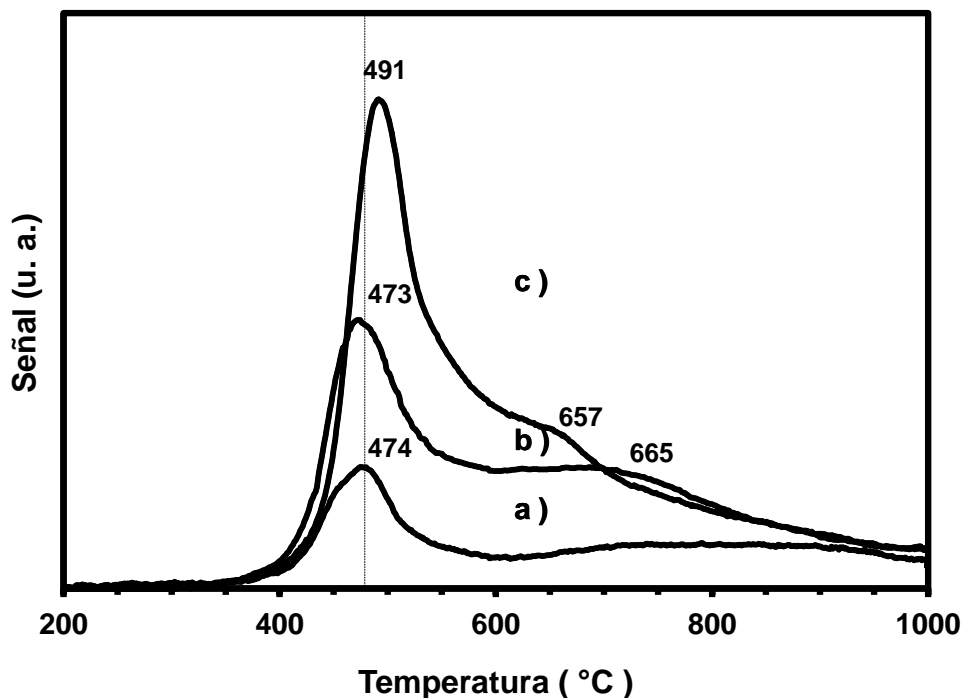


Figura 5.26: Termogramas de reducción para los catalizadores soportados en SBA-15: a) $\text{Co}_{1.5}\text{Mo}_6\text{EDTA}$, b) $\text{Co}_3\text{Mo}_{12}\text{EDTA}$ y c) $\text{Co}_{4.5}\text{Mo}_{18}\text{EDTA}$.

Sin embargo, todos los catalizadores con o sin ligantes muestran que la fase activa que se encuentra predominantemente es el Mo^{6+} en coordinación octaédrica. El molibdeno en coordinación tetraédrica se reduce a partir de una temperatura de 700°C [83], es la especie de molibdeno que presenta mayor interacción con el soporte y es la especie que conforma la fase activa $\beta\text{-CoMoO}_4$ [28]. En los termogramas presentados no se observan picos de reducción definidos para esta especie, probablemente a que se traslapan con las señales de la segunda etapa de reducción de las especies octaédricas de Mo.

Otro fenómeno que se observa es el aumento en la señal de reducción conforme a la carga para las tres series de catalizadores preparados, lo que se debe a que conforme aumenta la carga, se incrementan la cantidad de especies reducibles de MoO_3 , por lo tanto, aumenta el consumo de H_2 . En la Tabla 5.10 se muestran los consumos de H_2 para los catalizadores preparados, desde una temperatura de 200°C hasta 1000°C .

En todos los casos se observa que los catalizadores preparados con ligantes presentan un consumo de H_2 mayor que en los catalizadores preparados sin ligantes. El

único caso que sale de esta tendencia es el catalizador Co_{4.5}Mo₁₈EDTA/SBA-15, que incluso presentó un consumo de H₂ menor que el catalizador Co_{4.5}Mo₁₈/SBA-15.

Los catalizadores Co(x)Mo(y)/SBA-15 y el catalizador Co_{4.5}Mo₁₈EDTA/SBA-15 presentan la fase cristalina β-CoMoO₄. Los catalizadores que presentan la fase β-CoMoO₄ tienen un consumo de hidrógeno menor comparado con los catalizadores que no presentan esta fase. Estos resultados confirman que la fase β-CoMoO₄ es un compuesto estable y difícil de reducir.

Tabla 5.10: Consumo de H₂ para los catalizadores Co(x)Mo(y)/SBA-15 y Co(x)Mo(y)(Lig)/SBA-15.

Catalizador	Consumo de H ₂ (ml/g)	Consumo de H ₂ (mol/ml)
Co1.5Mo6/SBA-15	24.83	0.0201
Co1.5Mo6AC/SBA-15	27.52	0.0181
Co.15Mo6EDTA/SBA-15	27.01	0.0185
Co3Mo12/SBA-15	50.85	0.0098
Co3Mo12AC/SBA-15	55.33	0.0090
Co3Mo12EDTA/SBA-15	52.56	0.0095
Co4.5Mo18/SBA-15	82.86	0.0060
Co4.5Mo18AC/SBA-15	83.04	0.0060
Co4.5Mo18EDTA/SBA-15	78.25	0.0063

5.2.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Las micrografías obtenidas para los catalizadores Co₃Mo₁₂/SBA-15 con o sin ligante se muestran en la Figura 5.23. Las flechas indican las regiones en donde se observan sulfuros de Mo.

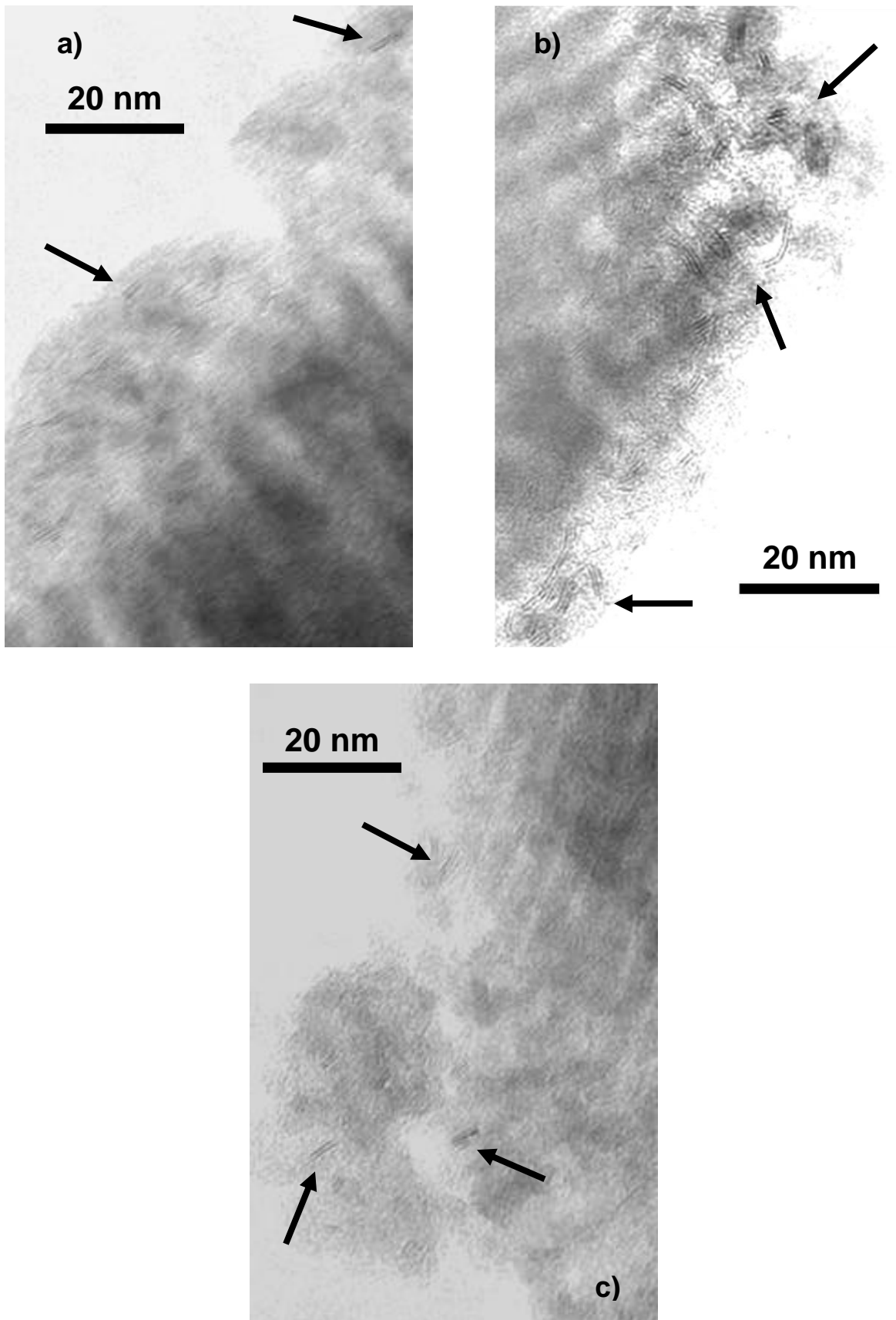


Figura 5.27: Micrografías de los catalizadores: a) $\text{Co}_3\text{Mo}_{12}/\text{SBA-15}$, b) $\text{Co}_3\text{Mo}_{12}\text{AC}/\text{SBA-15}$ y c) $\text{Co}_3\text{Mo}_{12}\text{EDTA}/\text{SBA-15}$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta técnica se aplicó a los catalizadores activados con carga de CoO de 3% en peso y de MoO₃ de 12% en peso. En la Figura 5.28 se observa la distribución del apilamiento de los sulfuros de molibdeno. El apilamiento en estos catalizadores va desde una pila hasta seis. Para los tres catalizadores el mayor porcentaje se observa entre tres y cuatro pilas. Cabe señalar que el catalizador Co3Mo12/SBA-15 presenta una tendencia hacia un menor número de pilas, mientras que los catalizadores Co3Mo12AC/SBA-15 y Co3Mo12EDTA/SBA-15 presentan la tendencia contraria.

Según el modelo de borde-orilla los catalizadores Co3Mo12/SBA-15 con o sin ligante presentarían la ruta de desulfuración directa (DSD) como ruta preferente, aunque en los catalizadores Co3Mo12AC/SBA-15 y Co3Mo12EDTA/SBA-15 se esperaría un aumento en la ruta de hidrogenación (HID) debido a que presentan tendencia al aumento de apilamiento.

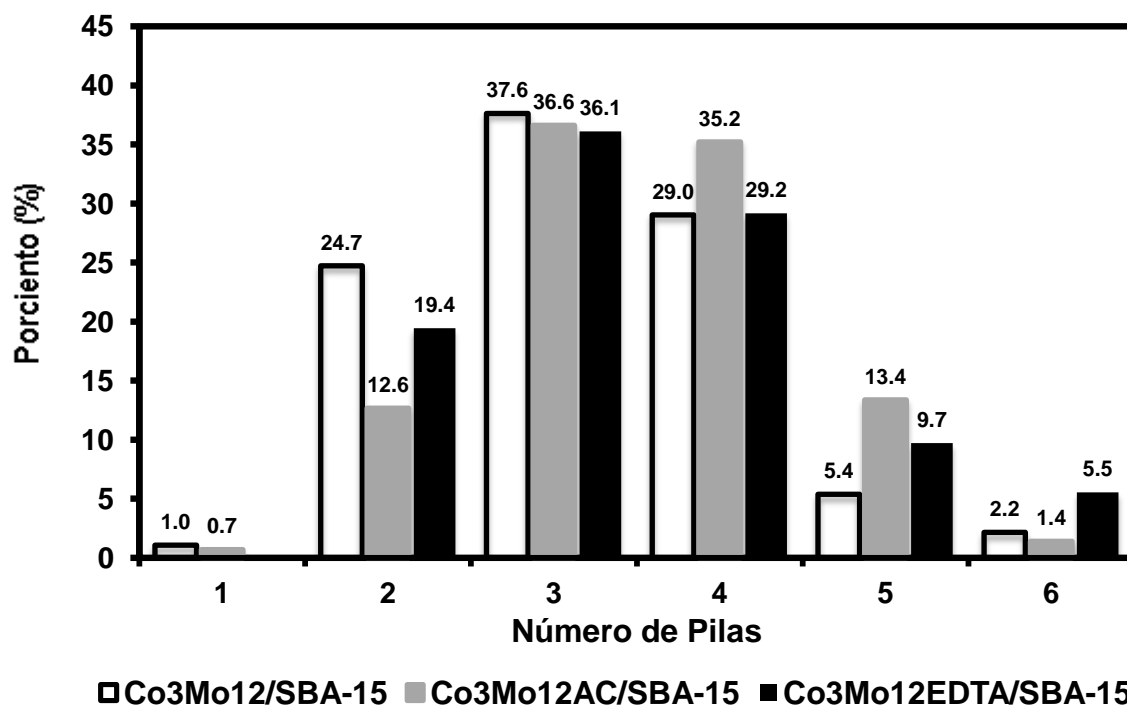
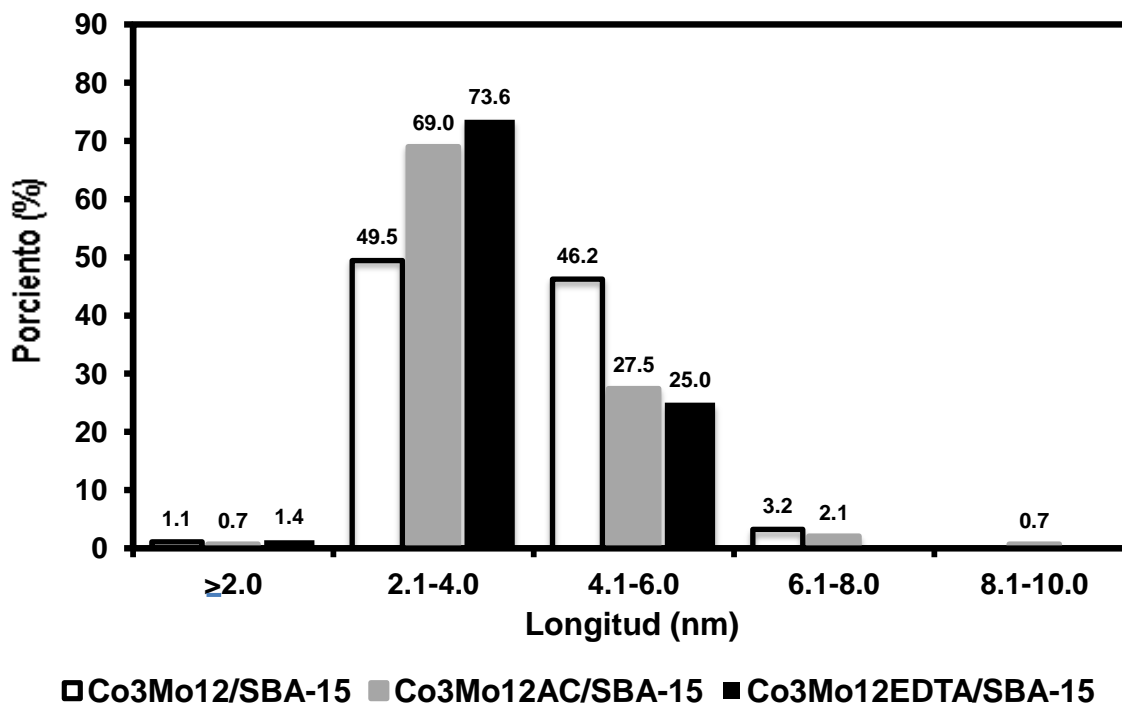


Figura 5.28: Distribución del apilamiento de sulfuros de molibdeno.

