



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio de los procesos de sulfuración y
reducción de catalizadores de Hidrodesulfuración
 $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Josué García Nocetti



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN

VOCAL: Profesor: RODOLFO RUIZ TREJO

SECRETARIO Profesor: AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

1er. SUPLENTE: Profesor: ALBERTO ROSAS ABURTO

2do. SUPLENTE: Profesor: RODRIGO ARTURO ORTEGA DOMINGUEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNICAT. LABORATORIO 225. CONJUNTO "E", DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA. FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALON

SUSTENTANTE:

JOSUÉ GARCÍA NOCETTI

Agradecimientos

Este trabajo se lo dedico a todas las personas con las que he tenido la fortuna de compartir un pedazo de mi vida y me han dejado una enseñanza ó experiencia que me ha sido útil para desarrollar este trabajo y formar mi carácter. Lamentablemente (o afortunadamente) no podré mencionar a todos, así que a continuación agradeceré a quienes tuvieron una contribución directa en el desarrollo de este trabajo:

Al Dr. Luis Cedeño Caero por el humor que contagia a todo el laboratorio y por instalar el equipo de experimentos a temperatura programada, además de asistirme en su uso.

Se agradece el apoyo financiero para realizar este trabajo a la DGAPA-UNAM (PAPIIT IN-113015).

Abreviaturas y símbolos

át. Mo	Átomos de molibdeno
CUS	Sitios coordinadamente insaturados
g	Gramos
g_{cat}	Gramos de catalizador
$\gamma - Al_2O_3$	Gamma - alúmina
h	hora
H_2	Hidrógeno
H_2S	Sulfuro de hidrógeno
HDS	Hidrodesulfuración
HMA	Heptamolibdato de amonio
k	Constante de rapidez de reacción
K	Grados Kelvin
λ	Longitud de onda
L	Litro
mg	Miligramos
min	Minutos
Mo	Molibdeno
MoO_3	Trióxido de molibdeno
MoS_2	Sulfuro de molibdeno
nm	Nanómetro
S	Azufre
s	Segundos
SO_x	Óxidos de azufre
t	Tiempo
T	Temperatura
TPS	Sulfuración a temperatura programada
TPRS	Reacción a temperatura programada
nH_2	Número de moles de hidrógeno
nH_2S	Número de moles de sulfuro de hidrógeno
ΔH_{red}	Cambio en la entalpía de reducción

Contenido

1. Introducción	10
1.1 Hidrotratamiento.....	11
1.2 Catalizadores de Hidrodesulfuración.....	13
1.2.1 Soporte	13
1.2.2 Fase activa	13
1.2.3 Promotor	14
1.2.4 Agentes quelantes	16
1.2.5 Ácido cítrico (AC).....	16
1.3 Caracterización a temperatura programada de catalizadores de hidrodesulfuración.....	16
1.3.1 Sulfuración a temperatura programada (TPS).	18
1.3.2 Reacción a temperatura programada (TPRS)	19
1.3.3 Interpretación de termogramas TPRS de catalizadores a base de sulfuro de molibdeno	20
2. Hipótesis	22
2.1 Objetivo general.....	22
2.2 Objetivos particulares.....	23
3. Procedimiento experimental	23
3.1 Preparación del soporte	23
3.2 Determinación del volumen de impregnación	24
3.3 Preparación de catalizadores.....	24
3.3.1 Catalizadores Mo-C450 & CoMo-C450.....	26
3.3.2 Catalizadores MoAC(X) & CoMoAC(X), donde X=0, 1, 2.....	27
3.4 Experimento TPS	28
3.5 Procedimiento entre TPS y TPRS.....	30
3.6 Experimento TPRS	33
4. Resultados y Discusión.....	33
4.1 Búsqueda de las condiciones óptimas de un experimento TPRS de catalizadores HDS.	33
4.1.1 Estudio de la adsorción de H ₂ S en alúmina.....	34

4.1.2 Estudio de la región de baja temperatura de termogramas TPRS de catalizadores HDS.	38
4.1.3 Influencia del cambio en la masa en la forma de los termogramas.	42
4.1.4 Cálculo del ΔH_{red} de catalizadores HDS promovidos.	46
4.2 Influencia en el nivel de sulfuración de la adición de ácido cítrico y el cambio en la velocidad de calentamiento en catalizadores no promovidos de sulfuro de molibdeno.	49
4.2.2 Análisis de la región de baja temperatura (región I) de catalizadores no promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.....	50
4.2.2 Análisis de la región de temperatura intermedia (región II) de catalizadores no promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.....	58
4.2.3 Análisis de la región de alta temperatura (región III) de catalizadores no promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.....	62
4.2.4 Cálculo del ΔH_{red} de catalizadores no promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a 3 y 10 K/min.	63
4.2.5 Análisis del nivel de sulfuración de catalizadores no promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.....	66
4.3 Influencia en el nivel de sulfuración de la adición de ácido cítrico y el cambio en la velocidad de calentamiento en catalizadores promovidos de sulfuro de molibdeno.	67
4.3.1 Análisis de la región de baja temperatura (región I) de catalizadores promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.....	68
4.3.2 Análisis de la región de temperatura intermedia (región II) de catalizadores promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.....	73
4.3.3 Análisis de la región de alta temperatura (región III) de catalizadores promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.....	78
4.3.4 Cálculo del ΔH_{red} de los catalizadores promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.....	79
4.3.5 Análisis del nivel de sulfuración de catalizadores promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.	81

4.4 Análisis de los termogramas de sulfuración a temperatura programada (TPS)	83
4.4.1 termogramas TPS de catalizadores no promovidos.	84
4.4.2 Termogramas TPS de catalizadores promovidos.	85
Conclusiones	88
5. Fuentes de consulta	90
6. Anexos	94
6.1 Cálculos de la preparación de catalizadores	94
6.1.2 Preparación de catalizadores	94
6.2 Determinación del máximo de absorbancia de H ₂ S	97
6.3 Cálculo ΔH_{red}	98
6.4 Cálculo masa de experimentos en los que se cambio contenido de AC.	100
6.5 Cambio de reactor	102
6.6. Curva de calibración	103
6.6.1 Preparación de la muestra	103
6.6.2 Memoria de cálculo	103
6.6.3 Resultados	105
6.6.4 Discusión de resultados	106
6.7 Cálculo η_{H_2S} para TPS	107
7.8 Experimento TPRS de un catalizador de RuS ₂	109

Índice de Figuras

Figura 1. Reactividad de compuestos aromáticos de azufre en función del tamaño de la molécula [10].	12
Figura 3. Estructuras en las que está el Co en un catalizador sulfurado CoMo/Al ₂ O ₃ [3].	15
Figura 2. Estructura de MoS ₂ [21]	14
Figura 4. Diagrama de sistema de caracterización a temperatura programada	18
Figura 5. Termograma TPR-S - UV de CoMo/Al ₂ O ₃ . Se indican 3 regiones de temperatura: I < 4500 K, II 500 – 1100 K, III 1100 – 1310 K [18].	20
Figura 6. Espejo de agua	24
Figura 7 Diagrama equipo TPS/TPRS.	29
Figura 8 Diagrama de equipo TPS/TPR-S durante experimento TPR-S	32

Figura 9 Termogramas de reducción de alúmina sulfurada.	36
Figura 10 Termogramas TPRS de catalizador CoMo-C450-R10.	39
Figura 11 Termogramas TPR-S de CoMo-C450-R10 cambiando la masa de muestra	43
Figura 12 Termogramas TPRS entre 500-1200K cambiando la masa de catalizador.	45
Figura 13 Termograma de la reducción de catalizador CoMo-C450-R10 en coordenadas $1/T-\ln[H_2S]$	47
Figura 14. Termogramas TPRS de los catalizadores $Mo/Al_2O_3 - R3$ entre 250-550 K.....	50
Figura 15 Termogramas TPRS de $Mo/Al_2O_3 - R10$ entre 250-550 K.....	53
Figura 16 Termogramas TPRS – UV & DCT en coordenadas $1/T$ vs $\ln[señal]$	55
Figura 17 Termogramas TPRS de $Mo/Al_2O_3-R3 - R3$ entre 200-1400 K.....	59
Figura 18 Termogramas TPRS de $Mo/Al_2O_3 - R10$ entre 200-1400 K.....	60
Figura 19 Termogramas TPRS – UV en coordenadas $1/T$ vs $\ln[absorbancia]$	64
Figura 20 Termogramas TPRS de $CoMo/Al_2O_3-R3$ desde T_0 hasta 550 K	68
Figura 21 Termogramas TPRS de $CoMo/Al_2O_3-R10$ desde T_0 hasta 550 K	70
Figura 22 Termogramas TPRS – UV & DCT en coordenadas $1/T$ vs $\ln[señal]$	71
Figura 23. Termogramas TPRS de $CoMo/Al_2O_3-R3$ entre 200-1400 K.....	74
Figura 24. Termogramas TPRS de $CoMo/Al_2O_3-R10 - R10$ entre 200-1400 K	76
Figura 25 Termogramas TPRS – UV en coordenadas $1/T$ vs $\ln[absorbancia]$	80
Figura 26 Perfiles TPS de catalizadores Mo/Al_2O_3-R3 y Mo/Al_2O_3-R10	84
Figura 27. Perfiles TPS de catalizadores $CoMo/Al_2O_3-R3$ y $CoMo/Al_2O_3-R10$	86
Figura A. Espectro de absorbancia de H_2S/H_2 (H_2S 15%v/v).....	98
Figura B. Cambio de reactor	102
Figura C Curva TPR de V_2O_5 , 25mg	104
Figura D. Curva de calibración de V_2O_5 , utilizando datos en tabla C	105
Figura E. Ajuste polinomial para los datos de experimentos V_2O_5 , incluyendo 45, 70 mg.	106

Índice de Tablas

Tabla 1. Catalizadores preparados	25
Tabla 2 Cambios en el procedimiento entre TPS y TPRS (Al_2O_3).....	35
Tabla 3. H_2S desorbido de Al_2O_3	37
Tabla 4. Cambios en el procedimiento entre TPS y TPRS (CoMo-C450-R10).....	39
Tabla 5. Cálculo nH_2 y nH_2S del primer pico cambiando procedimiento entre TPS y TPRS	40

Tabla 6 Cálculo n_{H_2} y n_{H_2S} del primer pico (cambio de masa).....	44
Tabla 7. ΔH°_{red} de CoMo-C450-R10 cambiando la masa.....	48
Tabla 8. Cálculo n_{H_2} y n_{H_2S} para catalizadores Mo/ Al_2O_3 - R3 & R10 (región I).....	56
Tabla 9. Cálculo n_{H_2} y n_{H_2S} para catalizadores Mo/ Al_2O_3 - R3 & R10 (región II).....	61
Tabla 10. Cálculo n_{H_2} y n_{H_2S} para catalizadores Mo/ Al_2O_3 - R3 & R10 (región III).....	63
Tabla 11. Cálculo del ΔH°_{red} de Mo/ Al_2O_3 – R3 & R10.....	65
Tabla 12. Análisis del nivel de sulfuración de los catalizadores Mo/ Al_2O_3 - R3 & R10.....	66
Tabla 13. Cálculo n_{H_2} y n_{H_2S} para catalizadores CoMo/ Al_2O_3 - R3 & R10 (región I).....	72
Tabla 14. Cálculo n_{H_2} y n_{H_2S} para catalizadores CoMo/ Al_2O_3 - R3 & R10 (región II).....	77
Tabla 15. Cálculo n_{H_2} y n_{H_2S} para catalizadores CoMo/ Al_2O_3 - R3 & R10 (región III).....	79
Tabla 16. Cálculo del ΔH°_{red} de CoMoAC(X) – R3 & R10.....	81
Tabla 17. Análisis del nivel de sulfuración de los catalizadores CoMo/ Al_2O_3 - R3 & R10.....	82
Tabla 18. Cálculo n_{H_2S} de Mo/ Al_2O_3 – R3 & R10 en los.....	85
Tabla 19. Cálculo n_{H_2S} de CoMo/ Al_2O_3 -R3 y CoMo/ Al_2O_3 -R10.....	87
Tabla A. mg de metal en 100 mg de catalizador.....	101
Tabla B. masa de catalizador por experimento.....	101
Tabla C. Cálculo n_{H_2} utilizados en la reducción de V_2O_5	105
Tabla D. Datos sulfuro de hidrógeno.....	108
Tabla E. Cálculo n_{H_2} y n_{H_2S} de catalizador RuS_2	109

1. Introducción

Hoy en día alrededor del 80% de la demanda mundial de combustibles de transporte (automóviles, trenes, aviones, etc...) se satisface a partir de derivados de combustibles fósiles, petróleo [1]. En éste, hay moléculas que tienen átomos de azufre (S) que al ser quemadas producen óxido de azufre (SO_x), que es un gas contaminante, el cual tiene repercusiones negativas en la salud de las personas y el medio ambiente [2].

Dado que la protección al medio ambiente tiene cada vez mayor relevancia en los procesos industriales, es necesario remover los átomos de S de las corrientes de petróleo. Para hacerlo se utiliza un proceso catalítico llamado hidrotratamiento en donde la reacción que se lleva a cabo es la de hidrodesulfuración (HDS).

La hidrodesulfuración consiste en poner en contacto una corriente de hidrocarburos con hidrógeno a alta presión. Un catalizador de hidrodesulfuración es el sulfuro de un metal de transición promovido que se deposita en un soporte de gran área específica y resistencia mecánica. Típicamente se trata de sistemas de sulfuro de molibdeno (Mo) promovido con níquel (Ni) ó cobalto (Co), depositados en extrudidos de alúmina. Estos catalizadores han sido utilizados extensivamente por décadas. Sin embargo, las restricciones ambientales en evolución crearon la necesidad de mejorarlos [3,4].