En la Figura 5.29 se presenta la distribución de longitud de sulfuros. En los tres catalizadores se presenta en mayor proporción longitudes de 2 a 4 nm. Para el catalizador Co3Mo12/SBA-15 se observa que los sulfuros abarcan mayoritariamente longitudes de 2 a 6 nm, lo cual es un rango muy amplio comparado con los catalizadores modificados con

ligantes. El catalizador Co₃Mo₁₂AC/SBA-15 presenta 69 % de sus sulfuros en el rango de longitud de 2 a 4 nm, mientras que el catalizador Co₃Mo₁₂EDTA/SBA-15 el 73.6% de sus



sulfuros en el mismo rango de longitud.

Figura 5.29: Distribución de longitud de sulfuros de molibdeno.

Estos resultados concuerdan con lo que se observó por DRX de polvos, ya que el catalizador Co₃Mo₁₂/SBA-15 presentó la formación de la fase cristalina β -CoMoO₄, lo que resultó en la aglomeración de la fase activa y mayor longitud de sulfuros de molibdeno.

Una disminución en la longitud de los sulfuros implica un aumento del número de sitios activos y viceversa, la adición de ligantes produce una disminución de la longitud de los sulfuros. En el caso de los catalizadores preparados se espera la siguiente tendencia en la actividad catalítica Co₃Mo₁₂EDTA/SBA-15 > Co₃Mo₁₂AC/SBA-15 > Co₃Mo₁₂/SBA-15.

Tabla 5.11: Morfología promedio de los catalizadores Co3Mo12/SBA-15 con y sin ligante.

Muestra	Apilamiento promedio (No. De pilas)	Longitud promedio (nm)
Co3Mo12/SBA-15	3.19	4.24
Co3Mo12AC/SBA-15	3.52	3.92
Co3Mo12EDTA/SBA-15	3.45	3.56

La modificación de los catalizadores con ligantes produce un cambio en la morfología comparada con el catalizador Co3Mo12/SBA-15, este cambio se ve reflejado en un aumento en el número de pilas y en una disminución de la longitud de los sulfuros (Tabla 5.11). El catalizador donde más aumenta el apilamiento es el Co3Mo12AC/SBA-15, mientras que el catalizador donde más disminuye la longitud es el Co3Mo12EDTA/SBA-15.

5.3 Pruebas de actividad catalítica

5.3.1 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores activados CoMo/SBA-15 se muestra en las Figuras 5.30, 5.31, 5.32. Los catalizadores fueron evaluados en la HDS del DBT con una concentración de 2600 ppm de S. Los productos que se forman durante la reacción se muestran en el anexo D. La reacción se realizó durante ocho horas, cada hora se tomó muestra y se analizó por cromatografía de gases.

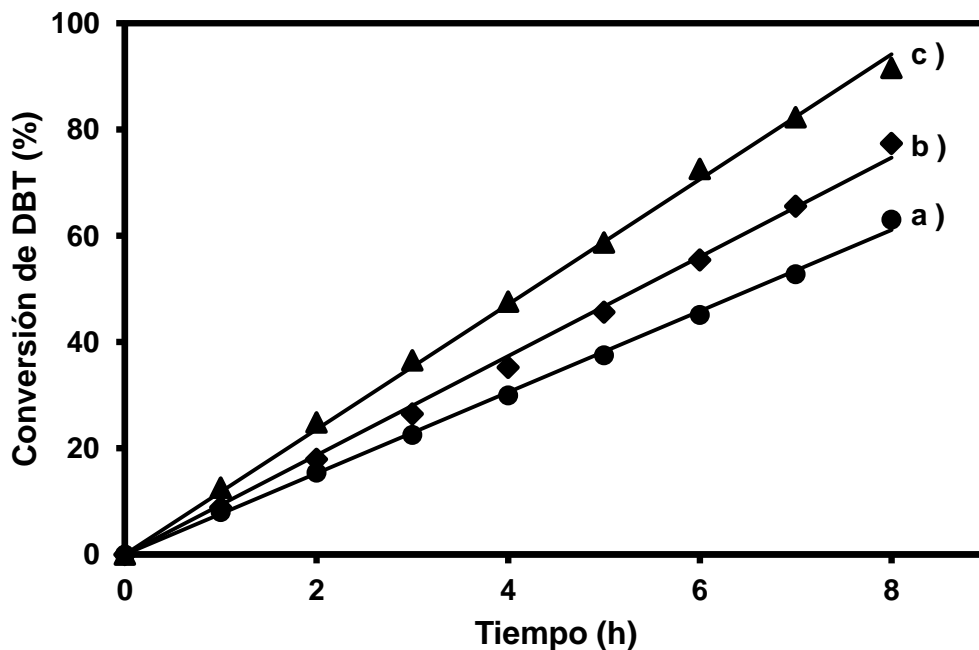


Figura 5.30: Conversión de DBT obtenida con los catalizadores: a) Co4.5Mo18, b) Co4.5Mo18AC y c) Co4.5Mo18EDTA soportados en SBA-15.

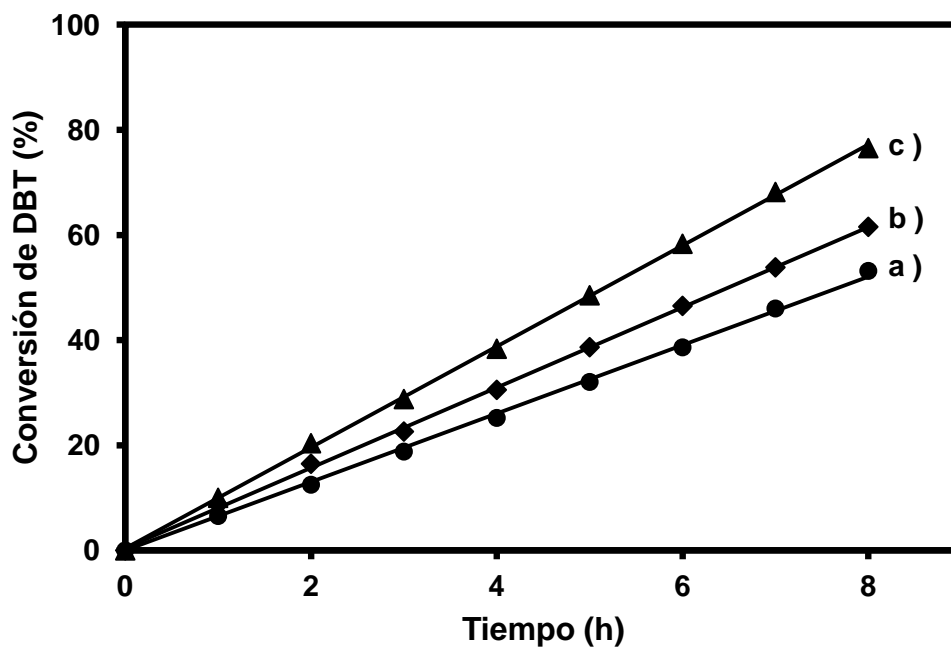


Figura 5.31: Conversión de DBT obtenida con los catalizadores SBA-15: a) Co3Mo12, b) Co3Mo12AC y c) Co3Mo12EDTA soportados en SBA-15.

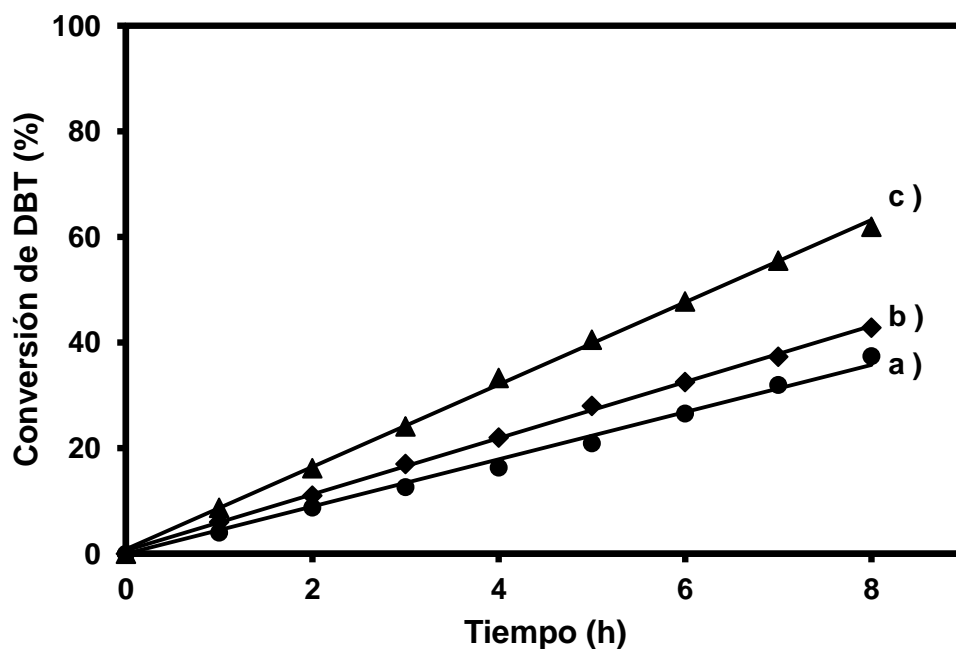


Figura 5.32: Conversión de DBT obtenida con los catalizadores SBA-15: a) $\text{Co}_{1.5}\text{Mo}_6$, b) $\text{Co}_{1.5}\text{Mo}_6\text{AC}$ y c) $\text{Co}_{1.5}\text{Mo}_6\text{EDTA}$ soportados en SBA-15.

En las Figuras 5.30, 5.31 y 5.32 se observa la conversión de DBT a través de las 8 horas de reacción, todas las reacciones presentan un comportamiento lineal, lo que indica que son del orden 0. Cabe señalar que el catalizador tradicional $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta una constante de rapidez de orden 1, por lo que tradicionalmente se ha asignado ese valor a los catalizadores CoMo [21]. Sin embargo, el orden de la constante de rapidez no se puede generalizar debido a que depende de cada catalizador.

Los catalizadores más activos en todos los casos resultaron ser los catalizadores modificados con EDTA, después los catalizadores modificados con AC y finalmente los catalizadores preparados sin ligante.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.12: Conversión a 4 horas y 8 horas de los catalizadores $Co(x)Mo(y)/SBA-15$ y $Co(x)Mo(y)(Lig)/SBA-15$.

Catalizador	Conversión de DBT%	
	4 h	8 h
Co1.5Mo6/SBA-15	16	37
Co1.5Mo6AC/SBA-15	22	43
Co.15Mo6EDTA/SBA-15	33	62
Co3Mo12/SBA-15	25	53
Co3Mo12AC/SBA-15	31	62
Co3Mo12EDTA/SBA-15	38	77
Co4.5Mo18/SBA-15	30	66
Co4.5Mo18AC/SBA-15	35	77
Co4.5Mo18EDTA/SBA-15	48	92

En la Tabla 5.12 se muestran las conversiones de DBT para los catalizadores preparados. De estos catalizadores los que resultaron tener mayor actividad a las 4 horas y 8 horas de reacción fueron los catalizadores con la carga más alta (4.5% en peso de CoO y 18% en peso de MoO_3), debido a que contienen una mayor cantidad de fase activa. El catalizador más activo de todos los preparados fue el catalizador $Co4.5Mo18EDTA/SBA-15$ con un 92% de conversión a 8 horas de reacción.

Los catalizadores modificados con EDTA muestran en promedio un 16% más de conversión de DBT que los catalizadores con AC y un 25% más de conversión que los catalizadores sin ligante a las ocho horas de reacción. Es importante resaltar que la conversión obtenida con el catalizador $Co3Mo12EDTA/SBA-15$ a las 8 horas de reacción es igual a la conversión obtenida con el catalizador $Co4.5Mo18AC/SBA-15$ (77% de conversión de DBT), sucediendo lo mismo en el caso del catalizador $Co1.5Mo6EDTA/SBA-15$ comparado con el catalizador $Co3Mo12AC/SBA-15$ (62% de conversión de DBT).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.13: Constantes de pseudo orden cero para los catalizadores preparados y constantes normalizadas por carga de Mo.

Catalizador	k_0 (mol l ⁻¹ h ⁻¹)	k_0 normalizada por carga de Mo (mol l ⁻¹ h ⁻¹ g ⁻¹ de Mo)	Aumento de k_0 normalizada por carga de Mo (%)
Co1.5Mo6/SBA-15	3.0×10^{-3}	0.33	-
Co1.5Mo6AC/SBA-15	3.4×10^{-3}	0.37	10.8
Co.15Mo6EDTA/SBA-15	5.0×10^{-3}	0.55	40
Co3Mo12/SBA-15	4.2×10^{-3}	0.23	-
Co3Mo12AC/SBA-15	4.9×10^{-3}	0.27	14.8
Co3Mo12EDTA/SBA-15	6.1×10^{-3}	0.34	33.0
Co4.5Mo18/SBA-15	4.9×10^{-3}	0.18	-
Co4.5Mo18AC/SBA-15	6.1×10^{-3}	0.22	18.2
Co4.5Mo18EDTA/SBA-15	7.4×10^{-3}	0.27	33.3

En la Tabla 5.13 se muestran las constantes de pseudo orden cero (k_0) para todos los catalizadores preparados (Anexo F). Para todas las reacciones este modelo cinético fue el que presentó el mejor ajuste. Las constantes con valores más grandes se encuentran de nuevo en los catalizadores de mayor carga. Las constantes que mostraron los valores más altos en cada serie fueron las de los catalizadores con EDTA. Es importante mencionar que en el caso de los catalizadores Co3Mo12EDTA/SBA-15 y el catalizador Co4.5Mo18AC/SBA-15 se presenta el mismo valor de constante de rapidez (6.1×10^{-3}), y un valor muy similar en los catalizadores Co1.5Mo6EDTA/SBA-15 y Co3Mo12AC/SBA-15 (5.0×10^{-3} y 4.9×10^{-3} , respectivamente), lo mismo que se observó con la conversión de DBT. La constante de rapidez más alta fue la del catalizador Co4.5Mo18EDTA/SBA-15, esta constante fue en 1.3×10^{-3} unidades más grande que la siguiente constante de rapidez que presentó al catalizador Co4.5Mo18/SBA-15.

En la Tabla 5.13 se encuentran las constantes de pseudo orden cero normalizadas por carga de Mo (k_0 normalizada por carga de Mo), en ellas se observa que los catalizadores de menor carga Co1.5Mo6 con y sin ligantes son los que presentan los

mayores valores en sus constantes comparándolos con las demás cargas. Esto se debe a que conforme aumenta la carga en los catalizadores las especies de Mo presentes se aglomeran, esto se aprecia en los experimentos de DRS UV-vis. y TPR. El catalizador Co1.5Mo6EDTA/SBA-15 fue el que presentó el mayor valor en su constante de rapidez normalizada por carga de Mo. En la última columna de la tabla 5.13 se muestra el aumento de la k_0 normalizada por carga de Mo comparada con los catalizadores de referencia Co(x)Mo(y)/SBA-15, se observa que el catalizador que tuvo un porcentaje más alto de aumento en la constante k_0 normalizada por carga de Mo fue el catalizador Co1.5Mo6EDTA/SBA-15 con un aumento de 40%. Este aumento va disminuyendo conforme aumenta la carga a 33%. En los catalizadores Co(x)Mo(y)AC/SBA-15 aumenta conforme aumenta la carga de Co y Mo y va desde 10.8% hasta 18.2%. Esto implica que conforme aumenta la carga en los catalizadores modificados con EDTA la fase activa se aglomera, mientras que en los catalizadores con AC la fase activa se mantiene dispersa.

Los resultados anteriores demuestran que el uso de EDTA a las condiciones utilizadas aumenta de manera significativa la actividad en la HDS de DBT en comparación con el AC y un catalizador sin ligantes sin necesidad de aumentar la carga metálica. Esto es importante debido a que en términos económicos la parte más costosa de un catalizador son los metales que contiene [20].

La baja actividad de los catalizadores sin ligante se puede atribuir a la formación de la fase β -CoMoO₄. Esta fase cristalina se ha señalado como inactiva o poco activa en catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃ [84] y recientemente en los catalizadores soportados sobre SBA-15 [23]. Esto se debe a que la fase β -CoMoO₄ es más difícil de sulfurar debido a que presenta interacción más fuerte entre el Mo y Co [83].

Los catalizadores modificados con AC presentan mejor actividad que los catalizadores sin ligante, en estos catalizadores no se observa la presencia de la fase β -CoMoO₄ por DRX de polvos. La técnica de DRS UV- vis. mostró que contienen una mezcla entre especies de Mo⁶⁺ en coordinación octaédrica y tetraédrica dispersas. Presenta una activación en una sola etapa y a menor temperatura comparada con los catalizadores modificados con EDTA y sin ligante según los experimentos de TPR.

Sin embargo, los catalizadores que presentaron la mejor actividad fueron los catalizadores modificados con EDTA, y el mejor catalizador fue Co4.5Mo18EDTA/SBA-15. Este catalizador mostró trazas de la fase β -CoMoO₄, aunque con un tamaño de cristal

menor que cualquier catalizador CoMo/SBA-15. De la misma forma que los catalizadores modificados con AC, los preparados con EDTA contienen una mezcla de especies Mo^{6+} en coordinación octaédrica y tetraédrica dispersas. Según los experimentos de TPR su activación se lleva a cabo en dos etapas y a mayor temperatura que la de los catalizadores con AC. Sin embargo por HRTEM se observó que estos catalizadores tienen menor longitud de partículas de tamaño de sulfuros de molibdeno, lo que está relacionado con un aumento en la cantidad de los sitios activos del catalizador debido al aumento en la dispersión.

5.3.2 Distribución de productos y selectividad

Para obtener información sobre la reacción y las rutas involucradas en el proceso de HDS, se realizaron las gráficas de distribución de productos para cada catalizador (Figuras de la 5.34 a la 5.42). En ellas se observan cuatro productos: el bifenilo (BF), el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), el ciclohexilbenceno (CHB) y el dicrohexilo (DCH).

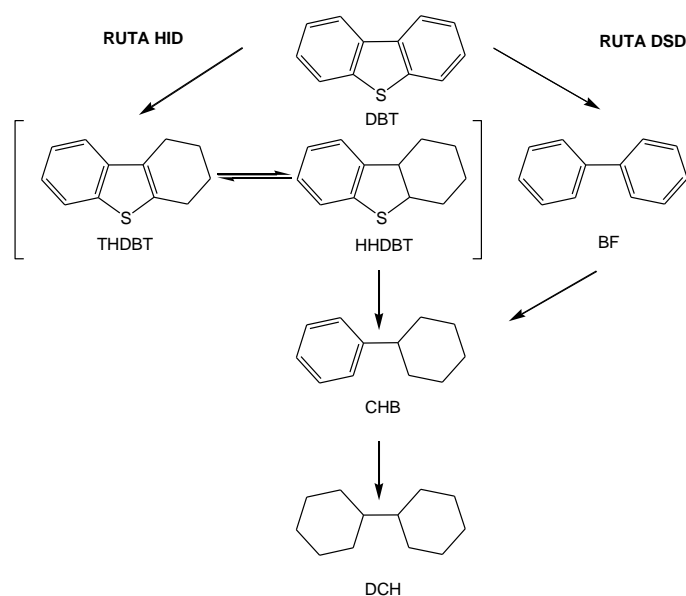


Figura 5.33: Esquema de reacción de HDS del DBT.

El CHB es el producto principal producido por la ruta de hidrogenación (HID), corresponde a una adsorción plana del DBT sobre el catalizador, mientras que el BF es el producto principal de la ruta de hidrogenólisis o desulfuración directa (DSD) y corresponde a una adsorción perpendicular del DBT sobre el catalizador (Figura 5.33). Para los catalizadores Co_{1.5}Mo₆/SBA-15 con o sin ligantes (Figuras 5.34, 5.35 y 5.36), se observa

que el producto con mayor composición en todos los casos es el BF, por lo que indica que todos los catalizadores sintetizados tienen una preferencia hacia la ruta de DSD, lo que es congruente con el comportamiento general de los catalizadores de CoMo [17]. El producto obtenido en menor cantidad es el CHB que aumenta en los catalizadores modificados con ligantes. La cantidad obtenida de DCH y THDBT es mínima comparada con la de los otros productos, esto se debe a que el THDBT es un intermediario de la ruta de HID y rápidamente reacciona hacia CHB. La formación de DCH es producto de la hidrogenación del anillo aromático del CHB. Se sabe que la velocidad de esta reacción es lenta comparada con otras etapas. No se observa la formación de HHDBT.

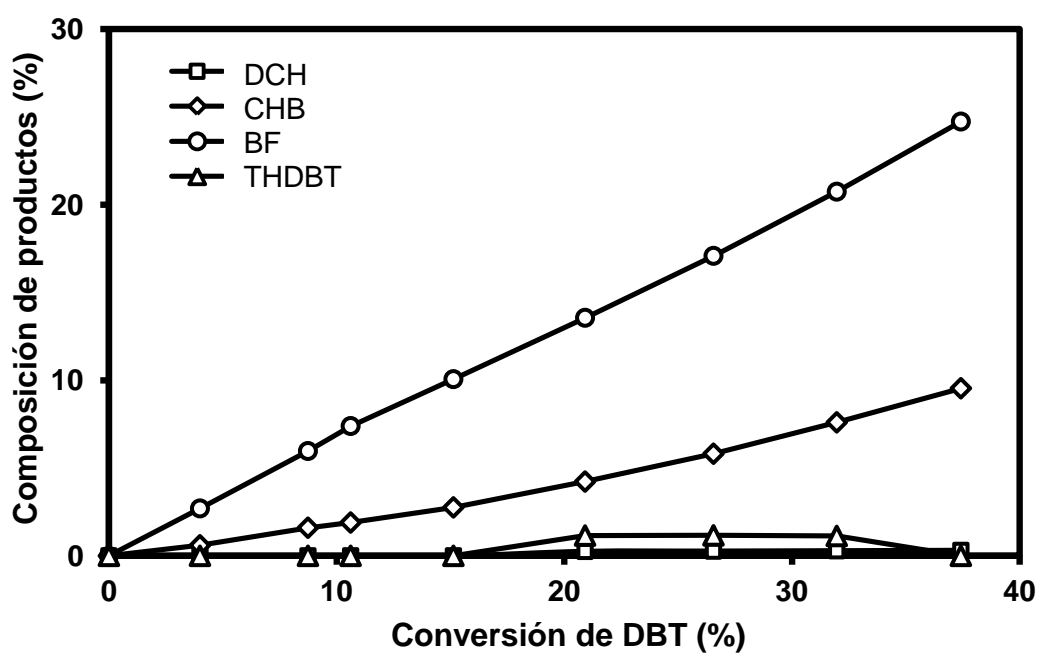


Figura 5.34: Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador $\text{Co}_{1.5}\text{Mo}_6/\text{SBA15}$.

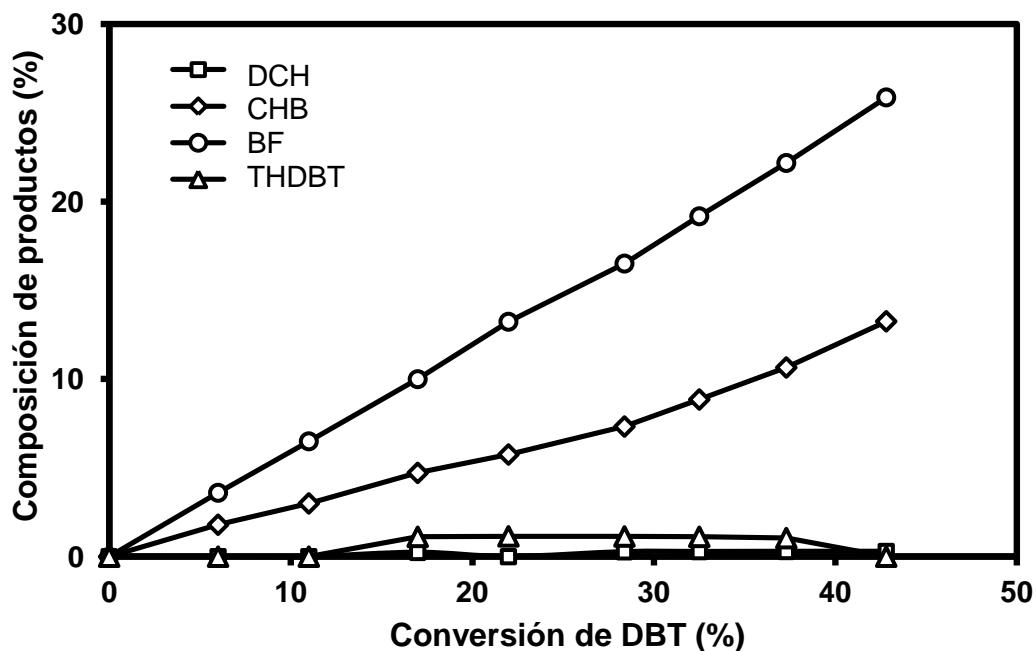


Figura 5.35: Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador Co1.5Mo6AC/SBA-15.

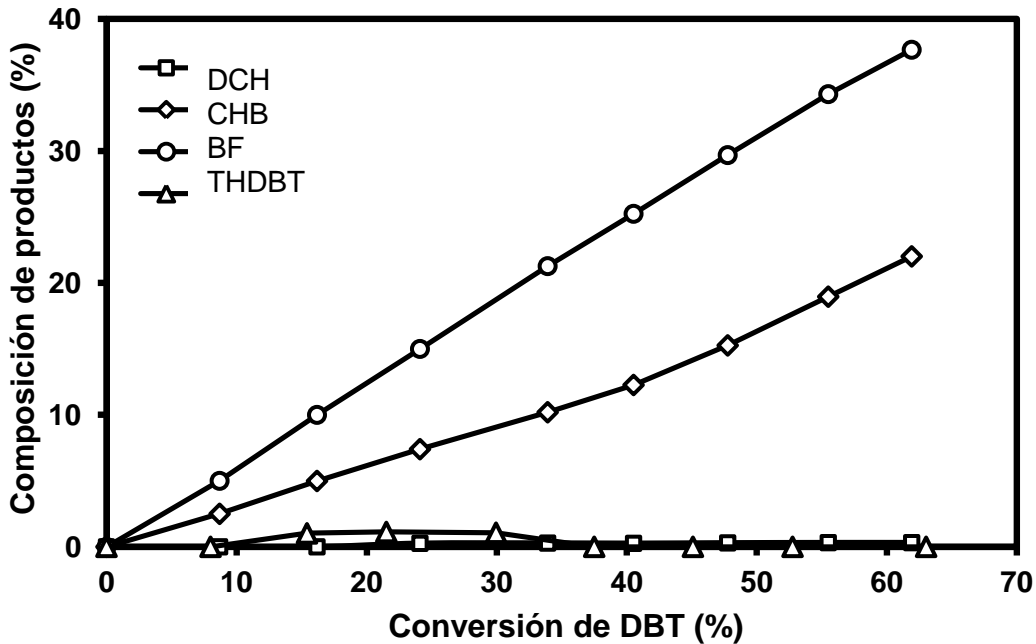


Figura 5.36: Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador Co1.5Mo6EDTA/SBA-15.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La distribución de productos para los catalizadores Co3Mo12/SBA-15 con o sin ligante se muestran en las Figuras 5.37, 5.38 y 5.39, en ellas se observa la misma tendencia que en los catalizadores de menor carga metálica Co1.5Mo6/SBA-15. El producto principal es el BF y en los catalizadores modificados con ligantes aumenta la proporción de CHB. Sin embargo, en el caso del catalizador Co3Mo12EDTA/SBA-15 se observa a partir de 70% de conversión de DBT un descenso abrupto en la concentración de BF y un aumento proporcional en la concentración de CHB. Esto se debe a que el BF puede hidrogenar uno de sus anillos aromáticos para reaccionar a CHB. Este comportamiento solo se presenta en este catalizador.

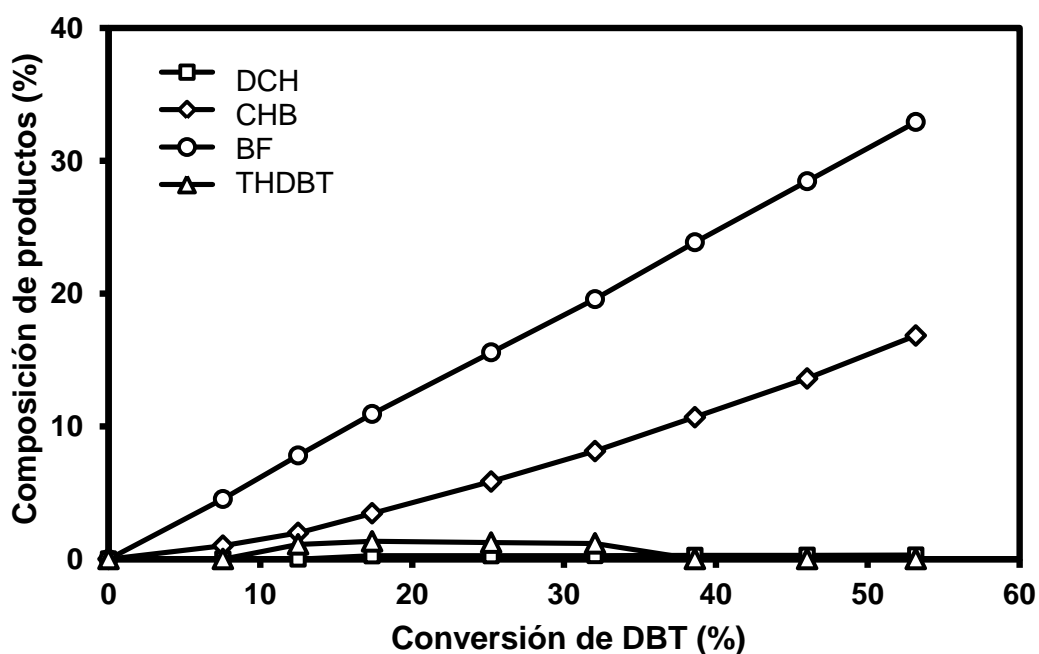


Figura 5.37: Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador Co3Mo12/SBA-15.

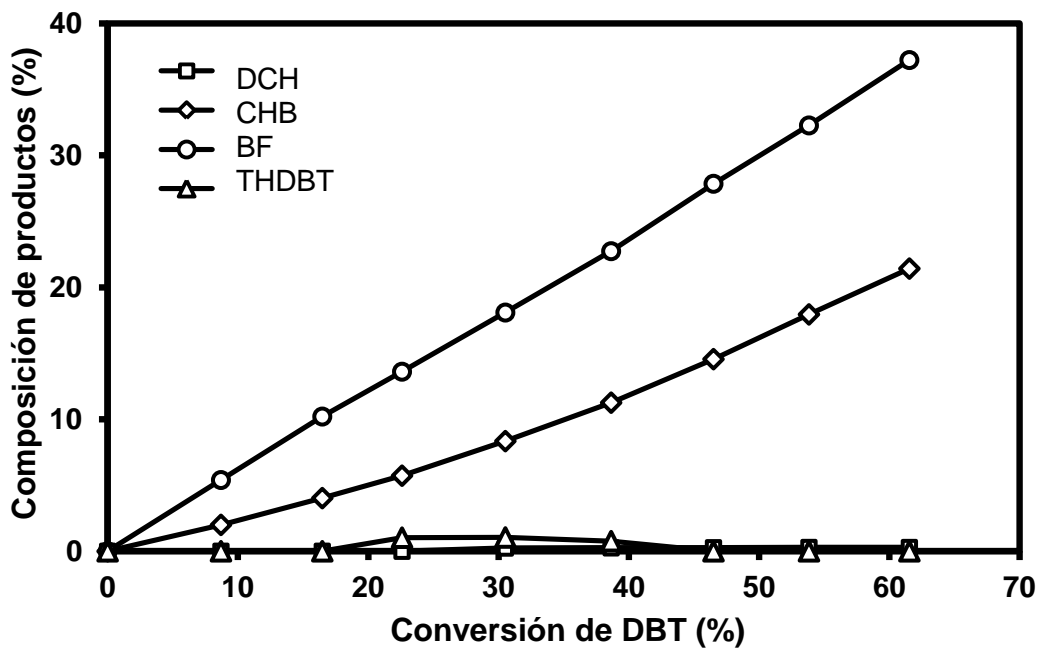


Figura 5.38: Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador $\text{Co}_3\text{Mo}_{12}\text{AC}/\text{SBA-15}$.