Existen diferentes estrategias para mejorar el desempeño de los catalizadores, entre éstas se pueden mencionar: obtener una buena sulfuración de la fase de Mo e incrementar el nivel de promoción de la misma. Algunos de estos objetivos se pueden cumplir al utilizar agentes quelantes durante la preparación de catalizadores Co(Ni)Mo [34]. También investigaciones recientes han comprobado que el nivel de sulfuración de catalizadores de HDS es mayor conforme la velocidad de calentamiento durante la activación del catalizador es menor [5]. Al combinar estas dos estrategias es posible que se obtenga un mejor catalizador.

En el estudio de catalizadores de hidrodesulfuración una de las herramientas más socorridas son los métodos de temperatura programada. Estos experimentos

consisten en monitorear una reacción química mientras la temperatura del sistema se incrementa linealmente con el tiempo [6].

El objetivo de este trabajo es caracterizar por métodos a temperatura programada, una serie de catalizadores a base de sulfuro de molibdeno, promovidos con cobalto y sin promover, utilizando ácido cítrico como agente quelante. Estos se sulfuraron con dos velocidades de calentamiento 3 y 10 K/min.

1.1 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento o hidroprocesamiento hace referencia a varios procesos de hidrogenación catalítica, cuyo objetivo es saturar hidrocarburos insaturados para remover átomos de S, N, O y metales de una corriente de petróleo. Actualmente estos procesos son extensamente utilizados en las refinerías para mejorar la calidad de los productos finales (gasolinas entre otros), así como para tratar gasóleos pesados [1].

Durante el hidrotratamiento de fracciones de petróleo se llevan a cabo diferentes reacciones, una de las más importantes es la hidrodeshulfuración (HDS), la cual tiene por objetivo remover heteroátomos de azufre presentes en las corrientes de petróleo. La intención de realizar esta limpieza es disminuir la emisión de gases contaminantes (SO_x) producto de la quema de los combustibles y evitar el envenenamiento de los catalizadores en procesos posteriores dentro de una refinería [7].

Las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reacción HDS se seleccionan considerando el contenido de azufre deseado en el producto y las características de la corriente a tratar. En general la reacción HDS se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas y presiones que van desde 590 – 670 K y 20 – 60 bar, respectivamente [8].

Entre los compuestos orgánicos de azufre más importantes que se encuentran en las corrientes de petróleo se incluyen los mercaptanos (RSH), sulfuros (R_2S),

disulfuros (RSSR) y aromáticos, estos últimos se encuentran principalmente en las fracciones pesadas de petróleo, como el diesel.

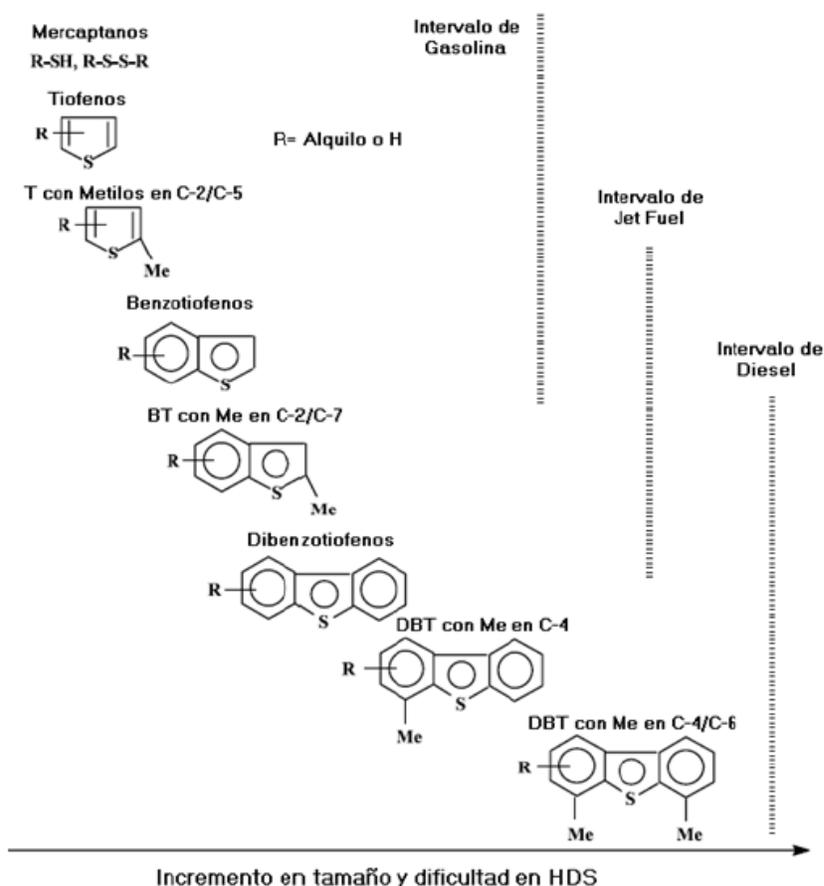


Figura 1. Reactividad de compuestos aromáticos de azufre en función del tamaño de la molécula [10].

En la figura 1 se muestran los compuestos aromáticos de azufre más comunes en diferentes corrientes de petróleo y se ordenan de acuerdo a la dificultad de remoción del átomo de azufre (dificultad HDS). Se puede observar que conforme incrementa el peso molecular (tamaño de la molécula) incrementa la dificultad HDS.

Hoy en día el crudo que se extrae es cada vez más pesado y tiene un mayor contenido de azufre [4]. Lo anterior ha motivado la investigación y desarrollo del proceso de hidrodesulfuración para remover el azufre de los compuestos más refractarios (mayor dificultad HDS) y así poder cumplir con las nuevas y cada vez más exigentes normas ambientales [9].

Una de las estrategias para mejorar este proceso es desarrollar catalizadores más activos para esta reacción.

1.2 Catalizadores de Hidrodesulfuración

Numerosos sulfuros de metales de transición han sido investigados como catalizadores para HDS, sin embargo los más utilizados a nivel industrial contienen sulfuro de molibdeno (MoS_2) promovido con cobalto (Co) ó níquel (Ni), soportados en gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [3].

1.2.1 Soporte

Es un material sobre el cual se deposita el agente activo del catalizador. Tiene como función principal aumentar la superficie activa, por ello se busca que sea un material de gran área específica y alta porosidad. Además debe tener una gran resistencia térmica y mecánica para mejorar la estabilidad del catalizador evitando la sinterización de los sitios activos por el efecto del incremento de temperatura. Otra característica importante es que debe ser un material inerte porque la interacción entre la fase soportada y el soporte o entre reactivos y el soporte puede disminuir la actividad catalítica [7, 10].

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es utilizada como soporte para catalizadores HDS porque tiene una gran área específica, una gran resistencia térmica y mecánica ($T_f > 2000^\circ\text{C}$), además de que es un material barato. Sin embargo se ha encontrado que al utilizar este material existe una fuerte interacción entre el soporte y la fase activa, lo que dificulta la sulfuración del catalizador (activación) y se traduce en una disminución de la actividad catalítica [11].

1.2.2 Fase activa

La fase activa es el compuesto que presenta las propiedades catalíticas [12]. En los catalizadores de HDS ésta es el sulfuro de un metal de transición, regularmente molibdeno (Mo).

El sulfuro de molibdeno (MoS_2) tiene una estructura en capas, una capa de molibdeno entre dos capas de azufre. La figura 2 muestra su estructura.

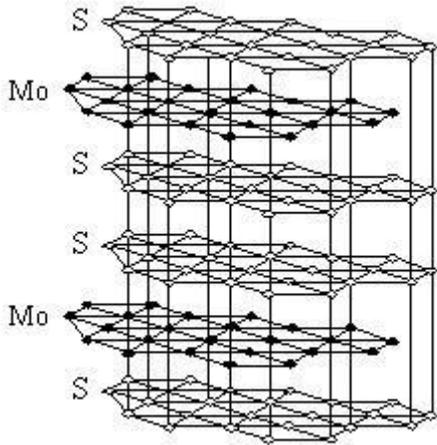


Figura 2. Estructura de MoS_2 [21]

La celda unidad de los cristales de sulfuro de molibdeno es una bipirámide trigonal con un átomo de Mo en el centro coordinado con 6 átomos de azufre. Se ha propuesto que los sitios activos del catalizador son iones de Mo con vacantes de azufre, ubicados en las orillas de los cristales de MoS_2 , estos son mejor conocidos como sitios coordinativamente insaturados (CUS) [2, 13-15].

1.2.3 Promotor

Son sustancias que permiten aumentar la actividad ó selectividad de un catalizador, de hecho se ha comprobado que los catalizadores de HDS promovidos son hasta 23 veces más activos que los no promovidos [16]. Los promotores de catalizadores HDS son generalmente cobalto (Co) ó níquel (Ni). En este trabajo se estudian catalizadores promovidos con Co.

Aún existe discusión respecto a la ubicación del promotor en el catalizador, pero se han dilucidado tres posibles estructuras en las que puede encontrarse el cobalto después de la sulfuración. En la figura 3 se ilustran las diferentes estructuras [3]:

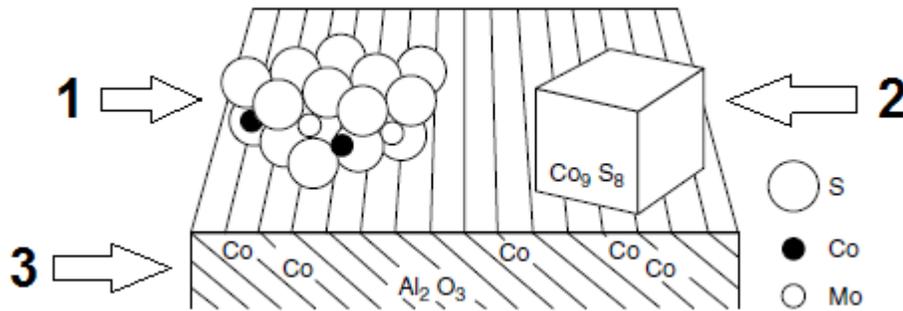


Figura 3. Estructuras en las que está el Co en un catalizador sulfurado CoMo/Al₂O₃ [3]

- 1 Adsorbido en los bordes de cristales de sulfuro de molibdeno (fase Co-Mo-S).
- 2 Cristales sulfuro de cobalto (Co₉S₈) en el soporte.
- 3 Como iones de cobalto (Co²⁺) en los sitios en coordinación tetraédrica de la red cristalina de γ -Al₂O₃ (aluminato de cobalto).

Se ha demostrado que el efecto promotor de cobalto se relaciona con los iones Co en la fase Co-Mo-S y no en las otras dos posibles fases. Los sitios activos en estos catalizadores son también las vacantes de azufre de átomos de Mo y de Mo promovido [3].

El modelo (Co-Mo-S) fue propuesto por Topsoe et al., en éste se diferencian dos tipos de fase. La fase tipo I (Co-Mo-S tipo I) caracterizada por una fuerte interacción con el soporte y por lo tanto una pobre sulfuración y la tipo II que presenta una menor interacción con el soporte y por tanto una mejor sulfuración. Otra diferencia es el nivel de apilamiento. Al tener una fuerte interacción con el soporte la fase tipo I difícilmente presenta apilamiento de cristales de MoS₂, es decir forma una monocapa sobre el soporte, la fase tipo II sí presenta apilamiento [2].

Villareal et al. [5] mencionan que en catalizadores HDS el nivel de sulfuración es un parámetro crucial en la actividad catalítica, es decir una baja actividad del catalizador se puede relacionar con una pobre sulfuración. Por lo tanto los esfuerzos de investigaciones recientes han estado dirigidos a la formación de la fase Co-Mo-S tipo II.

1.2.4 Agentes quelantes

Para aumentar el nivel de promoción de los catalizadores se puede agregar un agente quelante durante la preparación del catalizador. El agente quelante es una sustancia cuyas moléculas pueden formar varios enlaces con un ión metálico [17]. Entre los agentes quelantes utilizados en catalizadores HDS se encuentran: etilendiamina tetraacética (EDTA), ácido cítrico (AC) y urea.

La interacción del agente quelante con la fase activa puede generar una mayor dispersión de esta, lo que se traduce en una mayor actividad catalítica. Castillo et al. [18] indican que en catalizadores HDS promovidos, la interacción del agente quelante con el promotor produce un complejo estable que se sulfura a temperaturas similares ó más altas que las que se requieren para sulfurar MoO_3 , facilitando la formación de la fase Co-Mo-S y minimizando la formación de fases aisladas de sulfuro de Ni ó Co.

1.2.5 Ácido cítrico (AC)

Es un agente quelante interesante debido a su alta solubilidad y bajo precio. Se ha encontrado que en la preparación de catalizadores MoS_2 soportados, la adición de AC en la solución de impregnación aumenta la dispersión de la fase activa, debido a la formación de especies que interactúan débilmente con el soporte [19].

La caracterización espectroscópica UV- vis de $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ con AC reveló que en este sistema catalítico tanto Mo como Co interactúan con AC formando complejos estables Mo-AC y Co-AC, siendo preferencial la formación de Co-AC [20]. Además se encontró que la adición de AC en catalizadores promovidos mejora tanto el nivel de sulfuración como el de promoción de los mismos [18, 21]

1.3 Caracterización a temperatura programada de catalizadores de hidrodesulfuración

La caracterización es un campo importante en catálisis. Su objetivo es obtener información acerca de las propiedades del catalizador, para entender mejor el proceso catalítico, mejorar los catalizadores e inclusive diseñar uno nuevo.

Uno de los recursos más utilizados en la caracterización de catalizadores de HDS son las técnicas a temperatura programada. De la aplicación de éstas se obtiene información acerca del nivel de sulfuración además de la medición a nivel cualitativo del número de sitios activos, entre otras características del catalizador.

De manera general estas técnicas consisten en monitorear una reacción química (entre gas y catalizador) mientras se incrementa la temperatura del sistema linealmente con el tiempo, típicamente a una velocidad entre 0.1 – 20 K/min [6].