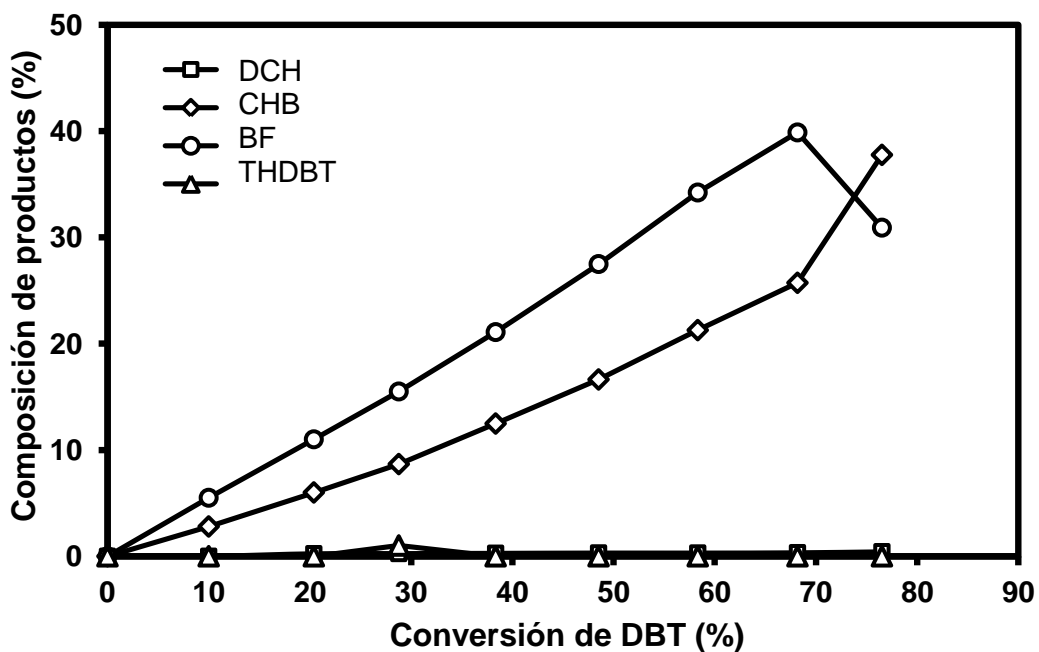


Figura 5.39: Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador $\text{Co}_3\text{Mo}_{12}\text{EDTA}/\text{SBA-15}$.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La distribución de productos para los catalizadores Co4.5Mo18/SBA-15 con o sin ligante se muestran en las Figuras 5.40, 5.41 y 5.42, siguen la misma tendencia que en los casos anteriores. En el caso de los catalizadores Co4.5Mo18AC/SBA-15 y Co4.5Mo18EDTA/SBA-15 hay que señalar que ya no se detecta la presencia del producto THDBT como en los catalizadores de menor carga. Esto se puede deber a un desplazamiento en el equilibrio hacia la formación de CHB.

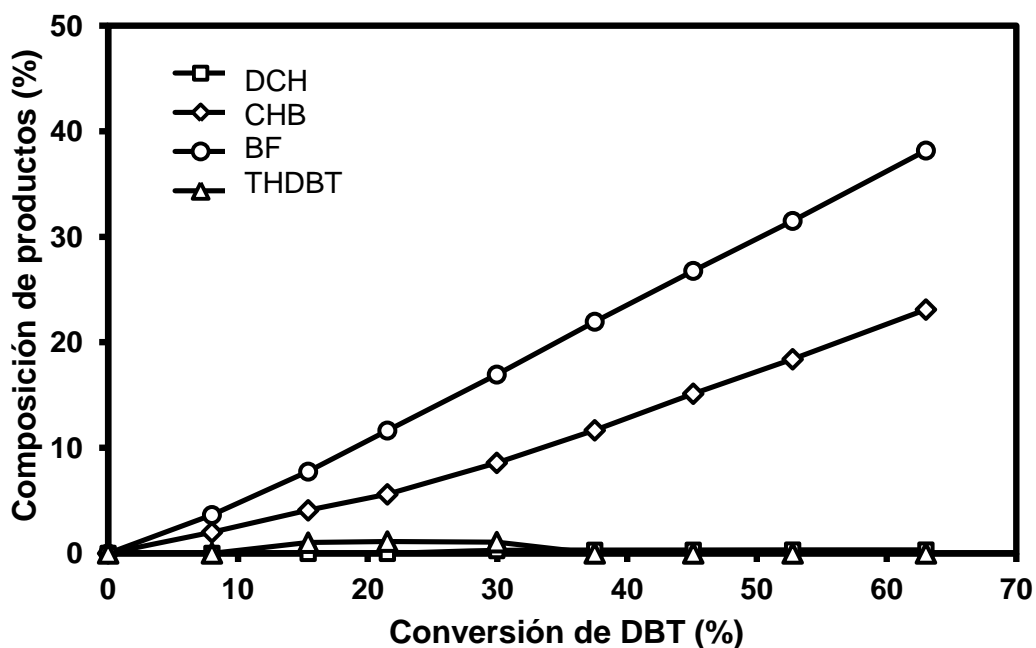


Figura 5.40: Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador Co4.5Mo18/SBA-15.

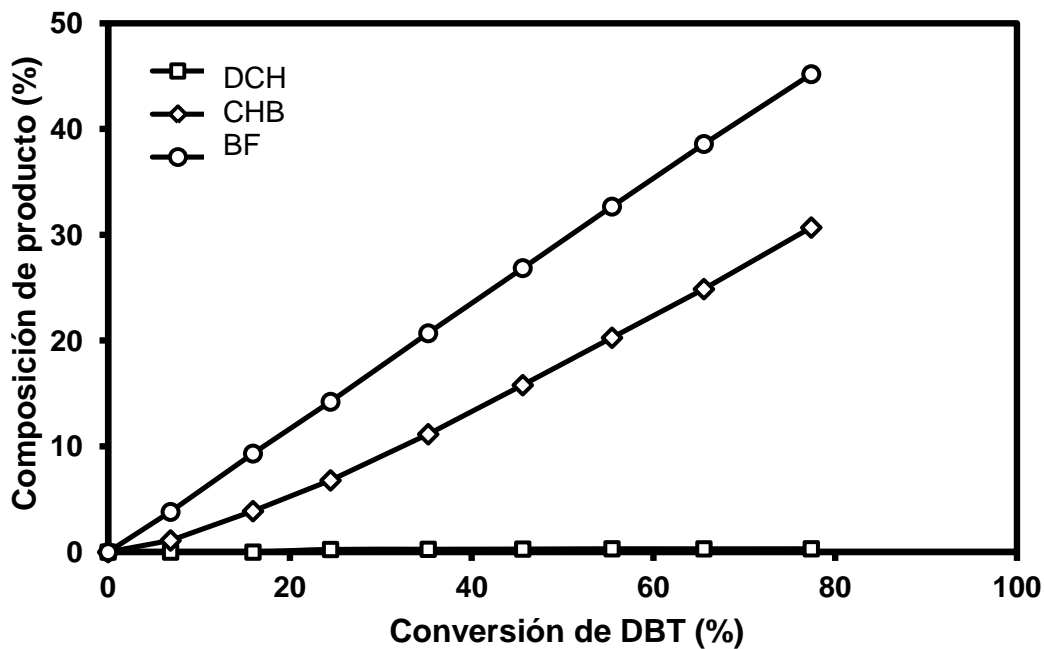


Figura 5.41: Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador $\text{Co}_{4.5}\text{Mo}_{18}\text{AC/SBA-15}$.

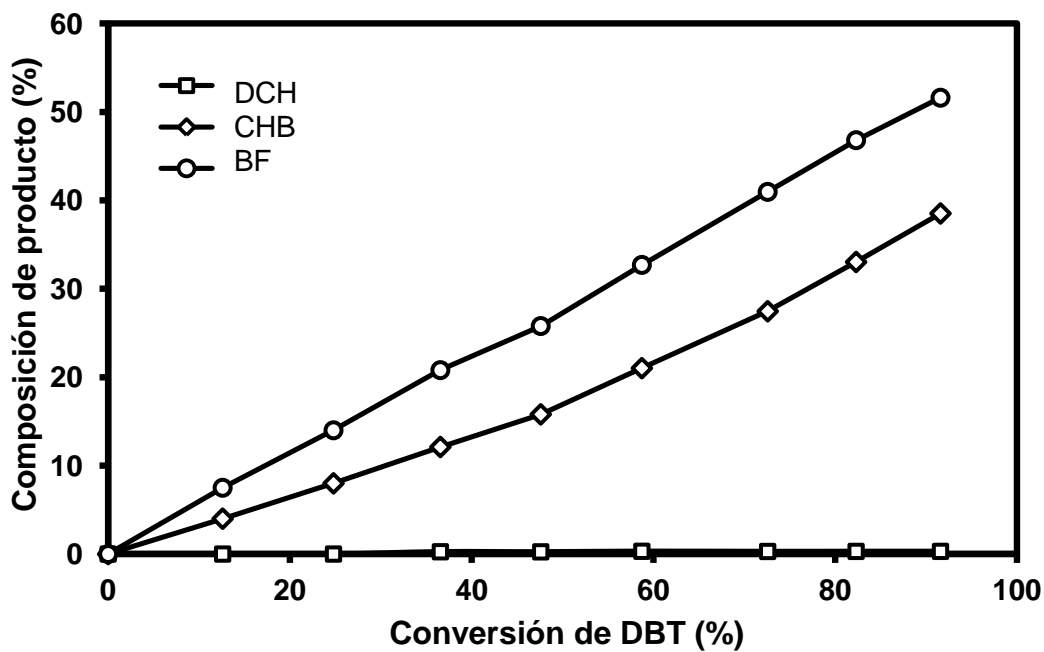


Figura 5.42: Productos obtenidos en la HDS del DBT con el catalizador $\text{Co}_{4.5}\text{Mo}_{18}\text{EDTA/SBA-15}$.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 5.14 se muestran los productos y la relación de productos al 30% de conversión de DBT para los catalizadores preparados. La relación de productos se obtuvo por medio de la relación BF/CHB, debido a que el BF es el producto principal de la ruta de DSD y el CHB es el producto principal de la ruta de HID.

En todos los catalizadores preparados se observa que el valor de la relación fue mayor a uno, lo que significa que la ruta DSD prevalece con respecto de la ruta de HID. Sin embargo, es importante señalar que en el caso de los catalizadores modificados con ligantes este valor disminuye en el siguiente orden $\text{Co}(x)\text{Mo}(y)/\text{SBA-15} > \text{Co}(x)\text{Mo}(y)\text{AC}/\text{SBA-15} > \text{Co}(x)\text{Mo}(y)\text{EDTA}/\text{SBA-15}$, lo que indica un aumento de la habilidad hidrogenante en los catalizadores preparados con AC y, especialmente, en los preparados con EDTA.

Conforme aumenta la carga también se observa una disminución en la relación BF/CHB, esto implica que al aumentar la carga de cobalto y molibdeno promueve la ruta de HID.

Tabla 5.14: Productos y relación de productos a 30% de conversión de DBT.

Catalizador	Productos (%)				Relación de Productos
	THDBT	CHB	DCH	BF	BF/CHB
Co1.5Mo6/SBA-15	4.6	24.6	0.8	70.0	2.84
Co1.5Mo6AC/SBA-15	4.6	29.5	0.7	65.2	2.21
Co1.5Mo6EDTA/SBA-15	0	32.2	0.9	66.9	2.07
Co3Mo12/SBA-15	5.0	27.5	0.5	67.0	2.44
Co3Mo12AC/SBA-15	5.1	29.3	2.1	63.5	2.16
Co3Mo12EDTA/SBA-15	3.6	34.9	0.8	60.7	1.74
Co4.5Mo18/SBA-15	4.9	31.4	0.8	62.9	2.00
Co4.5Mo18AC/SBA-15	0.7	33.3	0.7	65.2	1.95
Co4.5Mo18EDTA/SBA-15	0	37.2	0	62.8	1.69

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.15: Productos y relación de productos a 60% de conversión de DBT.

Catalizador	Productos (%)				Relación de Productos
	THDBT	CHB	DCH	BF	BF/CHB
Co1.5Mo6/SBA-15	-	-	-	-	-
Co1.5Mo6AC/SBA-15	-	-	-	-	-
Co1.5Mo6EDTA/SBA-15	0	36.6	0.5	62.9	1.72
Co3Mo12/SBA-15	-	-	-	-	-
Co3Mo12AC/SBA-15	0	36.4	0.6	63.0	1.73
Co3Mo12EDTA/SBA-15	0.3	38.0	0.7	61	1.60
Co4.5Mo18/SBA-15	1.0	37.2	0.0	61.8	1.66
Co4.5Mo18AC/SBA-15	0	38.3	0.7	61.0	1.58
Co4.5Mo18EDTA/SBA-15	0	39.3	0.4	60.3	1.53

En la Tabla 5.15 se muestran los productos y la relación de productos al 60% de conversión de DBT para los catalizadores preparados. Los espacios que se encuentran llenados con guiones son catalizadores que con alcanzaron una conversión de 60% de DBT.

A este porcentaje de conversión de DBT, se observa que la relación de productos BF/CHB para todos los casos es mayor a uno, la ruta DSD sigue siendo predominante. La carga más alta Co4.5Mo18 presenta la misma tendencia en cuanto a la disminución de la relación de productos BF/CHB que a 30% de conversión de DBT: Co4.5Mo18/SBA-15 >Co4.5Mo18AC/SBA-15 >Co4.5Mo18EDTA/SBA-15.

En el caso de los catalizadores modificados con EDTA el valor de la relación BF/CHB disminuye conforme aumenta la carga de igual manera que a 30% de conversión de DBT.

En la Figura 5.43 se compara la selectividad a 30% y 60%, se observa que el valor de la relación de productos BF/CHB a porcentajes de conversión mayores de DBT implica una disminución en la relación debido de nueva cuenta a que el BF producido reacciona y forma CHB a través del tiempo.