Dependiendo del gas utilizado para reaccionar con el catalizador, las técnicas se clasifican en:

- Sulfuración a temperatura programada (TPS): Se utiliza una mezcla de H_2S/H_2 , generalmente con H_2S 15% v/v.
- Reacción a temperatura programada (TPRS): Se utiliza una mezcla H_2/Ar .

En este trabajo se realizaron experimentos TPS y TPRS. La figura 4 muestra un modelo de arreglo experimental para los experimentos aplicando las técnicas a temperatura programada. El gas (ya sea para TPS ó para TPRS) fluye a través del catalizador que se encuentra dentro de un reactor en forma “U” este sistema se encuentra dentro de un horno cuya temperatura y velocidad de calentamiento es controlada por un programa de temperatura. A la salida del reactor hay una trampa para remover agua y ácido sulfhídrico. El consumo de H_2 se registra por medio de un detector de conductividad térmica (DCT) y la producción de H_2S por medio de un espectrofotómetro UV-vis.

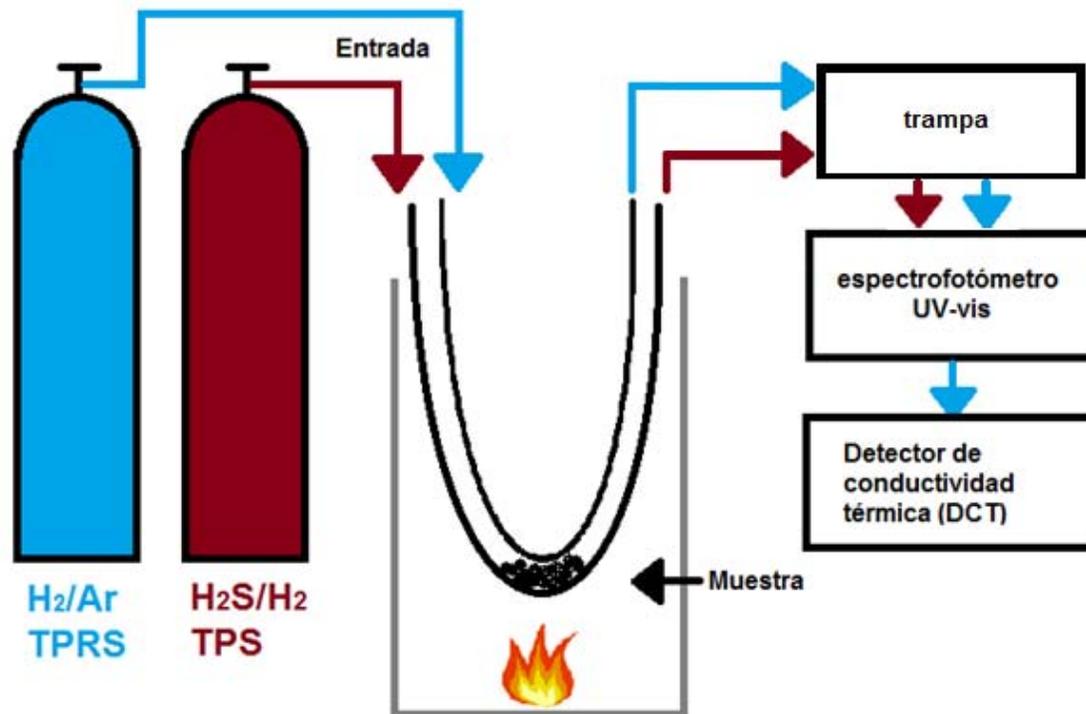


Figura 4. Diagrama de sistema de caracterización a temperatura programada

Entre las ventajas de esta técnica de caracterización se pueden enumerar las siguientes [6, 22]:

- Se puede monitorear una reacción en condiciones similares a las de una operación industrial.
- Es una técnica muy sensible. Tanto que se puede obtener un perfil de reacción a partir de miligramos de muestra.

1.3.1 Sulfuración a temperatura programada (TPS).

Este proceso, mejor conocido como activación del catalizador, consiste en sulfurar el óxido precursor de la fase activa del catalizador para obtener sulfuro de Molibdeno (MoS_2). Durante esta etapa se mide la cantidad de moles de H_2S que se consumen para producir MoS_2 . Esta información se puede usar para calcular el nivel de sulfuración del catalizador.

C. Glasson et al., encontraron que en catalizadores CoMo/Al₂O₃, el grado de sulfuración incrementa con la temperatura hasta 673 K, si se continúa el calentamiento después de este punto el nivel de sulfuración permanece prácticamente constante [23]. Con esto en mente la temperatura final de sulfuración fue 673 K en todos los experimentos.

De los patrones TPS se puede obtener información acerca del nivel de sulfuración de un catalizador, de hecho, recientemente Villareal et al. [5], estudiaron la influencia de la velocidad de calentamiento durante la activación en el grado de sulfuración y en la actividad HDS de catalizadores NiMo/SiO₂/Al₂O₃ preparados con y sin ácido cítrico. Para ello realizaron experimentos TPS usando tres diferentes velocidades de calentamiento 1, 3, 10 K/min. Encontraron que los catalizadores que se sulfuraron a una velocidad de 1 K/min mostraron la mayor actividad, el mayor consumo de H₂S durante la sulfuración y el menor tamaño de cristales MoS₂. Esto indica que se alcanzó un mayor nivel de sulfuración en estos catalizadores.

1.3.2 Reacción a temperatura programada (TPRS)

Estos experimentos se utilizan para obtener información estructural sobre las especies presentes en los catalizadores [24].

En esta etapa el sulfuro que se formó durante el experimento TPS se reduce. La principal característica de los experimentos TPRS de catalizadores de HDS es que la reacción es monitoreada por dos aparatos simultáneamente. El consumo de hidrógeno se registra por medio de un detector de conductividad térmica (DCT) y la producción de H₂S por medio de un espectrofotómetro UV-vis. Esto se hace para poder diferenciar entre picos que se deben a reducción de óxidos, de sulfuros y desorción de ácido sulfhídrico [15].

La cantidad de H₂S que corresponde a procesos de reducción de sulfuros se ha utilizado para calcular el nivel de sulfuración, además el sulfuro de hidrógeno que se produce a bajas temperaturas (<550 K) en la reducción de catalizadores

sulfurados, es azufre lábil que da lugar a huecos de azufre (CUS, vacantes) los cuales frecuentemente se han relacionado con la actividad catalítica [24-26].

1.3.3 Interpretación de termogramas TPRS de catalizadores a base de sulfuro de molibdeno

De los experimentos TPRS se obtiene una gráfica de la señal del equipo contra la temperatura (termograma), en la que se pueden apreciar los procesos de reducción que ocurren conforme la temperatura del sistema incrementa. Esta información ha sido utilizada en el estudio de catalizadores HDS para [19, 27]:

- Entender proceso de reducción complejos (por ejemplo catalizadores soportados y promovidos)
- Estudiar la interacción entre fase activa y soporte
- Determinar el nivel de sulfuración de catalizadores Mo y W soportado en alúmina.

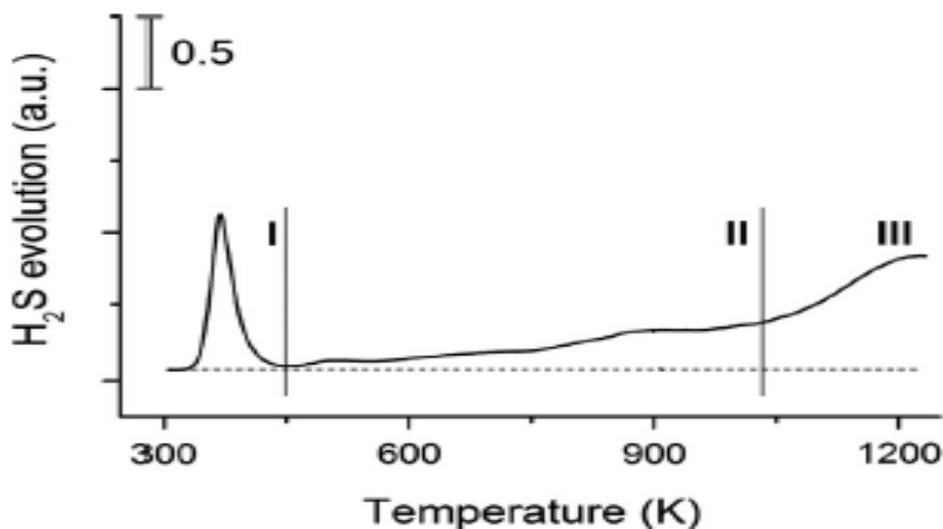


Figura 5. Termograma TPRS - UV de CoMo/Al₂O₃. Se indican 3 regiones de temperatura: I < 450 K, II 500 – 1100 K, III 1100 – 1310 K [18].

En la figura 5 se muestra un termograma típico de la reducción de un catalizador CoMo/Al₂O₃. En este se pueden apreciar claramente tres procesos de reducción diferentes en tres regiones de temperatura.

En la región I se observa un pico alto y estrecho el cual se asigna a la reducción de azufre sobrestequiométrico (S_x) y puede tener contribuciones de diferentes especies como [16, 17, 33-35]:

- Eliminación de grupos SH débilmente enlazados, los cuales pueden estar presentes en los bordes de cristales de MoS₂ completamente saturados (Disociación de H₂S en sitios CUS).
- H₂S adsorbido.
- S elemental.
- Átomos superficiales de azufre.

La cantidad de H₂S que evoluciona del primer pico en la reducción de catalizadores sulfurados frecuentemente se ha relacionado con la actividad catalítica a través de la hipotética medición de sitios CUS [24, 25, 28]. Sin embargo, en algunos trabajos se ha encontrado que la cantidad de S_x que se observa en termogramas TPR de sulfuros de metales de transición depende del tratamiento que se da al catalizador previo a la reducción [15]. Por esta razón no siempre se encuentra una relación entre el H₂S medido en el primer pico y la actividad catalítica. Por lo tanto sería deseable obtener las condiciones experimentales que permitan relacionar el primer pico del termograma de reducción con la actividad catalítica.

En la región II, entre 700 – 900 K, se observa un pico ancho y de menor intensidad que el eliminación de azufre sobrestequiométrico. Éste se asigna a la reducción de Co₉S₈ [29] En la sección 1.2.3 se mencionó que el efecto promotor de cobalto se relaciona con los iones cobalto en la fase Co-Mo-S y no con aquellos en la fase separada Co₉S₈, por lo tanto es una especie indeseable en el catalizador.

En la región III se aprecia un ascenso exponencial de la señal del equipo, este se asigna a la reducción de partículas de sulfuro de molibdeno tipo bulk (MoS₂). J. W.

Niemantsverdriet [6] menciona que para realizar una interpretación cuantitativa de los patrones TPRS (por ejemplo cálculo de energía de activación), es necesario que el patrón esté bien definido y represente un solo proceso, para ello todas las partículas del catalizador deben ser equivalentes.

En un catalizador soportado para que todas las partículas sean equivalentes, deben tener la misma morfología y todos los átomos en la fase soportada deben ser afectados por el soporte en la misma manera. De otra forma el patrón representaría una combinación de diferentes reacciones. Teniendo esto en cuenta Afanasiev [30] desarrolló un método para calcular el ΔH_{red} de sulfuros de metales de transición a partir de la región de alta temperatura de los perfiles TPRS, pero advierte que el método es impreciso en catalizadores promovidos y soportados debido a las diferentes interacciones presentes en el sistema. Sin embargo este método fue recientemente utilizado por Castillo et al. [18] para calcular el ΔH_{red} de catalizadores $CoMo/Al_2O_3$ con diferente contenido de ácido cítrico obteniendo valores congruentes con sus resultados experimentales y la literatura, lo cual demuestra que pese a las limitaciones de la técnica en el cálculo de propiedades termodinámicas de catalizadores soportados y promovidos, es posible obtener información útil del sistema.

2. Hipótesis

Se puede mejorar el nivel de sulfuración de catalizadores $CoMo/Al_2O_3$ y Mo/Al_2O_3 por el efecto combinado de una rampa de calentamiento lenta durante la activación y mediante la adición de ácido cítrico.

2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto simultáneo de la adición de AC y el cambio en la velocidad de calentamiento durante la activación del catalizador en el nivel de sulfuración de catalizadores Mo/Al_2O_3 y $CoMo/Al_2O_3$ mediante las técnicas de caracterización:

sulfuración a temperatura programada (TPS) y reacción a temperatura programada (TPRS).

2.2 Objetivos particulares

- 1) Encontrar las condiciones del experimento TPRS de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que permitan contestar las siguientes preguntas:
 - ¿El primer pico de reducción se puede relacionar con la actividad catalítica?
 - ¿El incremento de la masa de la muestra se traduce en un desplazamiento del máximo del pico de reducción de Co_8S_9 ?
 - ¿El valor del ΔH_{red} calculado por el método de P. Afanasiev cambia con la masa del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$?
- 2) Preparar una serie de catalizadores usando como agente quelante ácido cítrico en donde se modifique la relación AC/metal.
- 3) Caracterizar a los catalizadores mediante experimentos TPS y TPRS utilizando el procedimiento experimental obtenido en el primer punto y cambiando la rampa de calentamiento durante la sulfuración (3 y 10 K/min).

3. Procedimiento experimental

En esta sección se describe detalladamente el método experimental que se utilizó en la preparación y caracterización de los catalizadores mediante experimentos TPS y TPRS.

3.1 Preparación del soporte

Los catalizadores se prepararon utilizando gamma-alúmina (Sasol, 207 m^2/g) como soporte. Se molieron esferas de alúmina para obtener un tamaño de partícula entre 0.2-0.5 mm. Posteriormente se calcinaron @ 723 K durante 3h, para eliminar cualquier contaminante.

3.2 Determinación del volumen de impregnación

El volumen de impregnación es la cantidad de agua que puede adsorber la alúmina antes de saturarse. Dado que los catalizadores se prepararon con la técnica de mojado incipiente, es necesario conocer este dato.

El volumen se determinó de la siguiente manera:

1. Se repartió un gramo de alúmina calcinada uniformemente dentro de una caja petri.
2. Se añadió gota a gota agua desionizada hasta que se mojó por completo la superficie de Al_2O_3 .
3. Se movió la alúmina, buscando que el agua se adsorbiera uniformemente.
4. Nuevamente se esparció la alúmina en toda la superficie de la caja y se sacó el agua de los poros golpeando ligeramente la caja contra una superficie rígida (mesa). De no lograrlo se reintroduce el agua a los poros (moviendo la alúmina) y se repite desde el paso 2.
5. Una vez que el agua salió de los poros con 1 ó 2 golpes, se observa la formación de un espejo de agua. Esto significa que la alúmina está saturada. La figura 6 ilustra como se ve el espejo de agua.



Figura 6. Espejo de agua

El volumen de impregnación determinado fue 1.78 ml/g

3.3 Preparación de catalizadores

Se prepararon catalizadores de molibdeno soportados en alúmina ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$), de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovidos con cobalto ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y catalizadores promovidos y no promovidos a los que se les adicionó ácido cítrico como agente quelante ($\text{MoAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ & $\text{CoMoAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Los catalizadores preparados y su nomenclatura se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Catalizadores preparados	
Nombre del catalizador	Características
Mo-C450	Molibdeno soportado en alúmina calcinado @ 450 °C
MoAC(0)	Molibdeno soportado en alúmina sin calcinar
MoAC(1)	Adición de ácido cítrico relación AC/metal=1
MoAC(2)	Adición de ácido cítrico relación AC/metal=2
CoMo-C450	promoción con cobalto calcinado @ 450 °C
CoMoAC(0)	promoción con cobalto sin calcinar
CoMoAC(1)	promoción con cobalto y adición de ácido cítrico relación AC/metal=1
CoMoAC(2)	promoción con cobalto y adición de ácido cítrico relación AC/metal=2

De forma general se hará referencia a los catalizadores (Mo-C450, MoAC(0), MoAC(1) y MoAC(2)) como catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. De la misma manera se mencionará a los catalizadores promovidos (CoMo-C450, CoMoAC(0), CoMoAC(1), CoMoAC(2)) como catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Para hacer referencia al conjunto de catalizadores no promovidos y sin calcinar (es decir MoAC(0), MoAC(1), MoAC(2)), se utilizará la abreviatura MoAC(X), donde X=0,1,2. De la misma manera se mencionará a los catalizadores promovidos sin calcinar (CoMoAC(0), CoMoAC(1), CoMoAC(2)) como CoMoAC(X), donde X=0,1,2.

A continuación se describe el procedimiento de preparación de los diferentes catalizadores.

Como precursor de la fase activa se utilizó heptamolibdato de amonio (AHM, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) para obtener 11%wt de molibdeno en el catalizador. Como precursor del agente promotor se utilizó nitrato de cobalto (NC, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

para obtener 2.88%wt de cobalto. El ácido cítrico (AC, $C_6H_8O_7$) se agregó en la cantidad requerida para obtener una relación molar AC/Metal de 0,1 ó 2, donde Metal se refiere a la suma de los moles de molibdeno y cobalto en el catalizador. En el anexo 1 se presentan los cálculos que se realizaron para preparar los catalizadores.

Se utilizó el método de impregnación mojada incipiente para preparar todos los catalizadores.

3.3.1 Catalizadores Mo-C450 & CoMo-C450

Para preparar el catalizador Mo-C450 primero se impregnó el soporte con la cantidad adecuada de solución de impregnación (por adecuada se entiende la necesaria para obtener el porcentaje en peso deseado de Mo en el catalizador). Después se cubrió el catalizador con parafilm para evitar la evaporación de la solución y se dejó madurar durante 2 h (cada 15 min se redistribuyó la solución en el soporte). Posteriormente se metió a una estufa (marca Binder) y se secó gradualmente aumentando la temperatura 15 K cada 10 min desde 297 K hasta 383 K. La temperatura final de secado se mantuvo durante 12 h. Finalmente se calcinó dinámicamente en flujo de aire seco (100 ml/min) con una rampa de calentamiento de 3 K/min @ 723 K durante 3h.

El catalizador CoMo-C450 se preparó con el mismo procedimiento que el utilizado para preparar Mo-C450 con la diferencia de que la solución de impregnación que se utilizó contenía la cantidad adecuada de Mo y Co para obtener un catalizador con 11 y 2.88%wt de estos metales respectivamente.

La solución de impregnación de CoMo-C450 se preparó de la siguiente manera:

Se diluyó la cantidad necesaria de nitrato de cobalto en agua desionizada, lo mismo se hizo para heptamolibdato de amonio sin llegar al aforo. Después se tomó una alícuota de la solución de nitrato de cobalto que contuviera la cantidad necesaria de Co (para tener el porcentaje en peso deseado de este metal en el catalizador). Finalmente se agregó la alícuota a la solución de heptamolibdato.

3.3.2 Catalizadores MoAC(X) & CoMoAC(X), donde X=0, 1, 2.

Para preparar los catalizadores MoAC(X) se impregnó el soporte con una solución que contenía la cantidad suficiente de precursor de la fase activa (Mo), promotor (Co) y ácido cítrico (AC) para cumplir las especificaciones del catalizador y las siguientes relaciones atómicas:

$$\frac{nAC}{nCo + nMo} = 0, 1, 2$$

Donde:

nAC = moles de ácido cítrico

nMo = moles de Molibdeno

nCo = moles de Cobalto

La solución de impregnación se preparó de la siguiente manera:

Se diluyó la cantidad necesaria de ácido cítrico en agua desionizada, lo mismo se hizo para heptamolibdato de amonio. Después se tomó una alícuota de la solución de ácido cítrico (con la cantidad necesaria de AC para cumplir con la relación deseada AC/metal). En el caso del catalizador con relación AC/metal=0 no se agregó AC. Finalmente se agregó la alícuota a la solución de heptamolibdato.

Posteriormente se utilizó el mismo procedimiento de maduración y secado que el utilizado para los catalizadores Mo-C450 & CoMo-C450. Estos catalizadores no fueron calcinados porque el ácido cítrico se descompone a temperaturas mayores a 448 K [31].

Los catalizadores CoMoAC(X) se prepararon con el mismo procedimiento que el utilizado para preparar MoAC(X) con la diferencia de que la solución de impregnación contenía nitrato de cobalto además de la sal de molibdeno.

La solución de impregnación de los catalizadores promovidos se preparó de la siguiente manera:

Se diluyó la cantidad necesaria de ácido cítrico en agua desionizada, lo mismo se hizo para heptamolibdato de amonio y nitrato de cobalto. Después se tomó una alícuota de la solución de ácido cítrico y se agregó a la solución de nitrato de cobalto. Finalmente se tomó una alícuota de la solución de heptamolibdato y se agregó a la solución de nitrato de cobalto y ácido cítrico.

3.4 Experimento TPS

La activación del catalizador se realizó mediante un experimento TPS. En esta etapa el óxido precursor se transforma en MoS_2 que es la fase activa del catalizador.

Previo a la sulfuración se metió el catalizador a una estufa (marca Binder) @ 393 K durante 24h. Esto para eliminar el agua adsorbida en el catalizador.

Después se depositó el catalizador en un reactor con forma de “U”. El reactor cargado se conectó al equipo TPS/TPRS.

Después se seleccionó la ruta que siguió el gas a través del equipo. La figura 7 muestra la disposición general del equipo de experimentos TPS/TPRS.

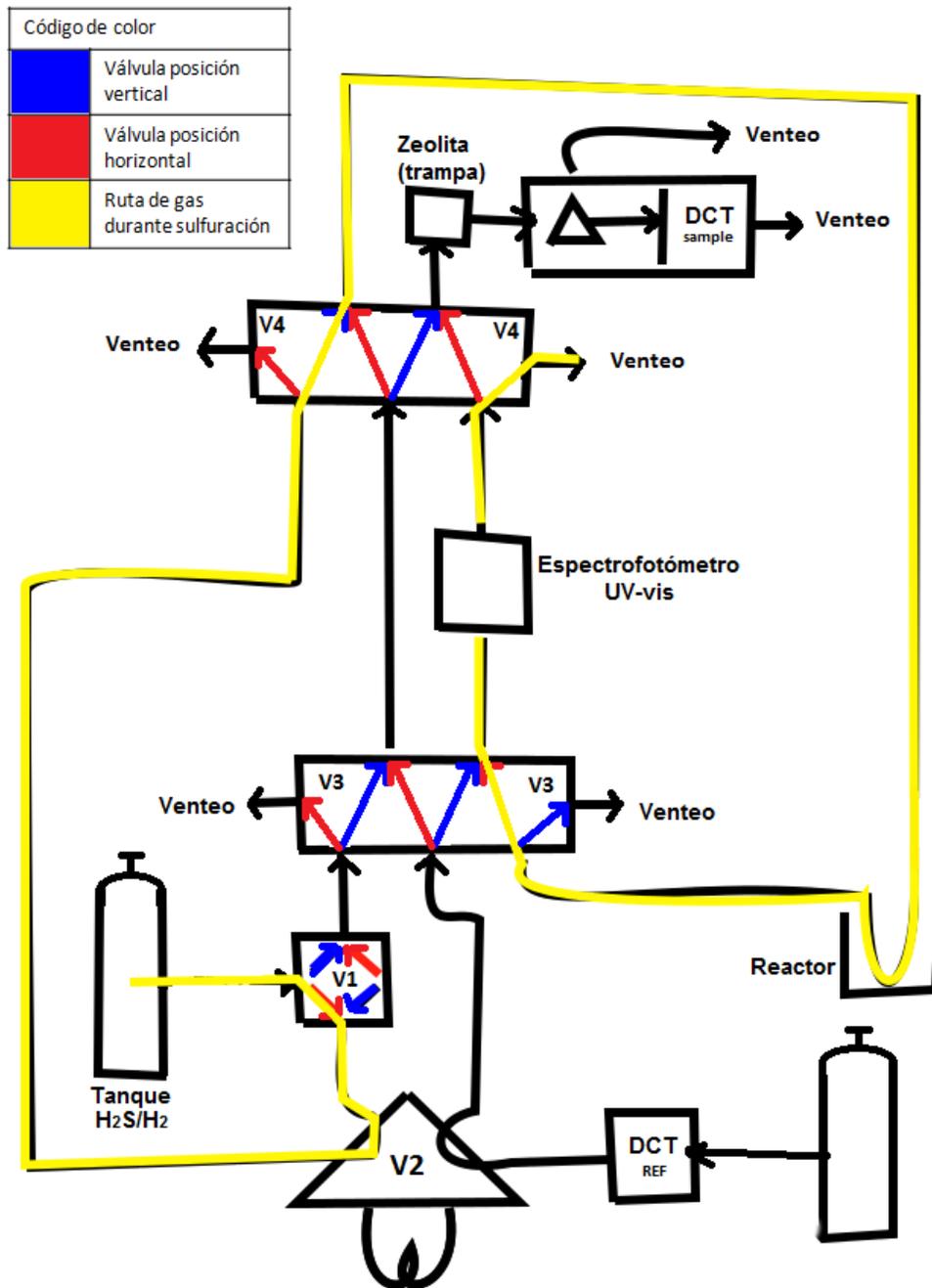


Figura 7 Diagrama equipo TPS/TPRS.

El equipo cuenta con 4 válvulas diferentes para controlar el camino que sigue el gas. Las válvulas tienen 2 posiciones, horizontal (líneas rojas) y vertical (líneas azules). La válvula 2 se mantiene permanentemente en posición horizontal. La línea amarilla indica la ruta que se seleccionó para la sulfuración y la posición en la que se acomodó cada válvula.

Una vez que se definió la ruta del gas, se configuró el programa de recolección de datos que se utilizaría durante la estabilización del espectrofotómetro UV vis. La configuración utilizada fue: $\lambda = 224$ nm, tiempo de registro=40 minutos. Es importante mencionar que el máximo de absorbancia de H_2S se encuentra en $\lambda = 200$ nm (ver anexo 2), sin embargo el experimento se siguió en una longitud de onda que no es el máximo porque si así se hubiera hecho, el H_2S consumido por la muestra (200 mg máximo) hubiera sido imperceptible para el espectrofotómetro. Esto se debe a que en $\lambda = 200$ nm la señal del equipo se encuentra saturada y no cambia con el cambio de concentración.

Para iniciar la estabilización, se hizo pasar un flujo de 8.5 ml/min de H_2S/H_2 (H_2S 15%v/v) a través del sistema (incluyendo el reactor). Se utilizó un controlador de flujo másico MKS para mantener un flujo constante.

Se determinó experimentalmente que la absorbancia del gas de activación es 1.05 u.a. ($\lambda = 224$ nm), por lo tanto la estabilización del UV-vis terminó cuando se registró este valor de absorbancia durante un periodo considerable de tiempo. El proceso completo de estabilización tardó alrededor de 40 minutos.

Finalmente se inició el programa de temperatura. Para los experimentos TPS, el programa utilizado fue el siguiente:

Temperatura inicial=temperatura ambiente.

Temperatura final= 673 K, se mantiene la temperatura final durante 2 horas.

Rampa de calentamiento= 3 ó 10 K/min.

Rampa de enfriamiento= 10 K/min hasta temperatura ambiente.

3.5 Procedimiento entre TPS y TPRS

Previo al experimento de reacción a temperatura programada es importante asegurar que no hay gas de activación en el reactor, esto porque en el experimento TPRS se desea determinar la cantidad de H_2S que se produce debido a procesos de desorción y reducción en el catalizador, y sería

desafortunado que la medición de la concentración de este gas se viera alterada por la presencia de gas de activación remanente en el sistema. Por ello primero se intercambia el H₂S en el reactor por gas inerte.