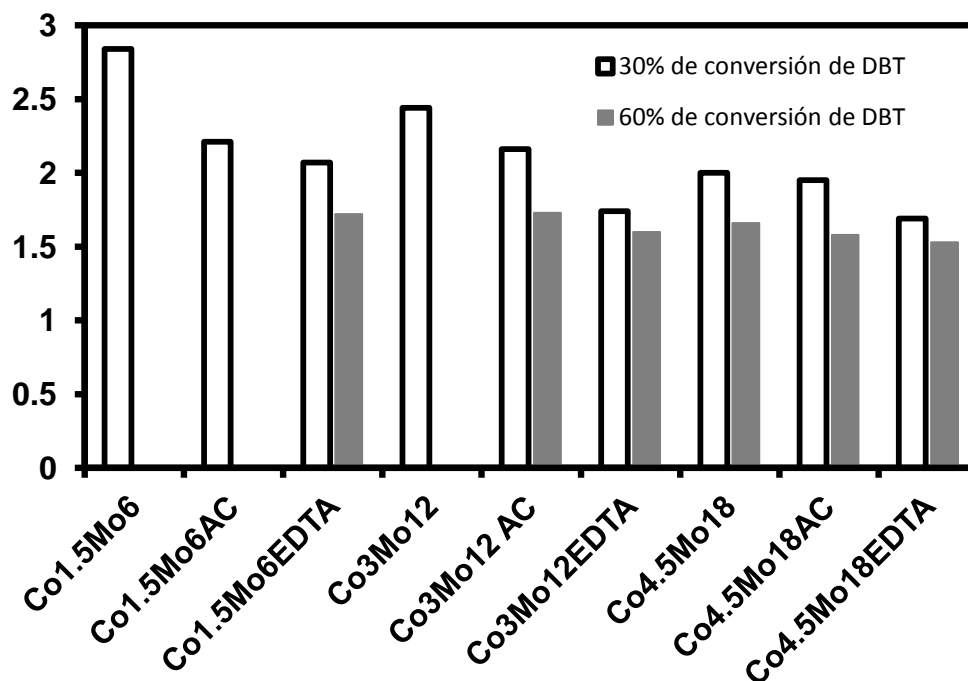
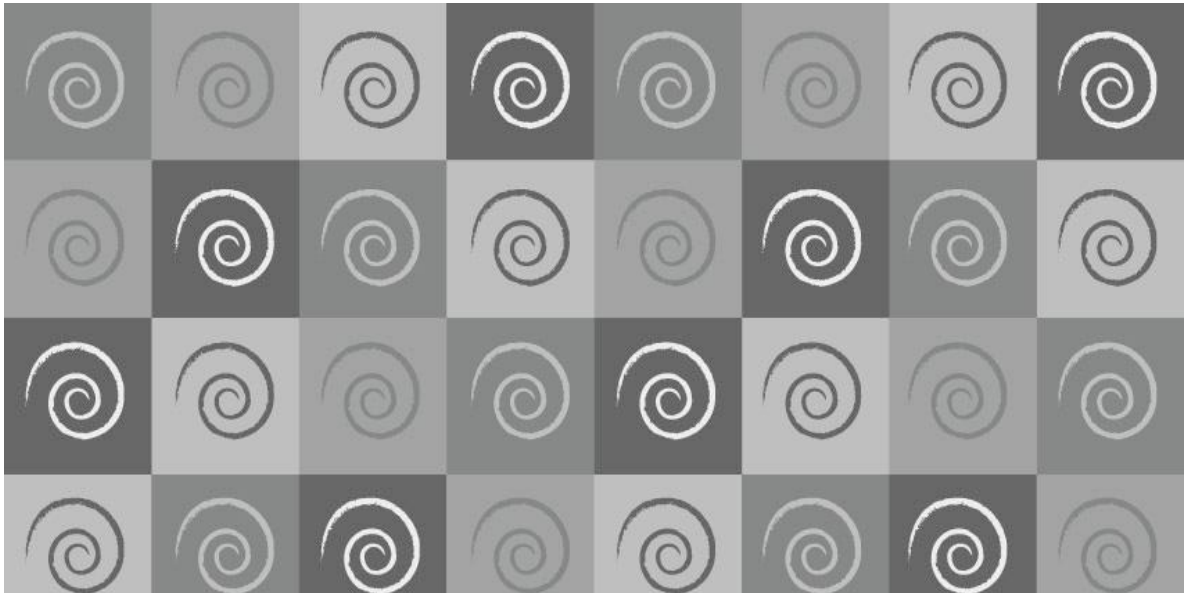


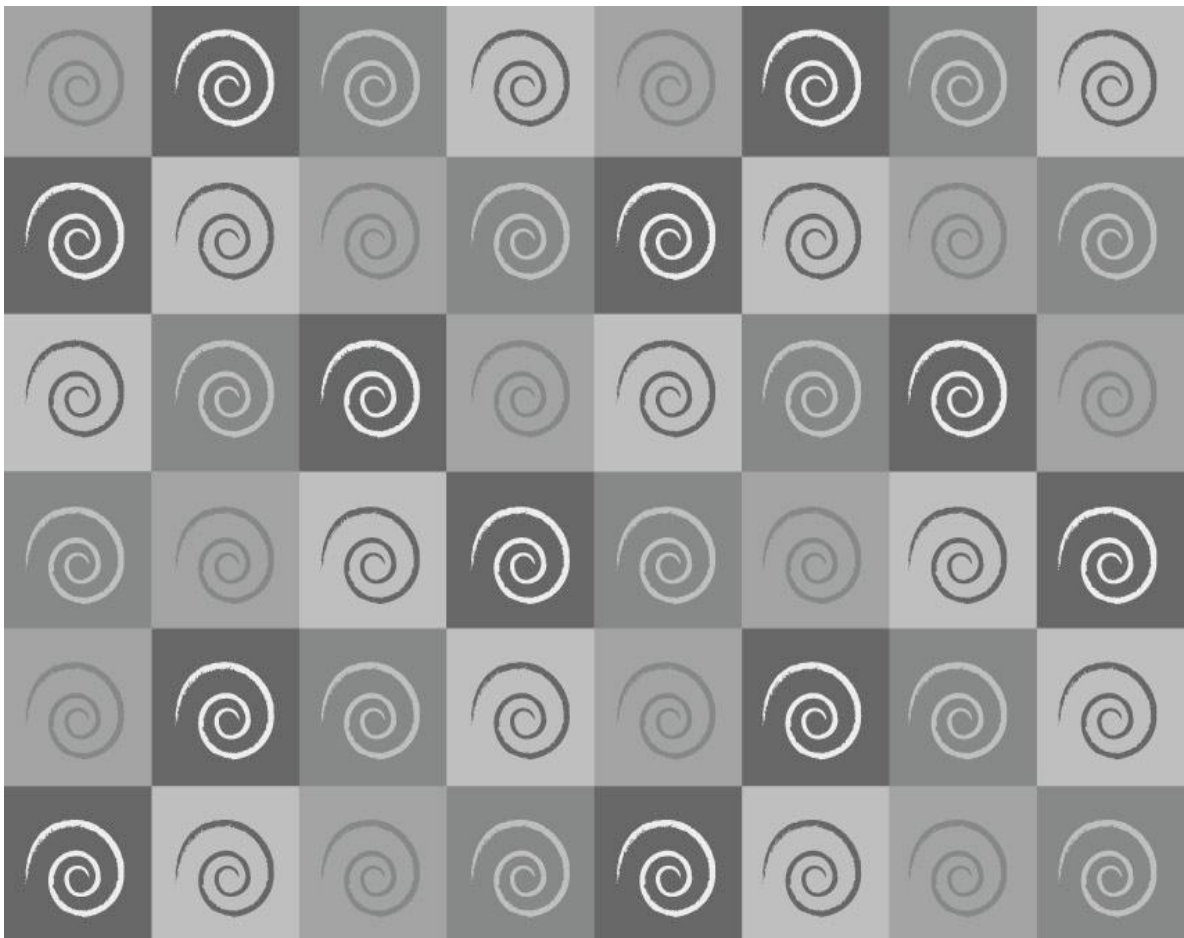
Figura 5.43: Selectividad de los catalizadores preparados al 30% y 60% de conversión de DBT.

En el caso de los catalizadores modificados con EDTA, se observa que conforme aumenta la carga el porcentaje de formación de BF disminuye, mientras que el porcentaje de formación de CHB aumenta.

El cambio en la selectividad de los catalizadores modificados con ligantes se puede explicar por medio de modelo de borde-orilla. Los datos de HRTEM muestran que la adición de AC y EDTA aumentan el apilamiento comparado con el catalizador sin ligantes. Un aumento en el apilamiento según este modelo está relacionado con el aumento de los sitios activos para la ruta de HID [36].



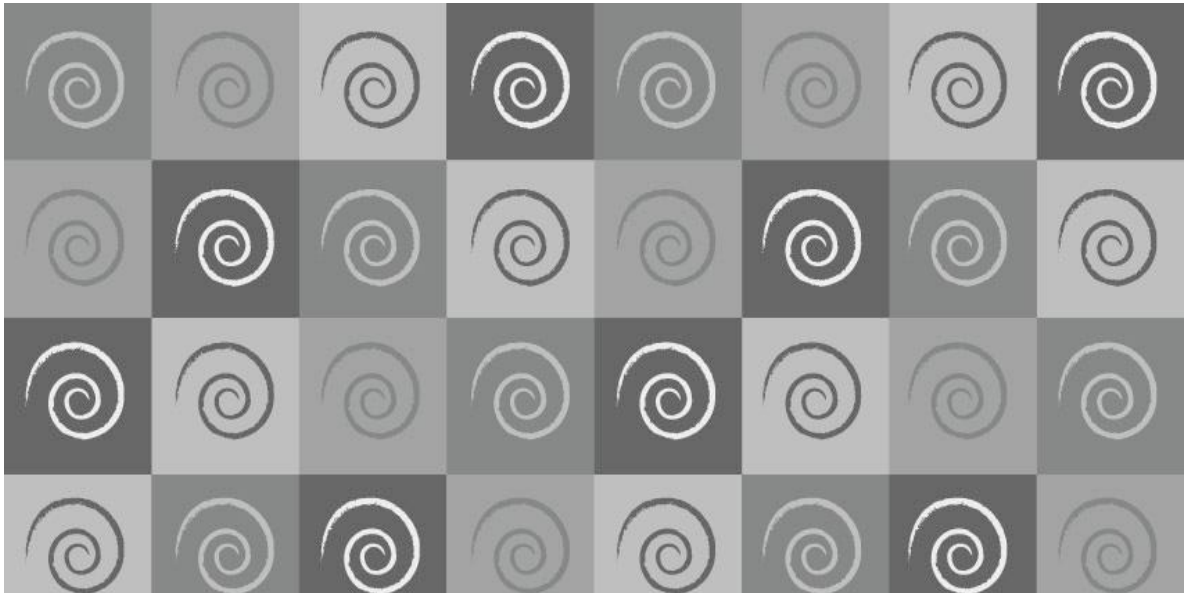
CONCLUSIONES



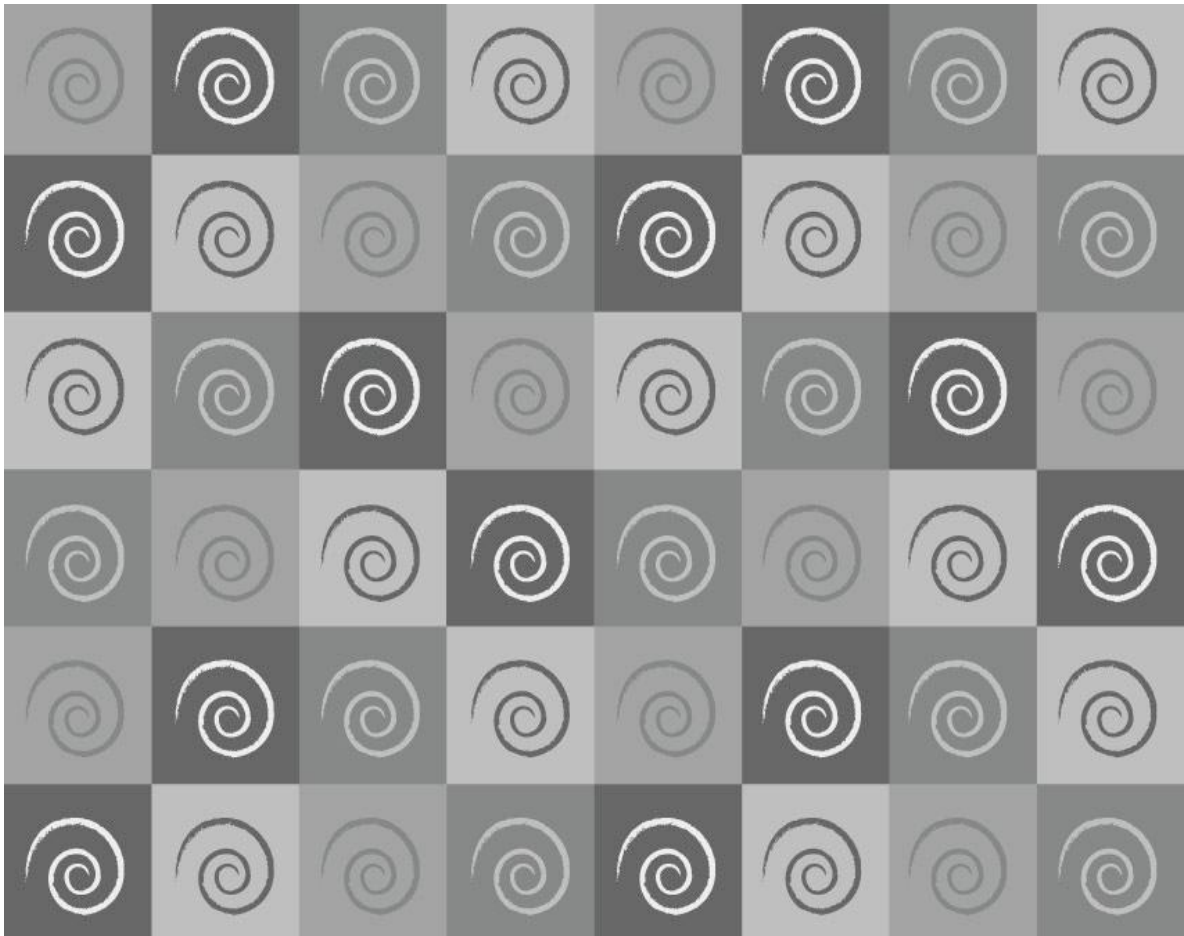
A partir de los resultados obtenidos de caracterización, actividad y selectividad se puede concluir que la adición de los ligantes AC y EDTA modifica las interacciones entre las especies de Mo, Co y el soporte SBA-15. Los catalizadores modificados con AC y EDTA incrementan la actividad en comparación con el catalizador sin ligantes, siendo los catalizadores Co(x)Mo(y)EDTA/SBA-15 los más activos de todos los preparados. El uso de los ligantes AC y EDTA modifican la selectividad de los catalizadores Co(x)Mo(y)/SBA-15 hacia un aumento en la ruta de HID.

El incremento en la actividad en los catalizadores modificados con ligantes es debido a que promueven la formación de la fase activa deseable. El ligante AC evita la formación del precursor de la fase cristalina β -CoMoO₄ que es poco activa catalíticamente, mientras que el ligante EDTA disminuye su formación en los catalizadores Co(x)Mo(y)/SBA-15. Los catalizadores modificados con ligantes AC y EDTA en estado oxidado muestran especies de molibdeno octaédricas y tetraédricas más dispersas y más fácilmente reducibles (por lo tanto más fácilmente activables) que los catalizadores Co(x)Mo(y)/SBA-15. Es importante mencionar que conforme aumenta la carga de nominal de Mo, se observa una mayor aglomeración de las especies de molibdeno oxidadas presentes en los catalizadores. La adición de AC y EDTA modifica la morfología de los catalizadores Co(x)Mo(y)/SBA-15 disminuyendo la longitud promedio de los cristales de MoS₂ lo que propicia un incremento en el número de los sitios activos.

En cuanto a la selectividad, el aumento en la ruta de HID se debe al aumento en el número de pilas de los cristales MoS₂, debido a un incremento de los sitios activos de adsorción plana de la molécula de DBT. Sin embargo, no propician una disminución drástica de los sitios activos de la ruta de DSD propios de los catalizadores Co(x)Mo(y)/SBA-15.