Simultáneamente al desplazamiento de gas de activación se realizó la estabilización de la señal del DCT. Si no se realiza la estabilización es muy probable que la señal se derive. Por lo tanto los cambios en la intensidad de la señal podrían corresponder tanto a uno de los procesos estudiados (desorción ó reducción) como a un proceso de estabilización del equipo. Al conjunto de procesos mencionados anteriormente se les dio el nombre de: procedimiento entre TPS y TPRS

La estabilización del DCT consiste en hacer fluir H₂/Ar a través del detector sin que el gas pase por el reactor. La figura 8 muestra la ruta que se seleccionó para desplazar H₂S con gas inerte y las diferentes rutas de gas que se utilizaron durante esta etapa.

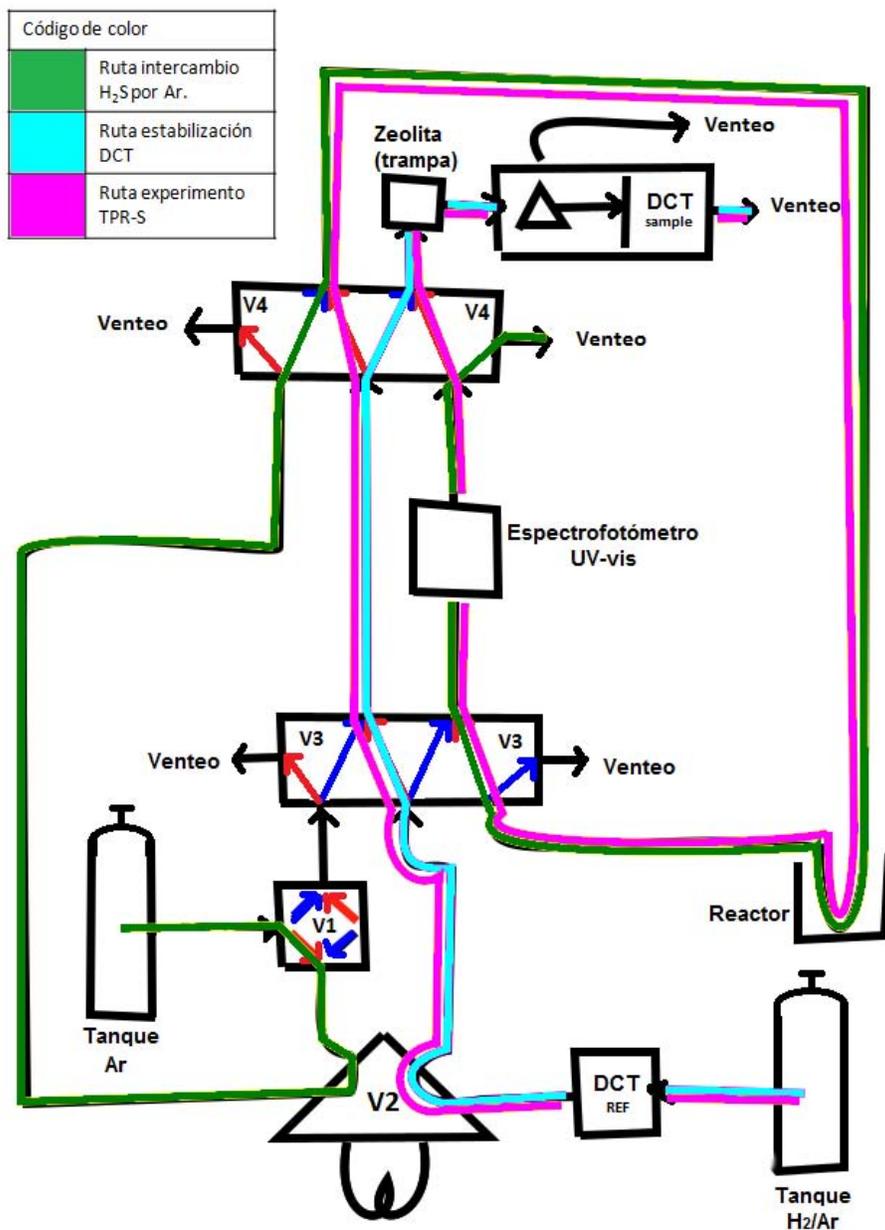


Figura 8 Diagrama de equipo TPS/TPR-S durante experimento TPR-S

La ruta de estabilización del DCT (línea azul claro) y la de la intercambio de H_2S (línea verde) funcionaron simultáneamente durante 45 minutos. Por la ruta de estabilización del DCT fluía H_2/Ar y por la intercambio de H_2S fluía gas inerte. Después ambas rutas se sustituyeron por la del experimento TPRS (línea rosa). En ese momento la mezcla H_2/Ar comenzó a fluir a través del reactor lo que provocó que se desplazará el Ar en el reactor por la mezcla H_2/Ar .

3.6 Experimento TPRS

Esta es una de las técnicas de caracterización más útiles para obtener información acerca de la estructura de los catalizadores dado que proporciona una descripción de todas las especies reducibles [29]. A continuación se describe la forma en la que se llevaron a cabo estos experimentos.

Una vez que fluía la mezcla H₂/Ar por la ruta del experimento TPRS (figura 11, línea rosa) se reajustó la longitud de onda en la que se registró la reducción del catalizador. Para el experimento TPRS el registro se hizo en $\lambda = 200$ nm. A diferencia del TPS, en este caso el experimento se siguió en el máximo de absorbancia de H₂S.

Después se inició el programa de temperatura. El utilizado fue el siguiente:

Rampa de calentamiento=10 K/min

Temperatura final=1037 K

Finalmente se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente.

4. Resultados y Discusión

4.1 Búsqueda de las condiciones óptimas de un experimento TPRS de catalizadores HDS.

En la interpretación de los termogramas TPRS es muy importante tener en cuenta el procedimiento experimental que se siguió, pues se ha demostrado que la forma de los termogramas depende de condiciones experimentales como la masa de la muestra y el procedimiento entre TPS y TPRS [15, 30]. Es por ello que estos dos parámetros experimentales deben estar definidos antes de realizar experimentos en donde se desea comparar diferentes series de catalizadores, y es aún más importante hacerlo cuando se desea realizar un análisis cuantitativo a partir de los resultados obtenidos.

En esta sección se muestra a detalle el proceso de búsqueda de las condiciones en las que un experimento TPRS permite contestar las siguientes preguntas:

- ¿El primer pico de reducción se puede relacionar con la actividad catalítica?
- ¿En qué dirección se desplaza el máximo del pico de reducción de Co_9S_8 con el incremento de masa?
- ¿El valor del ΔH_{red} calculado por el método de Afanasiev cambia con la masa del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$?

Todas estas preguntas se pueden resolver conociendo el efecto que tienen la masa y el procedimiento entre TPRS y TPS sobre la forma del termograma. Con esto en mente, se realizó una serie de experimentos TPRS en los que se varió la masa y otra en la que se cambiaron las condiciones del procedimiento entre TPS y TPRS utilizando el catalizador CoMo-C450 sulfurado a una velocidad de calentamiento de 10 K/min. En adelante se hará referencia a este como: CoMo-C450-R10 .

También se realizó una serie de experimentos para estudiar la adsorción de H_2S en la alúmina, lo cual contribuyó a dar respuesta a la primera pregunta.

Los resultados de esta sección y su análisis se presentan de la siguiente manera:

- Estudio de la adsorción de H_2S en la alúmina.
- Estudio de la región de baja temperatura de termogramas TPRS de catalizadores HDS.
- Influencia del cambio en la masa en la forma de los termogramas.
- Cálculo del ΔH_{red} .

4.1.1 Estudio de la adsorción de H_2S en alúmina.

Como ya se mencionó, la cantidad de H_2S que evoluciona del primer pico en la reducción de catalizadores sulfurados frecuentemente se ha relacionado con la actividad catalítica a través de la hipotética medición de sitios CUS [24, 25, 28].

Sin embargo la posible presencia de H₂S adsorbido en el soporte puede llevar a un error de interpretación en los patrones de reducción de catalizadores, porque el primer pico podría provenir de la desorción de H₂S del soporte ó de la reducción de especies débilmente adsorbidas. Por lo tanto primero se estudió la adsorción de H₂S en la alúmina para averiguar en qué condiciones es posible eliminar este gas de la superficie del soporte. Para realizar este análisis se llevaron a cabo experimentos TPRS de alúmina sulfurada, cambiando el tiempo y temperatura del flujo de gas inerte que se usa al terminar la sulfuración, es decir cambiando el procedimiento entre TPS y TPRS. En la tabla 2 se especifican los cambios realizados. La terminación P01, P02, P03 en la nomenclatura de las muestras se refiere al cambio en el procedimiento entre TPS y TPRS.

Tabla 2 Cambios en el procedimiento entre TPS y TPRS (Al₂O₃)	
Muestra	procedimiento entre TPS y TPRS
Al ₂ O ₃ -P01	2 h Ar @ T _{amb}
Al ₂ O ₃ -P02	30 min Ar @ 623 K
Al ₂ O ₃ -P03	2 h Ar @ 623 K

Mangnus et al. [18] señalan que medir continuamente la concentración de H₂S e H₂ durante experimentos a temperatura programada, sirve para diferenciar entre señales que vienen de la reducción de óxidos, de la desorción de gases ó de la reducción de sulfuros, es por ello que los experimentos se siguieron simultáneamente con el espectrofotómetro UV-Vis y el DCT, sin embargo no se reportan los resultados del DCT porque no se registraron cambios significativos en la señal durante los experimentos, lo que quiere decir que no se consumió hidrógeno.

En la Figura 9 se presentan los termogramas de reducción de alúmina sulfurada. La alúmina se sulfuró en flujo de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (H_2S 15% v/v) desde T_{amb} hasta 673 K y la T_{final} se mantuvo durante 2 h.

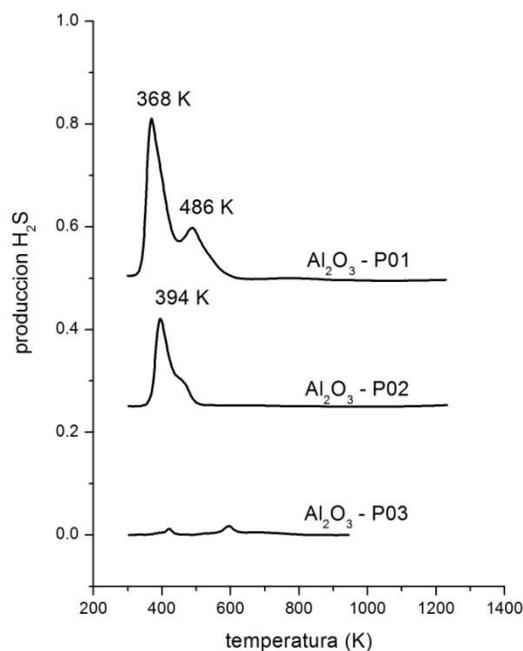


Figura 9 Termogramas de reducción de alúmina sulfurada.

En el termograma TPRS de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P01}$ se observan 2 picos (368 y 486 K). Dado que estas señales no se registraron en el termograma del DCT, se deduce que estos corresponden a la desorción de sulfuro de hidrógeno adsorbido en la superficie de la alúmina.

El H_2S se adsorbe en la alúmina en dos diferentes tipos de sitio y de dos diferentes maneras [32]:

- En cationes de Al^{3+} en coordinación tetraédrica ($\text{Al}_{\text{tet}}^{3+}$) los cuales pueden o no tener en la vecindad una base débil. La adsorción en estos sitios se da de manera molecular. En la literatura se refieren a ésta como adsorción α de H_2S y el pico de desorción se observa en 400 K.

- Adsorción simultáneamente en Al_{tet}^{3+} y en una base fuerte. La adsorción en estos sitios se da de manera disociativa. En la literatura se refieren a ésta como adsorción β de H_2S y el pico de desorción tiene un máximo en 560 K.

Pese a que las temperaturas de los picos que se observan en el termograma TPRS de esta muestra no coinciden exactamente a la asignación que hace Okamoto et al. [32], estas son cercanas y se puede considerar que el pico a 368 K corresponde a adsorción α de H_2S y el que se encuentra en 486 K a adsorción β .

En el termograma TPRS de Al_2O_3 -P02 se observa un pico a 394 K y un hombro entre 450-500 K, estos se asignan a adsorción α y β de H_2S respectivamente. La intensidad del pico es menor a la observada en los picos del termograma de Al_2O_3 -P01. Se entiende que un flujo de gas inerte a mayor temperatura (623 K) provoca la desorción de una mayor cantidad de H_2S de la superficie de la alúmina, que el mismo flujo a temperatura ambiente; sin embargo aún queda H_2S adsorbido ya sea porque se necesita más tiempo ó una mayor temperatura para que el gas se desorba por completo de la superficie de la alúmina.

Finalmente en el termograma TPRS de Al_2O_3 -P03, no se observan los picos asignados a desorción de H_2S . Se concluye que 2h de flujo de Ar @ 623 K son suficientes para desorber todo el ácido sulfhídrico adsorbido en la superficie de la alúmina.

En la tabla 3 se presenta el número de moles de H_2S desorbido para las 3 muestras. Se observa que la cantidad de gas desorbido disminuye conforme aumenta el tiempo y la temperatura del flujo de Ar.

Tabla 3. H_2S desorbido de Al_2O_3	
Muestra	sulfuro de hidrógeno desorbido (μmol)
Al_2O_3 -P01	46
Al_2O_3 -P02	22
Al_2O_3 -P03	4

En la tabla 3, se observa que conforme las condiciones del procedimiento entre TPS y TPRS se hacen más severas, se desorbe una mayor cantidad de sulfuro de hidrógeno del soporte.

Además, estos experimentos muestran que la alúmina es capaz de adsorber cantidades considerables de H_2S (hasta $46 \mu\text{mol}$) y que la eliminación del gas adsorbido molecularmente (α de H_2S) se da a temperaturas similares a las del primer pico de reducción en los termogramas de catalizadores de HDS (370 K).

Considerando lo anterior, se concluye que el riesgo de cometer un error de interpretación en los termogramas (asignar a reducción H_2S que proviene de un proceso de desorción) es alto y que para eliminar el gas adsorbido en el soporte (y con ello eliminar el error de interpretación) se pueden hacer más severas las condiciones del procedimiento entre TPS y TPRS, sin embargo se debe analizar si estos cambios tienen un impacto en la cantidad de H_2S que se produce por la eliminación de especies débilmente adsorbidas en la fase activa (es decir la eliminación de azufre sobrestequiométrico). Para ello, se realizaron experimentos similares (a los que se realizaron con alúmina sulfurada) con el catalizador CoMo-C450-R10 y se analizó la región del termograma en la que se observa tanto la desorción de H_2S de la alúmina como la eliminación de azufre sobrestequiométrico del catalizador (300 – 500 K).

4.1.2 Estudio de la región de baja temperatura de termogramas TPRS de catalizadores HDS.

Se realizaron experimentos TPRS al catalizador CoMo-C450-R10, manteniendo constante la cantidad de muestra (100mg) y cambiando el procedimiento entre TPS y TPRS. En la tabla 4 se especifican los cambios realizados a cada muestra.

Tabla 4. Cambios en el procedimiento entre TPS y TPRS (CoMo-C450-R10)		
Muestra	procedimiento entre TPS y TPRS	observaciones al terminar TPS
CoMo-P01	45min Ar @ T_{amb}	se enfrió hasta T_{amb} en flujo de H_2S/H_2
CoMo-P02	2h Ar @ T_{amb}	se enfrió hasta T_{amb} en flujo de H_2S/H_2
CoMo-P03	30min Ar @ 623 K	se enfrió hasta 623 K en flujo de H_2S/H_2
CoMo-P04	2 h Ar @ 623 K	se enfrió hasta 623 K en flujo de H_2S/H_2

En la figura 10 se observan los termogramas que corresponden a la producción de H_2S durante la reducción (TPRS-UV) y los que corresponden a consumo de hidrógeno (TPRS-DCT) en la región de baja temperatura del termograma ($T_0 - 550$ K).

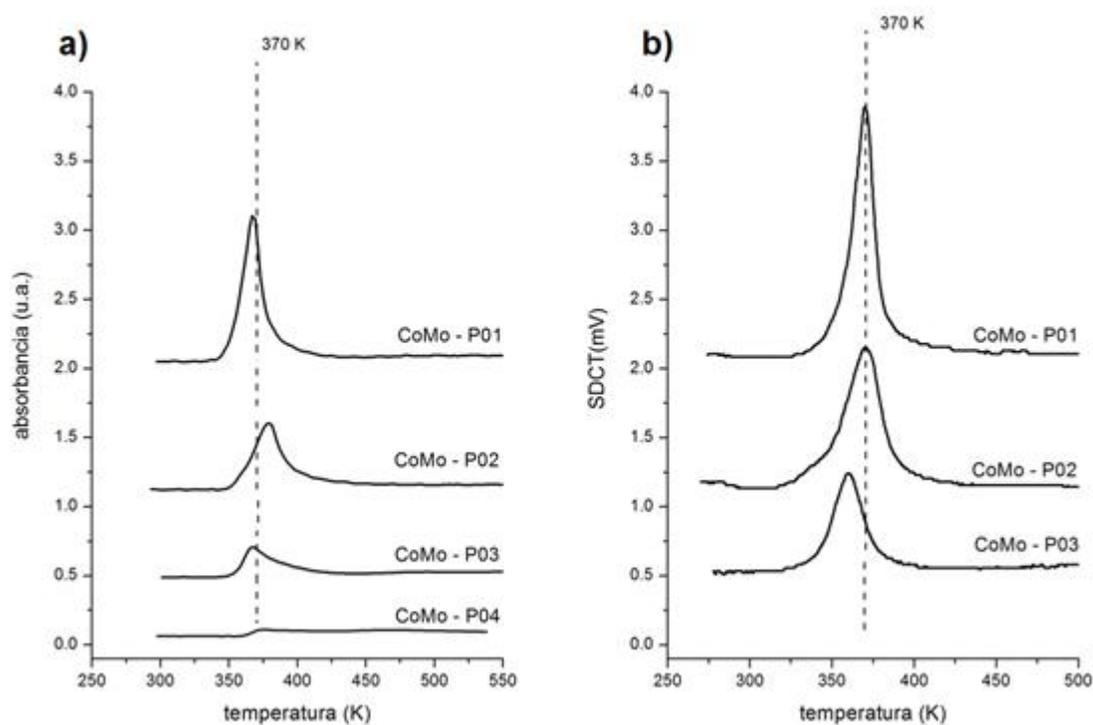


Figura 10 Termogramas TPRS de catalizador CoMo-C450-R10 en la región de temperatura $T_0 - 500$ K. a) producción de H_2S (TPRS-UV); b) consumo de H_2 (TPRS-DCT).

En la figura 10.a en los termogramas de todas las muestras, se observa un pico de producción de H_2S con máximo en 370 K y en la 10.b se puede apreciar uno de consumo de H_2 correspondiente a la producción de H_2S . Esto indica que el

proceso que se lleva a cabo en esta región de temperatura es el de la reducción de un sulfuro. En la literatura asignan este pico a la reducción de azufre sobrestequiométrico (S_x) [15].

Así como se cuantificó el número de moles de H_2S desorbido de la alúmina para analizar la influencia de la condiciones del procedimiento entre TPS y TPRS en la cantidad de H_2S producido, ahora se calculó el número de moles de hidrógeno consumido (nH_2) y de sulfuro de hidrógeno producido (nH_2S) en esta región del termograma. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Cálculo nH_2 y nH_2S del primer pico cambiando procedimiento entre TPS y TPRS			
Muestra	hidrógeno consumido (μmol)	sulfuro de hidrógeno producido (μmol)	nH_2/nH_2S
CoMo-P01	61	42	1.5
CoMo-P02	58	36	1.6
CoMo-P03	32	24	1.4
CoMo-P04	-	13	-

En la tabla, se observa que mientras las condiciones del procedimiento entre TPS y TPRS se hacen más severas, tanto el número de moles de hidrógeno consumido como de sulfuro de hidrógeno producido disminuye. Lo cual confirma que el H_2S producido en la región de baja temperatura durante la reducción de un catalizador $CoMo/Al_2O_3$ depende de las condiciones en las que se lleve a cabo el procedimiento entre TPS y TPRS. De hecho, condiciones experimentales severas ($Ar @ \text{temperatura} > 623 \text{ K}$ durante $> 30 \text{ min}$) son suficientes para eliminar por completo este H_2S sin la necesidad de una atmósfera reductora.

En la tabla 5, también es notable que la relación nH_2/nH_2S de todas las muestras es mayor a la unidad. Considerando la estequiometría de la reacción (ver anexo 7.3) se esperaría que esta relación fuera 1. El hecho de que se consuma más hidrógeno de lo que se produce ácido sulfhídrico podría implicar que se están reduciendo especies que no son sulfuros.

En la sección anterior se observó que la alúmina es capaz de adsorber una cantidad considerable de H_2S (hasta $46 \mu\text{mol}$) y que éste es eliminado a una temperatura similar ($370\text{-}489\text{K}$) que el azufre débilmente enlazado al catalizador ($367\text{-}377\text{K}$). Pese a que estos fenómenos ocurren a temperaturas similares, la diferencia es que durante la desorción de H_2S de la alúmina no se registró consumo de H_2 y durante la eliminación de azufre sobre estequiométrico se registró un consumo de H_2 mayor a la producción de H_2S , lo cual no solo descarta una posible contribución de desorción de H_2S de la superficie de la alúmina en el primer pico de producción de H_2S de la reducción del catalizador, sino que además siembra la duda de si los valores obtenidos de consumo de H_2 y producción de H_2S son correctos, Para confirmarlo se llevaron a cabo experimentos TPRS de RuS_2 (ver anexo 7.8), el cual es un catalizador que a diferencia de MoS_2 se reduce completamente a temperaturas menores a 1000 K . Esto asegura que la información que se obtiene del termograma corresponde a la reducción total del material. Se calculó la relación $n\text{H}_2/n\text{H}_2\text{S}$ de estos experimentos y se obtuvieron valores cercanos a la unidad. Este resultado confirma que la determinación del $n\text{H}_2$ consumido y de $n\text{H}_2\text{S}$ producido son correctas, por lo tanto implica que además de reducir sulfuros se reducen otras especies durante el experimento.

Con base en estos resultados, se puede decir que el pico de H_2S producido por la eliminación de azufre débilmente enlazado en el catalizador CoMo-C450-R10, no tiene una contribución de H_2S adsorbido en la superficie del soporte, probablemente debido a que el Mo se deposita justamente en los sitios en los que se adsorbe H_2S en la alúmina.

Además de descartar la presencia de H_2S adsorbido en el soporte en catalizadores promovidos, también se ha descartado la presencia de H_2S ó azufre elemental absorbidos molecularmente en cristales de MoS_2 [33]. Las posibles contribuciones restantes para el primer pico de reducción son:

- Eliminación de grupos SH débilmente adsorbidos (formación de sitios CUS)

- Formación de vacantes de azufre (reducción de especies superficiales MoS₂)

Éstas en teoría se pueden relacionar con la actividad catalítica. Sin embargo, pese a estos avances no es posible asegurar que todo el S_x se verá reflejado en el primer pico de producción de H₂S de la reducción del catalizador, porque se observó que algo de S_x se elimina durante el procedimiento entre TPS y TPRS, sin importar las condiciones (tiempo y temperatura) a las que se lleva a cabo. Por lo tanto este pico en el mejor de los casos podría ser un aproximado del número de sitios CUS.

Para que el aproximado sea lo más cercano a la realidad, el tiempo de desplazamiento de gas de activación del reactor deber ser sólo el necesario y debe realizarse a temperatura ambiente. Considerando lo anterior, las condiciones en las que se llevó a cabo el procedimiento entre TPS y TPRS en los siguientes experimentos de este trabajo fueron: 45 min Ar @ T_{amb}.

4.1.3 Influencia del cambio en la masa en la forma de los termogramas.

Para estudiar el desplazamiento del pico asociado a la reducción de sulfuro de cobalto se realizaron experimentos TPRS del catalizador CoMo-C450-R10 cambiando la masa de la muestra entre 50, 100 y 200 mg.

Las figura 11 muestra los termogramas de los experimentos TPRS del espectrofotómetro UV-vis (TPRS-UV) y del DCT (TPRS-DCT). Para analizar los termogramas, estos se dividieron en tres diferentes regiones de temperatura: baja (<550 K), intermedia (550-1100 K), alta (1100-1310 K).

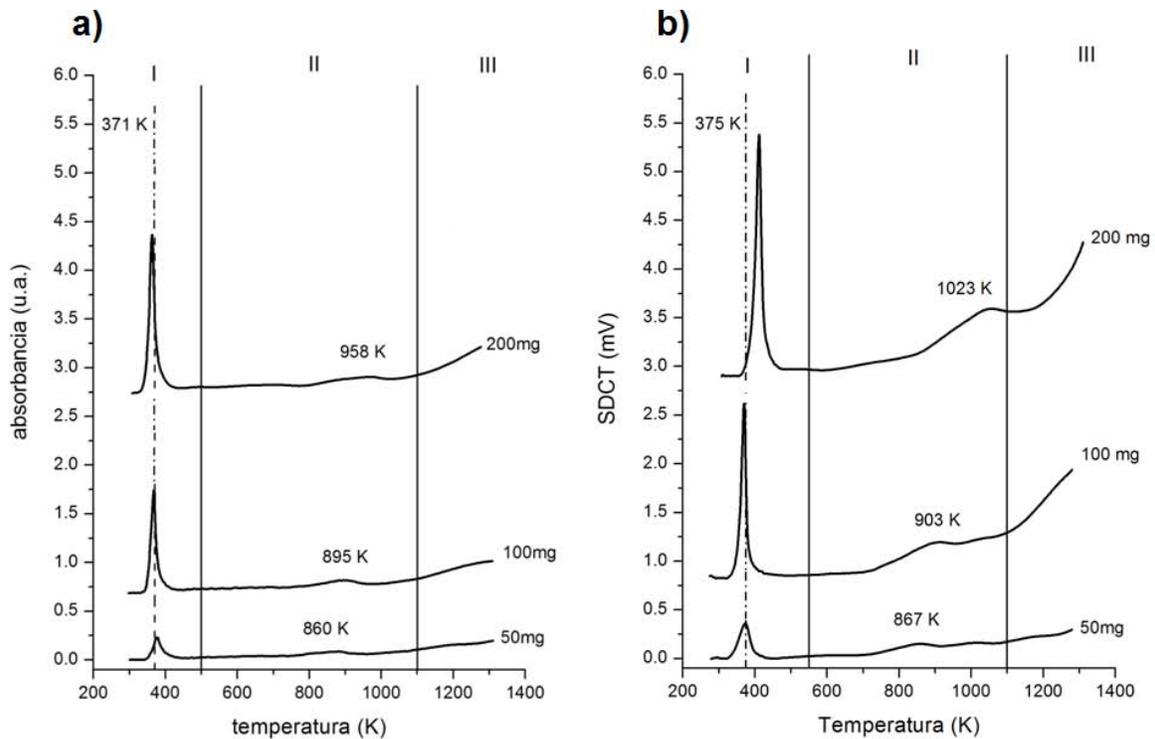


Figura 11 Termogramas TPR-S de CoMo-C450-R10 cambiando la masa de muestra; a) Termogramas TPR-S del UV; b) Termogramas TPR-S del DCT

En la región I de la figura 11.a, se observa un pico con máximo en 371 K, el cual es asignado a la eliminación de azufre sobrestequiométrico (S_x), este mismo pico se observa en la figura 11.b con máximo en 375 K.