BIBLIOGRAFÍA



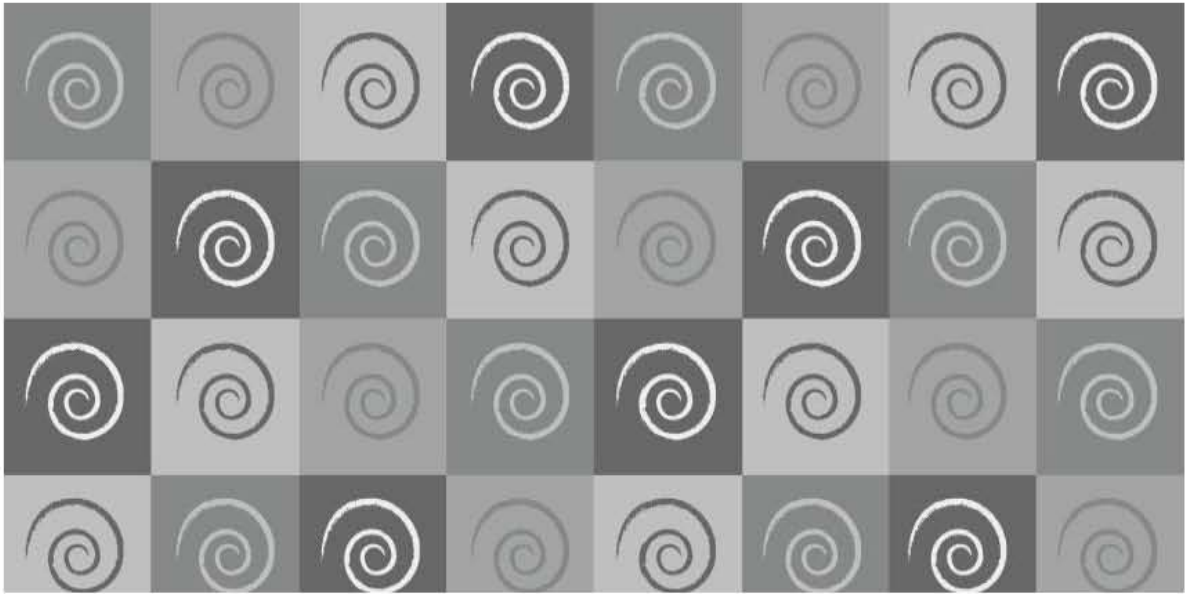
1. Natural Resources Defense Council, 2011, http://www.nrdc.org/laondaverde/international/files/Mexico_diesel_report.pdf.
2. A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, *Catal. Today*, **153** (2010) 1-68.
3. Instituto Mexicano del Petróleo, 2011, <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>.
4. S. Eijsbouts, S. W. Mayo, K. Fujita, *Appl. Catal. A: Gen.*, **322** (2007) 58-66.
5. A. Olivas, D. H. Galvan, G. Alonso, S. Fuentes, *Appl. Catal. A: Gen.*, **352** (2009) 10-16.
6. N. Escalona, J. Ojeda, P. Baeza, R. García, J. M. Palacios, J. L. G. Fierro, A. López Agudo, F. J. Gil-Llambias, *Catal. Today*, **287** (2005) 47-53.
7. M. A. Lélías, E. Le Guludec, L. Mariey, J. van Gestel, A. Travert, L. Oliviero, F. Maugé, *Catal. Today*, **150** (2010) 179-185.
8. K. Hiroshima, T. Mochizuki, T. Honma, T. Shimizu, M. Yamada, *Appl. Surf. Sci.*, **121-122** (1997) 433-436.
9. N. Rinaldi, T. Kubota, Y. Okamoto, *Appl. Catal. A: Gen.*, **374** (2010) 228-236.
10. D. Valencia, T. Klimova, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, **175** (2010) 529-532.
11. M. Soleimani, A. Bassi, A. Margaritis, *Biotech. Adv.*, **25** (2007) 570-596.
12. J. Bu, G. Loh, C. Gunawan Gwie, S. Dewiyanti, M. Tasrif, A. Borgna., *Chem. Eng. J.*, **166** (2011) 207-217.
13. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid, 2011, www.ipc.csic.es.
14. J. H. Gary, "Petroleum Refining Technology and Economics", Cuarta edición, Marcel Dekker, Inc., 2001
15. H. Topsøe, "Hydrotreating Catalysis Science and Technology", Springer-Verlag, 1996.
16. R. Salcedo, *Materiales Avanzados*, **2** (2004) 9-18.
17. M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** (1991) 2021-2058.
18. R. R. Chianelli, *Oil & Gas Sci. Tech.*, **61** (2006) 503-513.
19. S. E. Droguett, "Elementos de catálisis heterogénea", Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico.
20. P. Dufresne, *Appl. Catal. A: Gen.*, **322** (2007) 67-75.
21. M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick, B. C. Gates, *AIChE J.*, **24** (1978) 1015-1021.

22. F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.*, **191** (2000) 409-422.
23. D. Valencia, T. Klimova, *Catal. Today*, **166** (2011) 91-101.
24. R. Nava, B. Pawelec, J. Morales, R. A. Ortega, J. L. G. Fierro, *Micro. Mesopor. Mater.*, **118** (2009) 189-201.
25. R. Nava, R. A. Ortega, G. Alonso, C. Ornelas, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, *Catal. Today*, **127** (2007) 70-84.
26. P. Hernández Hipólito, "Efecto de ligantes de tipo EDTA en el comportamiento de catalizadores Ni(Co)Mo/SBA-15 en HDS profunda", Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 2010.
27. J. Brito, L. Barbosa, *J. Catal.*, **171** (1997) 467-475.
28. K. Eda, Y. Uno, N. Nagai, N. Sotani, M. Satnley, *J. Sol. St. Chem.*, **178** (2005) 2791-2797.
29. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Graw Hill, 1980.
30. G. Plazenet, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, J. Lynch., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001) 246-251.
31. S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe y F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 950-954
32. G. Wu, K. Fan, B. Delmon, Y. Wang-Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **247** (2006) 189-198.
33. H. Topsøe, *Appl. Catal. A: Gen.*, **322** (2007) 3-8.
34. D. A. Solís Casados, "Síntesis y caracterización de catalizadores Ni-Mo-HNAY- Al_2O_3 ", Tesis de Doctorado, Facultad de Química, UNAM, 2003.
35. M. Daage y R. R. Chianelli, *J. Catal.*, **149** (1994) 414-427.
36. H. Shimada, *Catal. Today*, **86** (2003) 17-29.
37. J. Blanco, "Catálisis fundamentos y aplicaciones industriales", Primera edición, Trillas, 1976.
38. S. K. Bej, S. K. Maity, U. T. Turaga, *Energy & Fuels*, **18** (2004) 1227-1237.
39. D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, **10** (1998) 1380-1385.
40. G. Q. Lu, X.S. Zhao, "Nanoporous Materials", Imperial College Press, 2004
41. I. Schmolka, A. Raymond, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42** (1965) 1088-1091.
42. K. Mortensen, J. Skov Pedersen, *Macromolecules*, **26** (1993) 805-812.

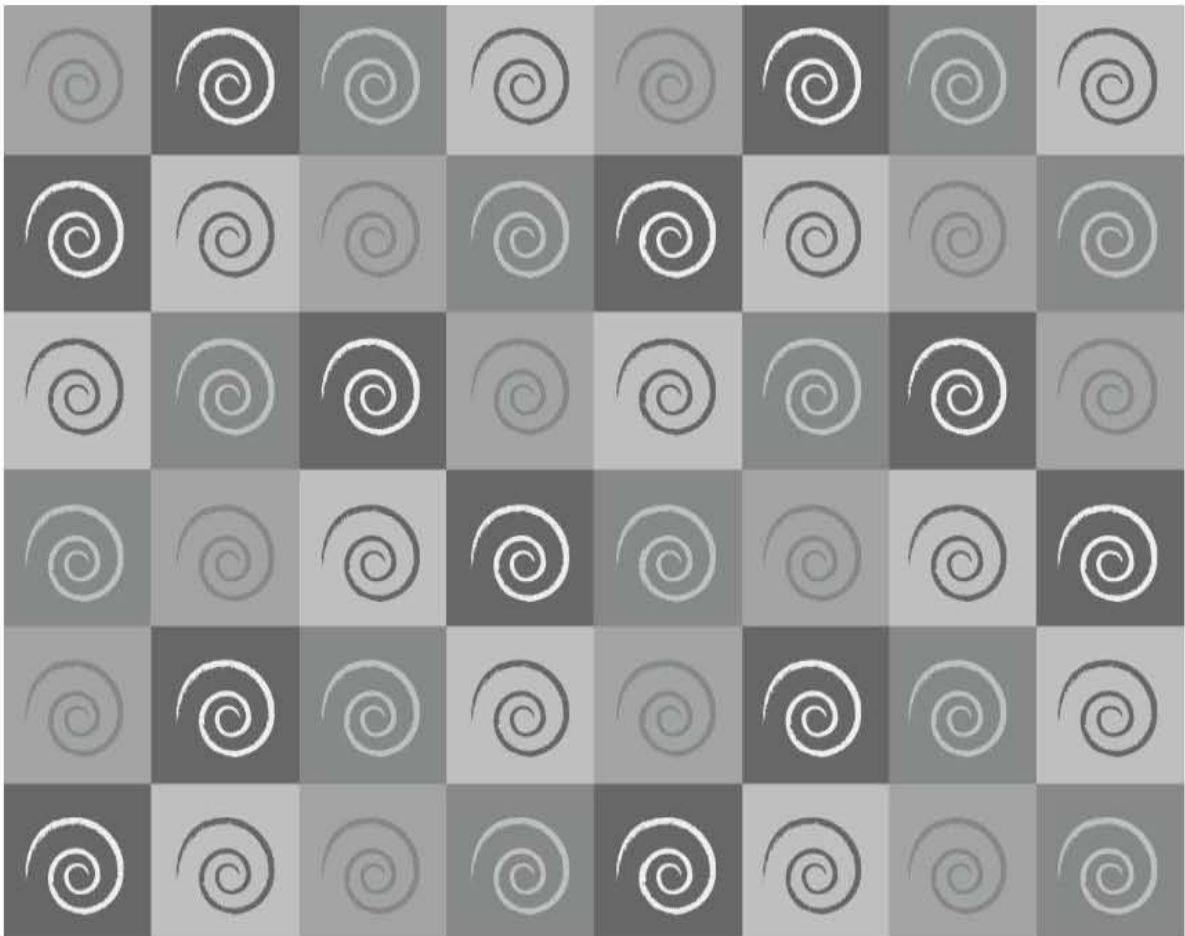
43. M. R. Porte, "Handbook of Surfactants", Blackie Academic & Profesional, Segunda Edición, 1991.
44. V. Valtchev, S. Mintova, M. Tsapatsis, "Ordered porous solids, recent advances and prospects", ELSEVIER, 2009.
45. K. Qiang Sun, E. Marceau, M. Che, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (2006) 1731-1738.
46. A. Jos van Dillen, R. J. A. M. Terörde, D. J. Lensveld, J. W. Geus, K. P de Jong, *J. Catal.*, **216** (2003) 257-264.
47. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, "Química inorgánica", Cuarta Edición, Editorial Oxford, 2003.
48. D. A. Skoog, D. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, "Química Analítica", Séptima Edición, McGraw-Hill, 2004.
49. N. Rinaldi, Usman, K. Al-Dalama, T. Kubota, Y. Okamoto, *Appl. Catal. A. Gen.*, **360** (2009)130-136.
50. Y. Yoshimura, N. Matsubayashi, T. Sato, H. Shimada, A. Nishijima, *Appl. Catal. A. Gen.*, **79** (1991) 145-159.
51. T. Fujikawa, *Top. Catal.*, **52** (2009) 872-879.
52. T. Fujikawa, H. Kimura, K. Kiriya, K. Hagiwara, *Catal Today.*, **111** (2006) 188-193.
53. K. Hiroshima, T. Mochizuki, T. Honma, T. Shimizu, M. Yamada, *Appl. Surf. Sci.*, **121** (1997) 433-436.
54. M. A. Lélías, E. Le Guludec, L. Mariey, J. van Gestel, A. Travert, L. Oliviero, F. Maugé, *Catal. Today.*, **150** (2010) 179-185.
55. P. Mazoyer, C. Geantet, F. Diehl, S. Loridant, M. Lacroix, *Catal. Today.*, **130** (2008) 75-79.
56. J. Escobar, M. C. Barrera, J. A. de los Reyes, J. A. Toledo, V. Santes, J. A. Colín, *J. Mol. Catal A: Chem.*, **287** (2008) 33-40.
57. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 6024
58. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today.*, **51** (1998) 207-219.
59. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.*, **57** (1985) 603-619.
60. J. Carberry, "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", Mc Graw-Hill Engineering Series, 1976.

61. S. Brunauer, H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309-319.
62. G. W. Castellan, "Fisicoquímica", Segunda edición, Pearson, 1987.
63. B. C. Lippens, J. H. DeBoer, *J. Catal.*, **4** (1965) 319-323.
64. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul. *Pure & Appl. Chem.*, **57** (1985) 603-619.
65. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, "Principios de Análisis Instrumental", Quinta edición, Mc Graw Hill, 2001.
66. M. E. Brown, "Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications", Segunda edición, Kluwer Academic Publishers, 2001
67. PIKE technologies, 2009, http://www.piketech.com/technical/application-pdfs/Diffuse_Theory&Appl.pdf
68. A. Escobedo, E. Sanchez, U. Pal, *Rev. Mex. Fis.*, **53** (2007) 18.
69. R. S. Weber, *J. Catal.*, **151** (1995) 470-474.
70. R. A. West, "Basic solid state chemistry", Segunda edición, Wiley, 1999
71. R. Jenkins, R. L. Snyder, "Introduction to X-Ray powder diffractometry", Wiley, 1996.
72. V. B. Fenolov, V. N. Romannikov, A. Yu. Derevyankin, *Micro. Meso. Mater.*, **28** (1999) 57-72.
73. N. Yao, Z. L. Wang, "Handbook of Microscopy for nanotechnology", Kluwer Academic Publishers, 2005
74. W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 12974-12980.
75. P. Sarrazin, B. Mouchel, S. Kasztelan, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 904-908.
76. Y. Xue, S. J. Traina, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 1975-1981.
77. A. V. Pashigreva, G. A. Buktiyarova, O. V. Klimov, Yu. A. Chesalov, G. S. Litvak, A. S. Noskov, *Catal. Today.*, **149** (2010) 19-27.
78. I. B. Sharma, S. Batra, *J. Therm. Anal.*, **35** (1988) 1273-1281.
79. D. Valencia Mendoza, "Efecto del promotor (Ni y Co) en catalizadores de HDS soportados en materiales nanoestructurados SBA-15", Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 2009
80. K. Cheralathan, T. Hayashi, M. Ogura, *Micro. Mesopor. Mater.*, **116** (2008) 406-415.
81. G. L. Schrader, C. P. Cheng, *J. Catal.*, **85** (1984) 488-498.
82. B. S. Clausen, H. Topsøe, F. E. Massoth, J. R. Anderson, M. Boudart, *Catal. Sci. & Tech*, vol. 11, Springer-Verlag, Berlin, 1996.

83. R. López Cordero, A. López Agudo, *Appl. Catal. A: Gen.*, **202** (2000) 23-35.
84. J. Richardson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **3** (1964) 154-158.



ANEXOS



DESARROLLO DEL MODELO DE BET

El modelo de BET supone que el área superficial $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$ puede ser cubierto por 0, 1, 2, ..., i capas de moléculas adsorbidas como se muestra en la Figura 4.4.

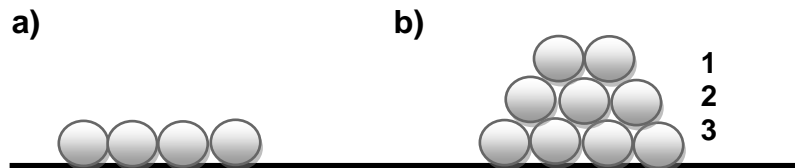


Figura 4.4: Adsorción de gases en: a) monocapa b) múltiples capas

En el equilibrio la rapidez de condensación sobre la superficie es igual a la rapidez de evaporación de la primera capa adsorbida. Estas velocidades se muestran en la ecuación (1), el lado derecho corresponde a la velocidad de evaporación, mientras que el lado izquierdo se corresponde a la velocidad de condensación.

$$a_1 p s_0 = b_1 s_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \dots\dots\dots(1)$$

Donde:

a_1, b_1 = Coeficientes estequiométricos (constantes)

p = Presión

s_i = Área superficial de capa adsorbida.