Tanto en la figura 11.a como en la 11.b, se observa que la intensidad del pico en la región de baja temperatura aumenta con la masa de catalizador, es decir a mayor cantidad de masa, se hace más intenso manteniendo el mismo máximo de temperatura. Esto se debe a que se trata de un evento controlado por la cinética de la reacción.

De acuerdo a Afanasiev [30] los picos de termogramas TPRS que se deben a eventos cinéticos tienen un máximo de temperatura constante sin importar cambios en las condiciones experimentales (como la masa ó flujo de gas) pero su intensidad sí cambia, como se observa en la figura 11.

A continuación se muestra el cálculo del número de moles de hidrógeno consumido y de sulfuro de hidrógeno producido en la región de baja temperatura. Los resultados se presentan en la tabla 6.

Tabla 6 Cálculo nH_2 y nH_2S del primer pico (cambio de masa)			
Masa de Catalizador (CoMo-C450)	Hidrógeno consumido (μmol)	Sulfuro de hidrógeno producido (μmol)	Relación nH_2/nH_2S
50mg	29	17	1.7
100mg	79	42	1.9
200mg	134	67	2.0

En la tabla 6, se aprecia que el número de moles de hidrógeno consumido y de sulfhídrico producido incrementa conforme aumenta la masa de catalizador. Esto implica que al aumentar la masa, existe una mayor cantidad de vacantes de azufre en el catalizador, lo cual es una consecuencia lógica porque si la masa de la muestra incrementa entonces también incrementa la cantidad de metal (fase activa) que se analiza y por ende el número de sitios vacantes de azufre también aumenta.

De la tabla, también es evidente que la relación nH_2/nH_2S es mayor a la unidad, lo cual concuerda con el resultado obtenido en la sección anterior. Como ya se mencionó esto se debe a la presencia en el catalizador de especies que no son sulfuros.

Ahora se analizará la región de temperatura intermedia (región II), en la que se observa tanto la reducción de especies superficiales de MoS_2 , como la reducción de Co_9S_8 . Para poder observar los procesos que corresponde a esta región de temperatura. se hicieron acercamientos de los termogramas en el intervalo de temperaturas 500-1200 K. Estos se muestran en la figura 12.

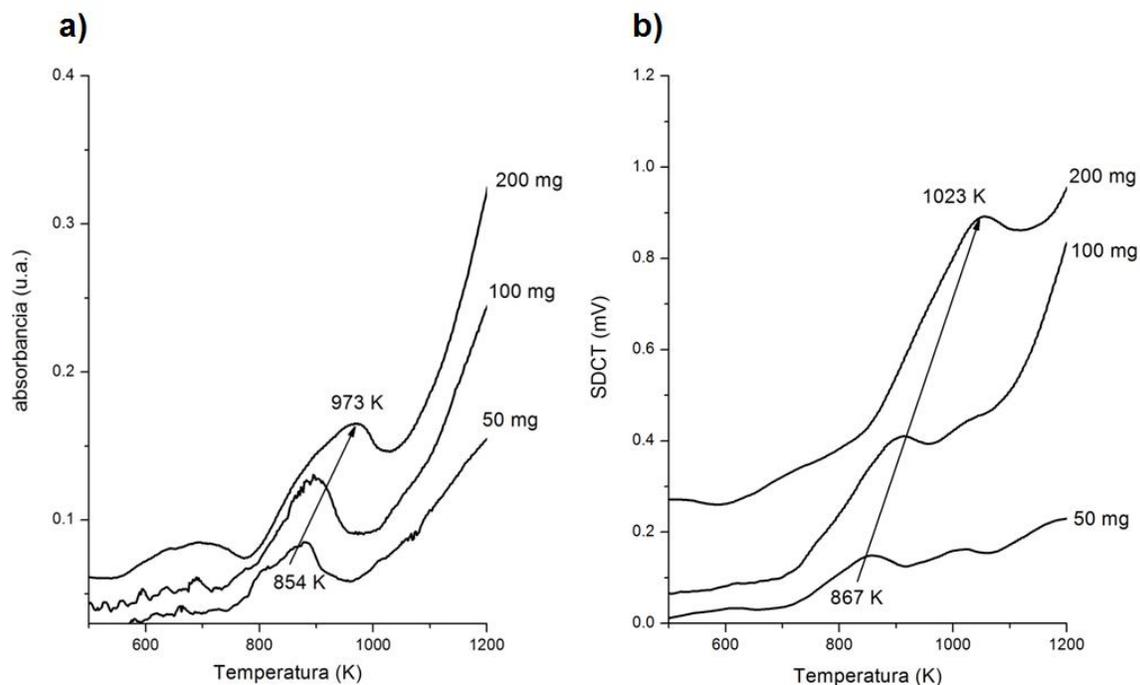


Figura 12 Termogramas TPRS entre 500-1200K cambiando la masa de catalizador; a) TPRS-UV; b) TPRS-DCT.

En la figura 12.a se observa un pico entre 850-1000 K cuyo máximo cambia gradualmente hacia mayor temperatura con la masa. El mismo pico se presenta en la figura 12.b y también se observa un desplazamiento del máximo conforme aumenta la masa de la muestra.

Un desplazamiento similar se ha observado en sistemas $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ al variar la cantidad de Níquel (Ni) en la muestra. En ese caso el cambio gradual del máximo del pico intermedio hacia mayor temperatura, se atribuye al incremento de la cantidad de sulfuro de níquel libre en el sistema conforme se incrementa la carga de Ni [30].

Cedeño et al. reportan que el pico de reducción a temperatura intermedia en catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ corresponde a la reducción de Co_9S_8 . Se explica que esta asignación se debe a que la reducción de Co_9S_8 no soportado se observa en ese mismo intervalo de temperatura [29].

El desplazamiento del máximo de este pico hacia mayor temperatura se atribuye a un incremento en la cantidad de sulfuro de cobalto en el sistema. Este hecho experimental puede ser utilizado en la comparación de catalizadores. Por ejemplo, si se cambia el procedimiento de preparación manteniendo el contenido metálico inalterado, entonces el desplazamiento hacia mayor temperatura del pico de reducción de Co_9S_8 en los termogramas TPRS, se podrá relacionar con un incremento en la cantidad de sulfuro de cobalto en el sistema y por ende con el nivel de promoción de los diferentes catalizadores.

4.1.4 Cálculo del ΔH_{red} de catalizadores HDS promovidos.

Se estudió la región de alta temperatura de termogramas TPRS del catalizador CoMo-C450-R10, a través del cálculo del ΔH_{red} de muestras de diferente masa (50, 100 y 200 mg).

En la región III de las figura 11 (11.a y 11.b) se observa un ascenso exponencial el cual se ha asignado a la reducción de sulfuro de molibdeno tipo bulk [30].

La reducción en esta región es un evento controlado termodinámicamente. Los picos en los termogramas TPR que se deben a eventos controlados termodinámicamente se caracterizan por [30]:

- Sección que asciende exponencialmente.
- Intensidad constante (sin importar masa de la muestra o flujo de gas).
- Cambio de la posición del máximo con la masa.

Siguiendo el análisis de Afanasiev [30] de los termogramas TPR, es posible hacer el cálculo de la entalpía de reducción (ΔH_{red}) de la muestra (ver anexo 7.3).

Si el termograma de reducción del catalizador CoMo-C450-R10 es presentado en coordenadas $1/T - \ln[\text{H}_2\text{S}]$ “coordenadas tipo Arrhenius”, la curva de reducción del bulk tiene una sección lineal en el rango de 1080- 1270 K (este rango varía dependiendo de la muestra analizada), a partir de la pendiente de esta sección se calcula el ΔH_{red} .

La figura 13 es una gráfica en coordenadas “tipo Arrhenius”. Se puede observar una sección lineal entre 1080-1270 K en la que la pendiente (m) corresponde a $\Delta H_{\text{red}}/R$.

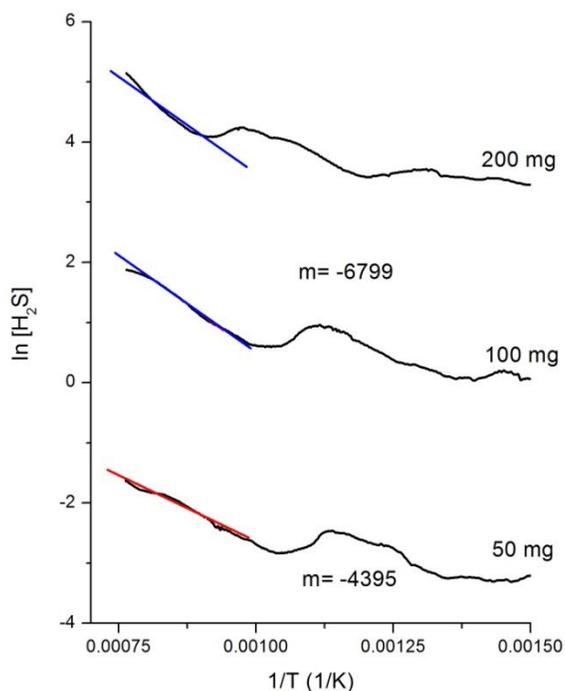


Figura 13 Termograma de la reducción de catalizador CoMo-C450-R10 en coordenadas $1/T$ - $\ln[H_2S]$.

Para calcular el ΔH_{red} de las diferentes muestras, primero se buscó ajustar una línea recta a la sección lineal del termograma. La sección lineal de la muestra de 100 mg fue la que mejor se ajustó a una línea recta y por lo tanto se tomó la pendiente de la sección lineal de esta muestra como referencia. Posteriormente se buscó coincidencia entre la pendiente de la sección lineal de la muestra de 100 mg y la pendiente de las muestras de 50 y 200 mg. Se encontró coincidencia entre la pendiente de la muestra de 100 y 200 mg. Las líneas azules en la figura 13 son una representación gráfica de la regresión lineal que se realizó para obtener el valor del ΔH_{red} de las muestras de 100 y 200 mg.

No se encontró una concordancia aceptable entre la pendiente de la muestra de 100 mg y la de 50 mg, por lo que se obtuvieron dos valores diferentes para la pendiente de la sección lineal y por lo tanto dos valores diferentes para el ΔH_{red} . La regresión lineal que se realizó para la muestra de 50 mg se representa con una línea roja en la figura 13. En la tabla 7 se encuentra el valor calculado para el ΔH_{red} de las muestras estudiadas.

Tabla 7. $\Delta H^{\circ}_{\text{red}}$ de CoMo-C450-R10 cambiando la masa			
Muestra	$\Delta H^{\circ}_{\text{red}}/R$	$\Delta H^{\circ}_{\text{red}}$ (kJ/g at. S)	R^2
CoMo - 50 mg	4395	40	0.94
CoMo – 100 & 200 mg	6799	61	0.99

De los datos de la tabla 7, es evidente que el valor del ΔH de reducción de la muestra de 50 mg (pendiente más chica) es menor que el de 100 y 200 mg. Esto no se debe a que 50 mg de catalizador sean más fáciles de reducir que 200 mg, sino que la masa de la muestra es tan pequeña que el equipo no puede seguir el experimento adecuadamente.

El ΔH_{red} de las muestras de 100 y 200mg es 61 kJ/g at. S. Comparando el valor de ΔH_{red} obtenido con el de MoS_2 bulk de la literatura (86 ± 3 kJ/g at S) [30] se encontró que el obtenido es menor. Esto quiere decir que las partículas de MoS_2 en el catalizador promovido se reducen más fácilmente, probablemente debido a que la introducción del Co en la partícula de MoS_2 hace más defectuoso el cristal [18].

En conclusión, los resultados de los experimentos realizados con 50 mg de catalizador no son confiables y se observó que tanto en los perfiles de 100 como de 200 mg se aprecian claramente los diferentes procesos de reducción, sin embargo se decidió continuar el trabajo utilizando la carga de metal en 100 mg de muestra como base para calcular la cantidad de catalizador a utilizar en los siguientes experimentos.

Considerando los puntos señalados en este resumen, se iniciará el análisis de los termogramas TPRS de los catalizadores Mo/Al₂O₃-R3 & R10 y de CoMo/Al₂O₃-R3 & R10

4.2 Influencia en el nivel de sulfuración de la adición de ácido cítrico y el cambio en la velocidad de calentamiento en catalizadores no promovidos de sulfuro de molibdeno.

Para estudiar la influencia de la adición de ácido cítrico (AC) y el cambio en la velocidad de calentamiento durante la activación, en el nivel de sulfuración de los catalizadores Mo/Al₂O₃ se realizaron experimentos TPS y TPRS a una serie de cuatro catalizadores de sulfuro de molibdeno soportado en alúmina en los que se cambió la relación AC/metal desde 0 hasta 2 (ver anexo 1), además cada catalizador se caracterizó utilizando dos velocidades de calentamiento durante la sulfuración (3 K/min y 10 K/min).

4.2.1 Consideraciones generales.

- El procedimiento entre TPS y TPRS se realizó de acuerdo a lo concluido en la sección 4.1: 45 min en Ar @ Tamb.
- Se mantuvo constante la cantidad de metal en todos los experimentos (11 mg de Mo y 2.88 mg de Co). Se tomaron como base los catalizadores calcinados. En el anexo 7.4 se detalla ampliamente esta consideración.
- Se utilizó un reactor de menor volumen al utilizado en los experimentos anteriores porque se encontró que los procesos de reducción se observan mejor al utilizar este reactor (ver anexo 7.5).
- Se hará referencia a los catalizadores no promovidos sulfurados a una velocidad de 3 K/min como: catalizadores Mo/Al₂O₃-R3 y a sus análogos sulfurados a 10 K/min se les llamará: Mo/Al₂O₃-R10.
- Cuando se hable del conjunto de catalizadores no calcinados sulfurados a 3 K/min, se utilizará la abreviatura MoAC(X)-R3 y cuando se hable de los mismos catalizadores sulfurados a 10 K/min se utilizará la abreviatura

MoAC(X)-R10, donde X=0,1,2 y las terminaciones R3 y R10 hacen alusión a la velocidad a la que se sulfuraron los catalizadores.