E_1 = Calor de adsorción de la primera capa o calor de licuefacción

R = Constante de los gases

T = Temperatura

La ecuación (1) es igual a la ecuación de Lagmuir para la formación de la monocapa y muestra que a_1, b_1 y E_1 son independientes del número de moléculas adsorbidas en la monocapa.

Por el principio de reversibilidad microscópica, el equilibrio de la rapidez de condensación de la primera capa es igual al equilibrio de la rapidez de evaporación de la segunda capa, hasta i capas. Lo cual está expresado en las ecuaciones **(2)**, **(3)** y **(4)**.

$$a_2 p s_1 = b_2 s_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \dots\dots\dots \mathbf{(2)}$$

$$a_3 p s_2 = b_3 s_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \dots\dots\dots \mathbf{(3)}$$

Hasta i capas

$$a_i p s_{i-1} = b_i s_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \dots\dots\dots \mathbf{(4)}$$

El área total del catalizador es la suma de todas las áreas cubiertas por las capas del gas. Que se puede expresar según la ecuación **(5)**.

$$S = \sum_{i=0}^{i=\infty} s_i \dots\dots\dots \mathbf{(5)}$$

Donde:

S = área superficial total

Mientras que el volumen adsorbido se puede expresar con la siguiente ecuación **(6)**:

$$V = \frac{V_m}{S} \sum_{i=0}^{i=\infty} i s_i \dots\dots\dots \mathbf{(6)}$$

Donde:

V_m = es el volumen que corresponde a la monocapa cubriendo el área superficial total S .

Dividiendo la ecuación (6) entre la ecuación (5):

$$\frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{i=\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{i=\infty} s_i} \dots\dots\dots(7)$$

La suma indicada en la ecuación (7) se puede llevar a cabo si se considera que los calores de adsorción de todas las capas involucradas son iguales al calor del licuefacción del adsorbato (ecuación (8)).

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L \dots\dots\dots(8)$$

Donde:

E_L =Calor de licuefacción

La ecuación (8) indica que las propiedades de los procesos de evaporación-condensación de la segunda capa adsorbida en adelante son las mismas que las del estado líquido.

Además, si se considera como constante los siguientes términos (ecuación (9) y (10)):

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g = cte \dots\dots\dots(9)$$

$$\varepsilon_i = \frac{E_i}{RT} \dots\dots\dots(10)$$

Se pueden expresar los términos del área superficial s_1, s_2, \dots, s_i en términos de s_0 :

$$s_1 = y s_0 = \frac{a_1}{b_1} p s_0 \exp \varepsilon_1 \dots\dots\dots(11)$$

$$s_2 = xs_1 = \frac{p}{g} s_1 \exp \varepsilon_L \quad \dots\dots\dots(12)$$

$$s_3 = xs_2 = x^2 s_1 \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$s_i = xs_{i-1} = x^{i-1} s_1 = yx^{i-1} s_0 = cx^i s_0 = s_0 \frac{a_1}{b_1} g [\exp(\varepsilon_1 - \varepsilon_L)] \frac{p_i}{g_i} \exp \varepsilon_i \quad \dots\dots\dots(14)$$

Donde:

$$y = \frac{a_1}{b_1} p s_0 \exp \varepsilon_1 \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$x = \frac{p}{g} \exp \varepsilon_L \quad \dots\dots\dots(16)$$

$$c = \frac{y}{x} = \frac{a_1 g}{b_1} \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(17)$$

Sustituyendo en la ecuación (7) se obtiene:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cs_0 \sum_{i=1}^{i=\infty} ix^i}{s_0(1 + c \sum_{i=1}^{i=\infty} x_i)} \quad \dots\dots\dots(18)$$

El valor para las sumas expresadas en la ecuación corresponde a:

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} x^i = \frac{x}{1-x} \quad \dots\dots\dots(19)$$

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} ix^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{i=\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2} \quad \dots\dots\dots(20)$$

Sustituyendo el valor de las sumas **(19)** y **(20)** en la ecuación **(18)** se obtiene la ecuación de BET:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \dots\dots\dots(21)$$

Cálculos para la preparación del soporte y catalizadores

Síntesis del soporte SBA-15

Para sintetizar el soporte SBA-15 se utilizaron 4 g de Pluronic 123, 30 ml de H₂O, agregando 120 ml de una solución 2M de HCl y 8.5 g de TEOS.

El cálculo para obtener los 120 ml de la solución 2M de HCl es la siguiente:

$$0.12L \left(\frac{2 \text{ mol}}{L} \right) \left(\frac{36.45 \text{ g de HCl}}{1 \text{ mol de HCl}} \right) \left(\frac{100 \text{ g de solución}}{37 \text{ g de solución de HCl}} \right) = 24 \text{ ml}$$

Se utilizaron 24 ml de solución de HCl y 96 ml de agua destilada para preparar la disolución.

Cálculos para la síntesis de los catalizadores Co(x)Mo(y)/SBA-15

Los cálculos se realizaron para determinar la cantidad necesaria los precursores tomando 1 g de soporte SBA-15. Como precursores se emplearon el heptamolibdato de amonio (HMA, (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O, Merck, 99%) y nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂•6H₂O, J.T. Baker, 99.1%).

El volumen de impregnación para 1 g de soporte SBA-15 es de 2.9 ml de H₂O, por lo que todos los cálculos realizados a continuación corresponden a ese volumen.

Catalizador Co1.5Mo6/SBA-15

1 g de catalizador debe de tener 0.06 g de MoO₃ y 0.015 g de CoO.

$$1 \text{ g de soporte} - 0.06 \text{ g de MoO}_3 + 0.015 \text{ g de CoO} = 0.925 \text{ g de soporte}$$

Cantidad de Co (NO)₃ necesario:

$$1 \text{ g de soporte} \left(\frac{0.015 \text{ g de CoO}}{0.925 \text{ g de soporte}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de CoO}}{74.92 \text{ g de CoO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de Co(NO)}_3}{1 \text{ mol de CoO}} \right) \left(\frac{291.03 \text{ g de Co(NO)}_3}{1 \text{ mol de Co(NO)}_3} \right)$$

$$\left(\frac{100 \text{ g de reactivo}}{99.1 \text{ g de Co(NO)}_3} \right) = 0.0636 \text{ g de Co(NO)}_3$$

Cantidad de HMA necesario:

$$1 \text{ g de soporte} \left(\frac{0.06 \text{ g de MoO}_3}{0.925 \text{ g de soporte}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{143.94 \text{ g de MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de HMA}}{7 \text{ mol de MoO}_3} \right) \left(\frac{1235.86 \text{ g de HMA}}{1 \text{ mol de HMA}} \right)$$

$$\left(\frac{100 \text{ de reactivo}}{99 \text{ g de HMA}} \right) = 0.0804 \text{ g de HMA}$$

Catalizador Co3Mo12/SBA-15

1 g de catalizador debe de tener 0.12 g de MoO₃ y 0.03 g de CoO.

$$1 \text{ g de soporte} - 0.12 \text{ g de MoO}_3 + 0.03 \text{ g de CoO} = 0.85 \text{ g de soporte}$$

Cantidad de Co (NO)₃ necesario:

$$1 \text{ g de soporte} \left(\frac{0.03 \text{ g de CoO}}{0.85 \text{ g de soporte}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de CoO}}{74.92 \text{ g de CoO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de Co(NO)}_3}{1 \text{ mol de CoO}} \right) \left(\frac{291.03 \text{ g de Co(NO)}_3}{1 \text{ mol de Co(NO)}_3} \right)$$

$$\left(\frac{100 \text{ g de reactivo}}{99.1 \text{ g de Co(NO)}_3} \right) = 0.1383 \text{ g de Co(NO)}_3$$

Cantidad de HMA necesario:

$$1 \text{ g de soporte} \left(\frac{0.12 \text{ g de MoO}_3}{0.85 \text{ g de soporte}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{143.94 \text{ g de MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de HMA}}{7 \text{ mol de MoO}_3} \right) \left(\frac{1235.86 \text{ g de HMA}}{1 \text{ mol de HMA}} \right)$$

$$\left(\frac{100 \text{ de reactivo}}{99 \text{ g de HMA}} \right) = 0.1749 \text{ g de HMA}$$

Catalizador Co4.5Mo18/SBA-15

1 g de catalizador debe de tener 0.18 g de MoO₃ y 0.045 g de CoO.

$$1 \text{ g de soporte} - 0.18 \text{ g de MoO}_3 + 0.045 \text{ g de CoO} = 0.85 \text{ g de soporte}$$

Cantidad de Co (NO)₃ necesario:

$$1 \text{ g de soporte} \left(\frac{0.045 \text{ g de CoO}}{0.775 \text{ g de soporte}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de CoO}}{74.92 \text{ g de CoO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de Co(NO)}_3}{1 \text{ mol de CoO}} \right) \left(\frac{291.03 \text{ g de Co(NO)}_3}{1 \text{ mol de Co(NO)}_3} \right)$$

$$\left(\frac{100 \text{ g de reactivo}}{99.1 \text{ g de Co(NO)}_3} \right) = 0.2276 \text{ g de Co(NO)}_3$$

Cantidad de HMA necesario:

$$1 \text{ g de soporte} \left(\frac{0.18 \text{ g de MoO}_3}{0.775 \text{ g de soporte}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{143.94 \text{ g de MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de HMA}}{7 \text{ mol de MoO}_3} \right) \left(\frac{1235.86 \text{ g de HMA}}{1 \text{ mol de HMA}} \right)$$

$$\left(\frac{100 \text{ de reactivo}}{99 \text{ g de HMA}} \right) = 0.2877 \text{ g de HMA}$$

Cálculos para la síntesis de los catalizadores Co(x)Mo(y)L/SBA-15

Catalizadores con ácido cítrico (AC)

Para el cálculo de estos catalizadores se utilizó una relación molar Co : Ac = 1 : 2.
Como precursor se usó ácido cítrico (AC, C₆H₈O₇•H₂O, Merck, 99.5%)

Catalizador Co1.5Mo6AC/SBA-15

Del cálculo del catalizador Co1.5Mo6/SBA-15:

$$0.0636 \text{ g de Co(NO)}_3 \text{ para } 2.9 \text{ ml de H}_2\text{O}$$

$$0.0804 \text{ g de HMA para } 2.9 \text{ ml de H}_2\text{O}$$

Para preparar una solución de 25 ml

$$25 \text{ ml de H}_2\text{O} \left(\frac{0.0636 \text{ g de Co(NO)}_3}{2.9 \text{ ml de H}_2\text{O}} \right) = 0.5479 \text{ g de Co(NO)}_3$$

$$25 \text{ ml de H}_2\text{O} \left(\frac{0.0804 \text{ g de HMA}}{2.9 \text{ ml de H}_2\text{O}} \right) = 0.6931 \text{ g de HMA}$$

Calculando la relación de AC que se necesita con un exceso de 10%

$$0.5479 \text{ g de Co(NO)}_3 \left(\frac{1 \text{ mol de Co(NO)}_3}{291.03 \text{ g de Co(NO)}_3} \right) \left(\frac{2.1 \text{ mol de AC}}{1 \text{ mol de Co(NO)}_3} \right) \left(\frac{210.14 \text{ g de AC}}{1 \text{ mol de AC}} \right)$$

$$\left(\frac{100 \text{ g de reactivo}}{99.5 \text{ g de AC}} \right) = 0.8350 \text{ g de AC}$$

Cálculo del catalizador Co3Mo12AC/SBA-15

Del cálculo del catalizador Co3Mo12/SBA-15:

$$0.1383 \text{ g de Co(NO)}_3 \text{ para } 2.9 \text{ ml de H}_2\text{O}$$

$$0.1749 \text{ g de HMA para } 2.9 \text{ ml de H}_2\text{O}$$

Para preparar una solución de 25 ml

$$25 \text{ ml de } H_2O \left(\frac{0.1383 \text{ g de } Co(NO)_3}{2.9 \text{ ml de } H_2O} \right) = 1.1922 \text{ g de } Co(NO)_3$$

$$25 \text{ ml de } H_2O \left(\frac{0.1749 \text{ g de HMA}}{2.9 \text{ ml de } H_2O} \right) = 1.4078 \text{ g de HMA}$$

Calculando la relación de AC que se necesita con un exceso de 10%

$$1.1922 \text{ g de } Co(NO)_3 \left(\frac{1 \text{ mol de } Co(NO)_3}{291.03 \text{ g de } Co(NO)_3} \right) \left(\frac{2.1 \text{ mol de AC}}{1 \text{ mol de } Co(NO)_3} \right) \left(\frac{210.14 \text{ g de AC}}{1 \text{ mol de AC}} \right) \left(\frac{100 \text{ g de reactivo}}{99.5 \text{ g de AC}} \right) = 1.8168 \text{ g de AC}$$

Cálculo del catalizador Co4.5Mo18AC/SBA-15

Del cálculo del catalizador Co4.5Mo18/SBA-15:

$$0.2276 \text{ g de } Co(NO)_3 \text{ para } 2.9 \text{ ml de } H_2O$$

$$0.2877 \text{ g de HMA para } 2.9 \text{ ml de } H_2O$$

Para preparar una solución de 25 ml

$$25 \text{ ml de } H_2O \left(\frac{0.2276 \text{ g de } Co(NO)_3}{2.9 \text{ ml de } H_2O} \right) = 1.9620 \text{ g de } Co(NO)_3$$

$$25 \text{ ml de } H_2O \left(\frac{0.2877 \text{ g de HMA}}{2.9 \text{ ml de } H_2O} \right) = 2.4802 \text{ g de HMA}$$

Calculando la relación de AC que se necesita con un exceso de 10%

$$1.9620 \text{ g de } Co(NO)_3 \left(\frac{1 \text{ mol de } Co(NO)_3}{291.03 \text{ g de } Co(NO)_3} \right) \left(\frac{2.1 \text{ mol de AC}}{1 \text{ mol de } Co(NO)_3} \right) \left(\frac{210.14 \text{ g de AC}}{1 \text{ mol de AC}} \right) \left(\frac{100 \text{ g de reactivo}}{99.5 \text{ g de AC}} \right) = 2.9899 \text{ g de AC}$$

Catalizadores con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)

Para el cálculo de estos catalizadores se utilizó una relación molar Co : EDTA = 1 : 1. Como precursor se utilizó ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, C₁₀H₁₆N₂O₈, Aldrich, 99.995%).

Cálculo del catalizador Co1.5Mo6EDTA/SBA-15

Del cálculo del catalizador Co1.5Mo6/SBA-15:

$$0.0636 \text{ g de } Co(NO)_3 \text{ para } 2.9 \text{ ml de } H_2O$$

$$0.0804 \text{ g de HMA para } 2.9 \text{ ml de } H_2O$$

Para preparar una solución de 25 ml

$$25 \text{ ml de } H_2O \left(\frac{0.0636 \text{ g de } Co(NO)_3}{2.9 \text{ ml de } H_2O} \right) = 0.5479 \text{ g de } Co(NO)_3$$

$$25 \text{ ml de } H_2O \left(\frac{0.0804 \text{ g de HMA}}{2.9 \text{ ml de } H_2O} \right) = 0.6931 \text{ g de HMA}$$

Calculando la relación de AC que se necesita con un exceso de 10%

$$0.5479 \text{ g de } Co(NO)_3 \left(\frac{1 \text{ mol de } Co(NO)_3}{291.03 \text{ g de } Co(NO)_3} \right) \left(\frac{1.1 \text{ mol de EDTA}}{1 \text{ mol de } Co(NO)_3} \right) \left(\frac{292.24 \text{ g de EDTA}}{1 \text{ mol de EDTA}} \right) \left(\frac{100 \text{ g de reactivo}}{99.9 \text{ g de AC}} \right) = 0.6058 \text{ g de EDTA}$$

Cálculo del catalizador Co3Mo12EDTA/SBA-15

Del cálculo del catalizador Co3Mo12/SBA-15:

$$0.1383 \text{ g de } Co(NO)_3 \text{ para } 2.9 \text{ ml de } H_2O$$

$$0.1749 \text{ g de HMA para } 2.9 \text{ ml de } H_2O$$

Para preparar una solución de 25 ml

$$25 \text{ ml de } H_2O \left(\frac{0.1383 \text{ g de } Co(NO)_3}{2.9 \text{ ml de } H_2O} \right) = 1.1922 \text{ g de } Co(NO)_3$$

$$25 \text{ ml de } H_2O \left(\frac{0.1749 \text{ g de HMA}}{2.9 \text{ ml de } H_2O} \right) = 1.4078 \text{ g de HMA}$$

Calculando la relación de AC que se necesita con un exceso de 10%

$$1.1922 \text{ g de } Co(NO)_3 \left(\frac{1 \text{ mol de } Co(NO)_3}{291.03 \text{ g de } Co(NO)_3} \right) \left(\frac{1.1 \text{ mol de EDTA}}{1 \text{ mol de } Co(NO)_3} \right) \left(\frac{292.24 \text{ g de EDTA}}{1 \text{ mol de EDTA}} \right) \\ \left(\frac{100 \text{ g de reactivo}}{99.9 \text{ g de AC}} \right) = 1.31819 \text{ g de EDTA}$$

Cálculo del catalizador Co4.5Mo18EDTA/SBA-15

Del cálculo del catalizador Co4.5Mo18/SBA-15:

$$0.2276 \text{ g de } Co(NO)_3 \text{ para } 2.9 \text{ ml de } H_2O$$

$$0.2877 \text{ g de HMA para } 2.9 \text{ ml de } H_2O$$

Para preparar una solución de 25 ml

$$25 \text{ ml de } H_2O \left(\frac{0.2276 \text{ g de } Co(NO)_3}{2.9 \text{ ml de } H_2O} \right) = 1.9620 \text{ g de } Co(NO)_3$$

$$25 \text{ ml de } H_2O \left(\frac{0.2877 \text{ g de HMA}}{2.9 \text{ ml de } H_2O} \right) = 2.4802 \text{ g de HMA}$$

Calculando la relación de AC que se necesita con un exceso de 10%

$$1.9620 \text{ g de } Co(NO)_3 \left(\frac{1 \text{ mol de } Co(NO)_3}{291.03 \text{ g de } Co(NO)_3} \right) \left(\frac{1.1 \text{ mol de EDTA}}{1 \text{ mol de } Co(NO)_3} \right) \left(\frac{210.14 \text{ g de EDTA}}{1 \text{ mol de EDTA}} \right) \\ \left(\frac{100 \text{ g de reactivo}}{99.9 \text{ g de EDTA}} \right) = 2.1693 \text{ g de EDTA}$$

Cálculo de la Energía de borde (Ev)

La energía de borde se calcula de acuerdo al artículo de Weber y col. [69].

Con el espectro UV-vis. de los catalizadores se elaboró una gráfica de $E(ev)$ en función de $(F(R)h\nu)^2$.

Donde:

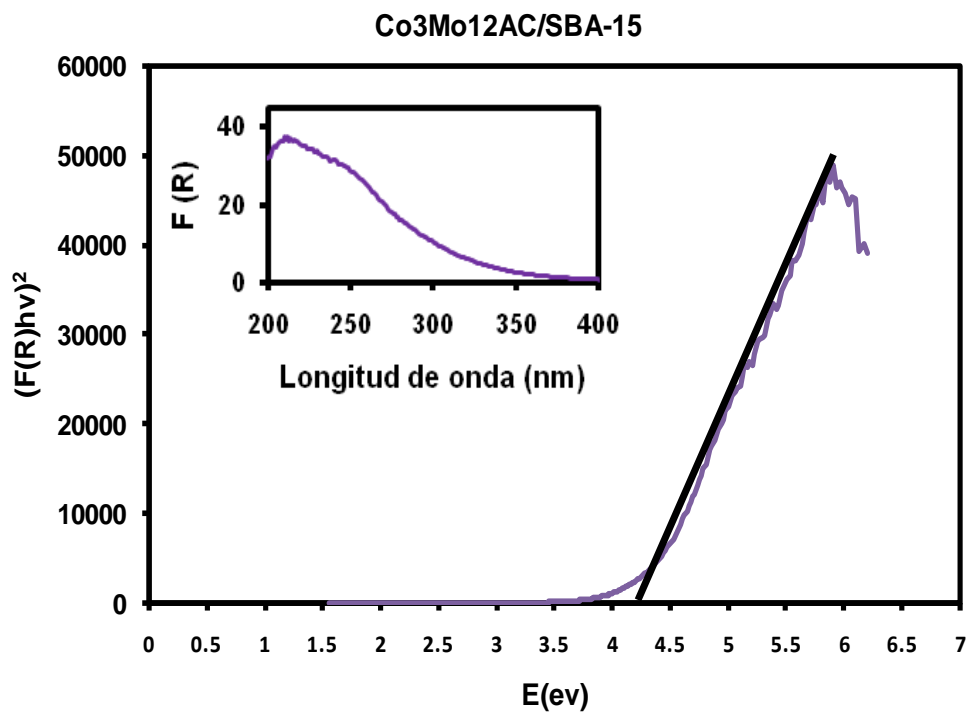
h = Constante de Planck $4.13566743 \times 10^{-15}$ (ev)

$$\nu = \frac{v}{\lambda}$$

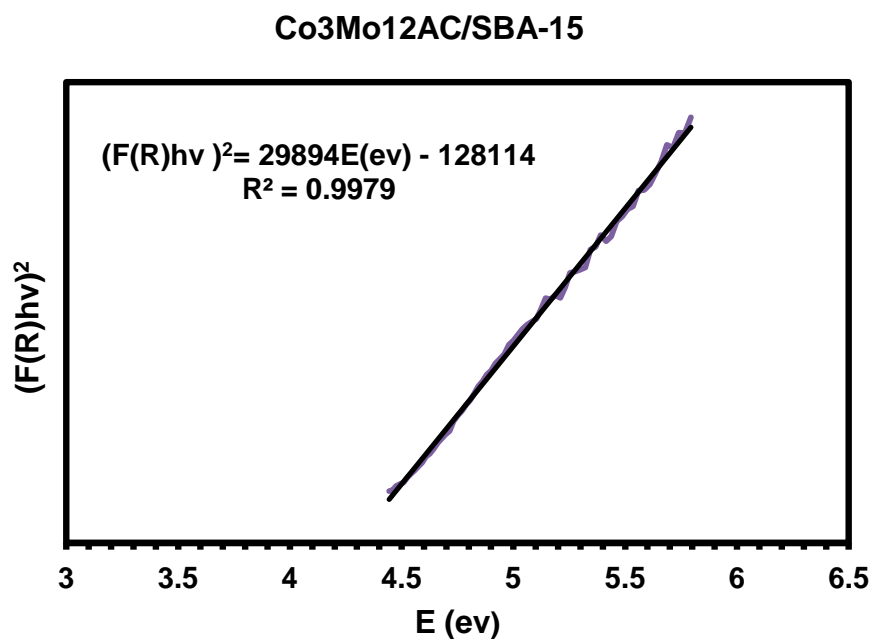
λ = Longitud de onda (nm)

v = Velocidad de la luz 299792000 (m/s)

Como ejemplo se muestra la gráfica del catalizador Co3Mo12AC/SBA-15.



De esta gráfica se tomó la parte que corresponde a una línea recta, y se realizó una regresión lineal para obtener la ecuación de la recta. Con esta ecuación se despejó el valor de la energía de borde cuando $(F(R)hv)^2$ cuando tiene un valor igual a cero obteniéndose el valor de la energía de borde (Ev).



$$E_g = \frac{128114}{29894} = 4.3 \text{ eV}$$

El mismo procedimiento se siguió para todos los catalizadores preparados.

Estructuras cristalinas del CoMoO_4

A la fecha se conocen 4 compuestos que presentan la estequiometría CoMoO_4 :

- La fase α - CoMoO_4 : Se sintetiza a **temperatura ambiente**, es de color verde claro y el molibdeno y cobalto presentes se encuentran en coordinación octaédrica.
- La fase β - CoMoO_4 : Se sintetiza a **alta temperatura (arriba de 250 °C)**, es de color violeta pálido y el molibdeno se encuentra en coordinación tetraédrica, mientras que el cobalto se encuentra en coordinación octaédrica.
- La fase hp- CoMoO_4 : Se sintetiza a **alta presión**, es de color negro y el molibdeno y cobalto presentes se encuentran en coordinación octaédrica.
- La fase CoMoO_4 hidratada: Recientemente sintetizada presenta la fórmula $\text{CoMoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o $\text{CoMoO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, se sintetiza a **temperatura ambiente** y presenta el mismo arreglo cristalino que la fase β - CoMoO_4 .

La tabla presenta algunos datos sobre estos cristales.

Propiedad	α - CoMoO_4	β - CoMoO_4	hp- CoMoO_4	CoMoO_4 hidratada
Red de Bravais	monoclínica	monoclínica	monoclínica	triclínica
Grupo espacial	C2/m	C2/m	P2/c	P 1
a (Å)	9.67	10.21	4.6598	6.844
b (Å)	8.85	9.268	5.6862	6.933
c (Å)	7.76	7.022	4.9159	9.339
α (°)	90	90	90	76.617
β (°)	113.49	106.9	90.521	84.188
γ (°)	90	90	90	74.510

Los catalizadores preparados fueron calcinados a una temperatura de 500 °C, por ello única fase que se puede formar de CoMoO_4 es la fase beta. Esto es consistente con lo ya reportado por otros autores en catalizadores soportados en SBA-15.

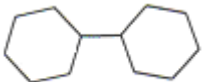
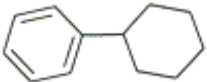
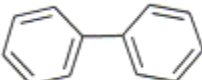
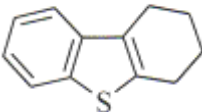
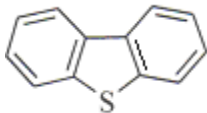
La tarjeta Joint Committee of Power Diffraction Standards para el β -CoMoO₄ es la siguiente:

21-0868		Wavelength= 1.54184									
CoMoO ₄		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Cobalt Molybdenum Oxide											
		13.214	<5	0	0	1	46.348	5	$\bar{4}$	0	3
		19.086	15	$\bar{2}$	0	1	47.061	5	2	4	1
		23.348	25	0	2	1	47.425	5	4	2	1
		25.523	15	2	0	1	47.636	5	0	4	2
		26.526	100	0	0	2	48.832	<5	$\bar{1}$	3	3
Rad.: FeK α	λ : 1.9373	27.272	10	$\bar{1}$	1	2	52.115	5	$\bar{2}$	0	4
Filter: Mn	Beta	27.530	5	$\bar{2}$	0	2	53.459	5	$\bar{4}$	4	1
d-sp:		28.425	15	$\bar{3}$	1	1	53.798	5	$\bar{5}$	3	1
Cut off:	Int.:	29.087	<5	3	1	0	54.595	10	$\bar{4}$	4	0
I/Icor.:		32.116	10	$\bar{1}$	3	1	55.672	5	$\bar{5}$	3	2
Ref: Cortine, Cord, Pannetier et al., Bull. Soc. Chim. Fr., 4816 (1968)		32.980	5	0	2	2	58.490	5	0	2	4
		33.733	10	$\bar{2}$	2	2	60.036	5	$\bar{3}$	5	2
Sys.: Monoclinic	S.G.: C2/m (12)	36.790	5	4	0	0	60.469	5	$\bar{4}$	2	4
a: 10.21	b: 9.268	38.903	10	0	4	0	61.626	5	0	6	1
c: 7.022	A: 1.1016	40.261	5	0	0	3	61.992	5	$\bar{4}$	4	3
α :	β : 106.9	41.659	5	2	2	2	63.213	5	2	6	0
γ :	Z: [8]	42.585	5	$\bar{1}$	3	2	64.586	5	2	4	3
mp:		43.488	5	$\bar{4}$	2	2					
Ref: Ibid.		43.664	<5	$\bar{2}$	4	1					
		43.887	5	$\bar{2}$	2	3					
Dx: 4.573	Dm: 4.570	45.178	5	$\bar{1}$	1	3					
SS/FOM: F ₃₀ = 10(0.038 , 77)		45.489	5	$\bar{5}$	1	1					
PSC: mC48. Mwt: 218.87. Volume[CD]: 635.77.											



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

PRODUCTOS Y REACTIVOS DE LA REACCION DE DBT

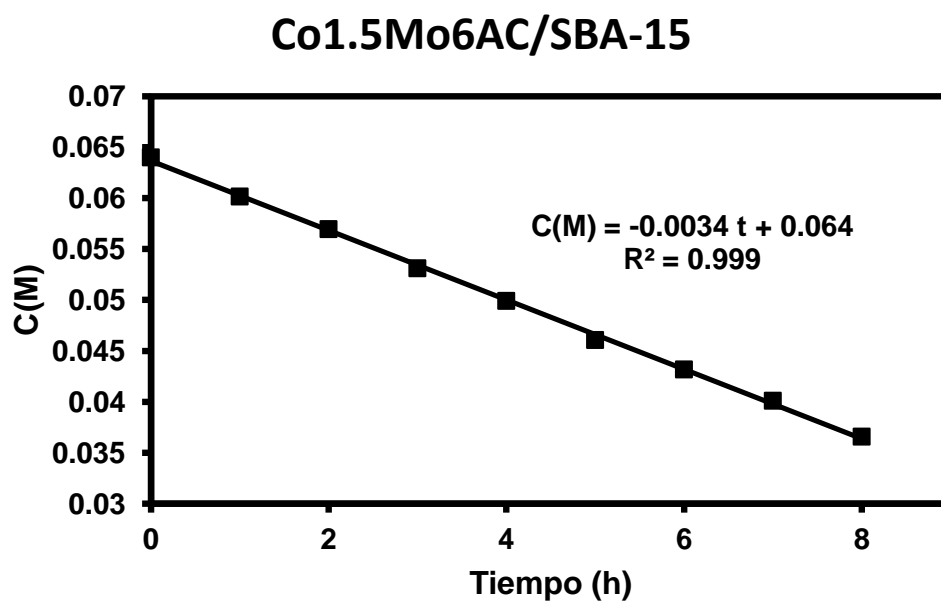
ESTRUCTURA	NOMBRE DEL COMPUESTO	NOMBRE ABREVIADO
Productos		
	Diciclohexilo	DCH
	Ciclohexilbenceno	CHB
	Bifenilo	BF
	Tetrahidrodibenzotiofeno	THDBT
Reactivos		
	Dibenzotiofeno	DBT

Cálculo de la constante de velocidad

La constante de velocidad k se calculó por medio del método integral. Todas las reacciones se ajustaron mejor a un pseudo orden cero. La ecuación que se utilizó fue la siguiente:

$$C_t = -k_0 t + C_0$$

Como ejemplo se muestra la gráfica del catalizador Co1.5Mo6AC/SBA-15



De la ecuación de la recta se observa que la $k_0 = 0.0034$, el mismo procedimiento se empleó para los demás catalizadores.



INTERNATIONAL
MATERIALS
RESEARCH
CONGRESS
IMRC XX



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.



MATERIALS
RESEARCH
SOCIETY

Advancing materials. Improving the quality of life.

THE ORGANIZING COMMITTEE
CONGRATULATES

Laura Peña Hernández, Diego Valencia Mendoza, Tatiana Klimova

3rd Placed Winner -Student Poster Competition on Monday August 2011 with the contribution "Effect of EDTA and citric acid on behavior of CoMo/SBA-15 catalysts in hydrodesulfurization of DBT"

Cancún, México, August 2011.

Sergio Mejia Rosales
President Chairman

20th ANNIVERSARY