A continuación se presentan los resultados y discusión de la caracterización TPRS de los catalizadores. Para poder analizar más fácilmente los termogramas, estos se dividieron en tres diferentes regiones de temperatura: baja (<550 K), intermedia (550 – 1050 K) y alta (1050 – 1310 K). Primero se presentarán los termogramas de los catalizadores Mo/Al₂O₃-R3.

4.2.2 Análisis de la región de baja temperatura (región I) de catalizadores no promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.

Primero se analizarán los resultados de la región de baja temperatura (región I) de los termogramas TPRS de los catalizadores Mo/Al₂O₃-R3.

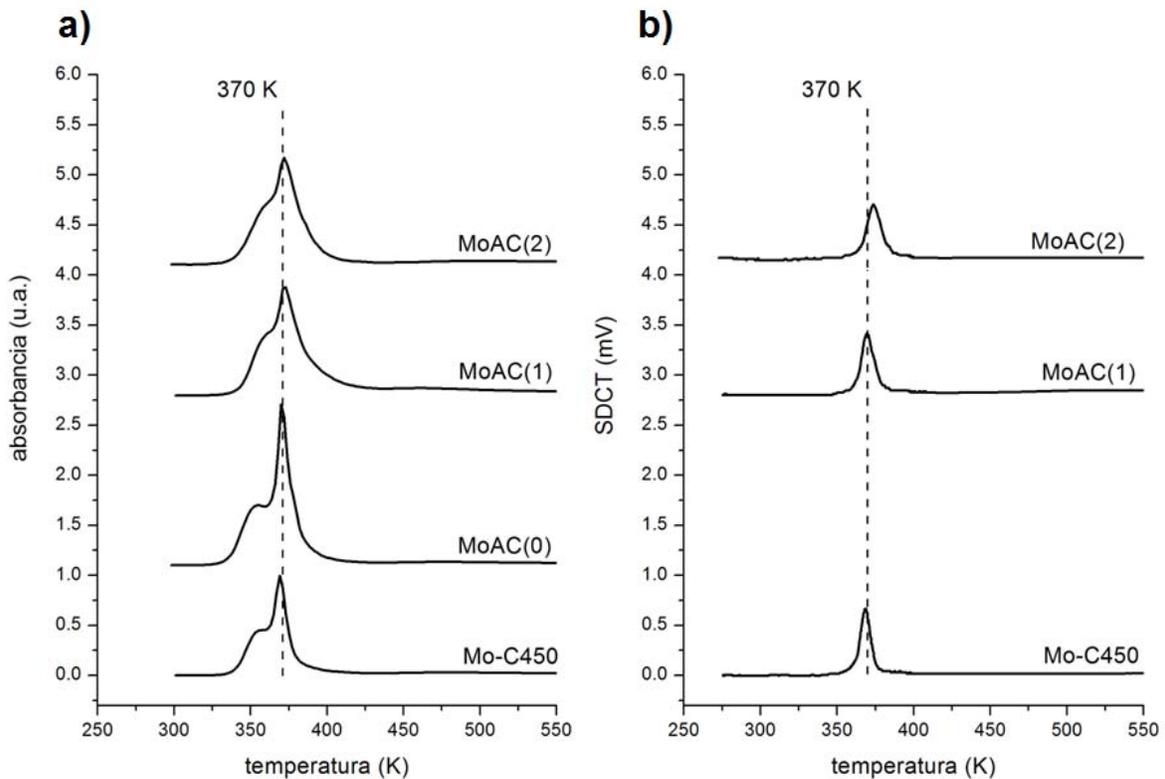


Figura 14. Termogramas TPRS de los catalizadores Mo/Al₂O₃ - R3 entre 250-550 K; a) producción de H₂S (TPRS-UV); b) consumo de H₂ (TPRS-DCT)

En la figura 14.a se muestra la producción de sulfuro de hidrógeno (TPRS-UV) y en la figura 14.b se observa el consumo de hidrógeno (TPRS- DCT) en la región de baja temperatura (región I) durante la reducción de los catalizadores Mo/Al₂O₃-R3.

En los termogramas de TPRS-UV (figura 14.a), en todas las muestras se observa un hombro entre 330-360 K y un pico con máximo en 370 K. En los termogramas TPRS-DCT (figura 14.b) sólo se observa un pico con máximo en 370 K, por lo que se deduce que el hombro en los termogramas TPRS-UV corresponde a un proceso de desorción de H₂S. Esto quiere decir que hay sitios disponibles en la alúmina para la adsorción de ácido sulfhídrico, lo que implica que la fase activa no está distribuida en toda la superficie del soporte.

Oyamoto et al. [32] realizaron experimentos de desorción a temperatura programada de H₂S (TPD) en catalizadores de óxido de molibdeno soportado en alúmina (MoO₃/Al₂O₃) y de sulfuro de molibdeno soportado en alúmina (MoS₂/Al₂O₃) en los que cambiaron el contenido de metal (Mo) en el catalizador desde 2.5 %wt hasta 10 %wt. Al analizar los perfiles de temperatura del catalizador oxidado, encontraron que conforme aumenta la cantidad de metal los picos asignados a la desorción α y β de H₂S disminuyen hasta desaparecer completamente cuando el contenido de Mo es 10%wt, sin embargo al estudiar los perfiles de los catalizadores sulfurados sí observaron estos picos de desorción, aún cuando el contenido de Mo en el catalizador es 10% wt. Ellos proponen que al sulfurar el catalizador MoO₃/Al₂O₃ se recupera una porción importante de la superficie de la alúmina, lo que sugiere rompimiento de enlaces Al-O-Mo y el reacomodo de la fase activa sobre el soporte.

Cuando el molibdeno se deposita en la alúmina se forman enlaces Al-O-Mo. El ión aluminio involucrado en este enlace puede tener geometría tetraédrica u octaédrica.

Los iones Mo depositados en sitios en los que el ión Al tiene una geometría tetraédrica son más difíciles de sulfurar que aquellos en los que el ión Al tiene geometría octaédrica.

Dado que el Mo se deposita en la alúmina a través de un enlace Mo-O, se puede pensar que el Mo no se depositará en los sitios en donde se observa desorción α de H_2S , porque éstos solo constan de un ión Al tetraédrico y no cuentan con un hidroxilo que permita formar los enlaces Al-O-Mo.

Considerando que la carga de molibdeno depositada en el catalizador (11% wt) es superior a la calculada para formar una monocapa sobre el soporte (2.8 at. Mo/nm²), que por impecable que sea la preparación del catalizador es difícil lograr que el molibdeno este uniformemente distribuido en una monocapa y que existen cálculos teóricos que indican que más del 34% de los iones Al en la alúmina se encuentran en coordinación tetraédrica [34], es posible pensar que el Mo está lo suficientemente aglomerado como para dejar sitios descubiertos (en específico Al^{3+}_{tetra}) en la alúmina para adsorber H_2S , explicando la aparición de un pico de desorción α de H_2S junto con el primer pico de reducción del catalizador Mo/Al₂O₃.

En este primer pico no se puede ignorar que el hombro de desorción α de H_2S se encuentra menos definido conforme aumenta la cantidad de AC en el catalizador (figura 14.a). Como ya se mencionó, el Mo no se deposita en estos sitios, pero se puede pensar que las partículas de MoS₂ depositadas en el soporte pueden cubrirlos. Si esto es cierto, el hecho de que el hombro este menos definido conforme aumenta la cantidad de AC en el catalizador, quiere decir que hay una mayor cantidad de Mo distribuido sobre la superficie del soporte. Otra posibilidad es que el AC interactúe directamente con los sitios de adsorción de H_2S en la alúmina disminuyendo la cantidad de sitios disponibles para la adsorción, lo que también se traduciría en un hombro menos definido.

El análisis de esta sección permitió asignar claramente el hombro observado en los termogramas TPRS a desorción α de H_2S . Se señaló que el Mo no se deposita en estos sitios, sin embargo la disminución de la contribución de H_2S adsorbido de esta manera, en el primer pico de reducción conforme incrementa la cantidad de AC en el catalizador, puede indicar: ya sea mejor distribución de la fase activa ó interacción entre el AC y estos sitios.

Ahora se analizarán los termogramas TPRS de los mismos catalizadores en la misma región de temperatura, pero sulfurados a una velocidad de 10 K/min. Estos se muestran en la figura 15.

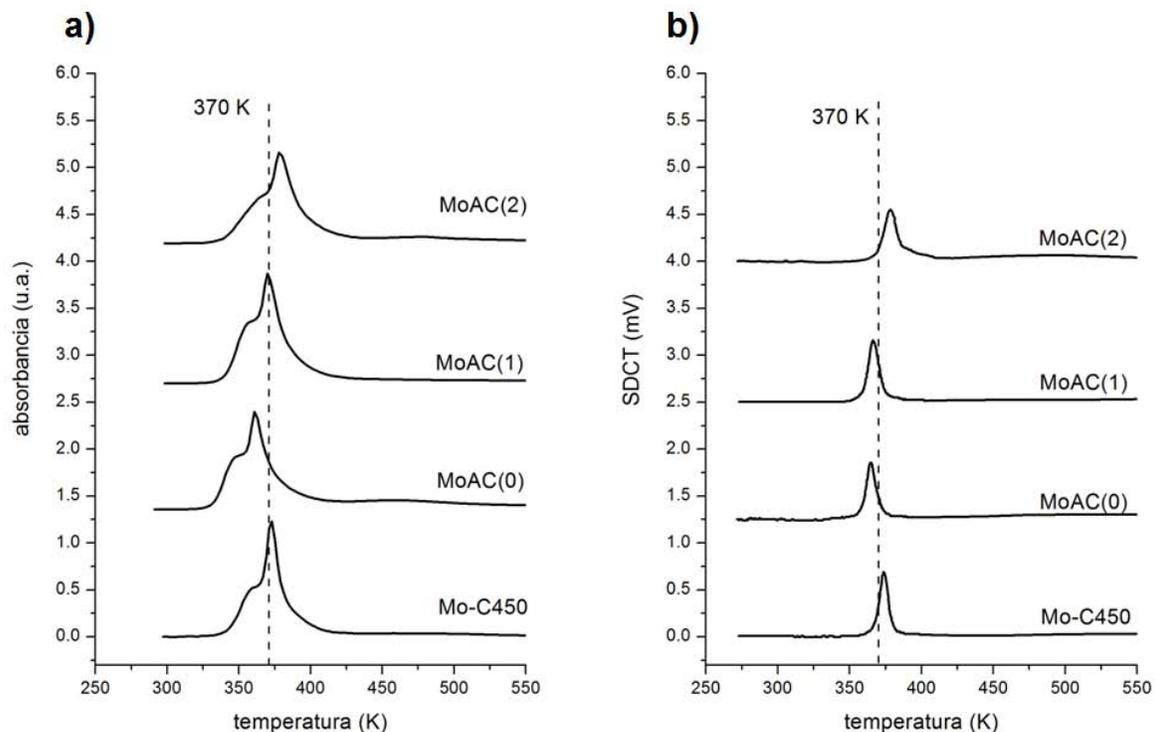


Figura 15 Termogramas TPRS de Mo/Al₂O₃ – R10 entre 250-550 K; a) producción de H₂S (TPRS-UV); b) consumo de H₂ (TPRS-DCT)

En los termogramas TPRS-UV de los catalizadores Mo/Al₂O₃-R10 (figura 15.a) se observa el hombro de desorción α de H₂S entre 330 - 360 K y un pico con máximo en ~370 K. En los termogramas TPRS-DCT (figura 15.b) sólo se observa un pico con máximo en ~370 K.

Al observar los termogramas TPRS del catalizador calcinado y de la muestra no calcinada y sin AC, es notable que el hombro de Mo-C450-R10 está tan marcado como el de MoAC(0)-R10, esto podría indicar que el catalizador calcinado tiene virtualmente la misma cantidad de sitios disponibles para la adsorción de H₂S que la muestra MoAC(0)-R10. En cambio, es evidente que en MoAC(2)-R10 el hombro es mucho menos marcado que en las demás muestras. Como ya se vio, esto se

podría interpretarse como que la dispersión de la fase activa es mejor ó que el AC interactúa con la alúmina disminuyendo el número de sitios de adsorción de H₂S.

Al terminar el primer pico de reducción, se ha observado entre 520 – 550 K, un pequeño pico el cual con base en cálculos teóricos ha sido asignado a la eliminación de un átomo de azufre por átomo de Mo, provocando un decremento en la cobertura de los bordes de azufre, desde 100% hasta 50%, es decir provocando la reducción de especies superficiales de MoS₂ [35]. Oyamoto et al. observaron en este mismo intervalo de temperatura un pico con máximo en 560 K, el cual asignaron a adsorción β de H₂S en los catalizadores MoS₂/Al₂O₃ [32].

El pequeño pico de reducción de especies superficiales MoS₂ coincide en temperatura con la desorción β de H₂S por lo tanto se desea averiguar si alguno de estos dos procesos se observa en los termogramas de los catalizadores Mo/Al₂O₃-R3 y Mo/Al₂O₃-R10. Dado que estos pequeños picos no se ven claramente en los termogramas, se graficaron los perfiles de temperatura en coordenadas 1/T vs ln[absorbancia ó SDCT], de esta manera se maximizan los cambios en la señal y es más fácil apreciar procesos de reducción ó desorción pequeños. En la figura 16 se muestran estos termogramas.

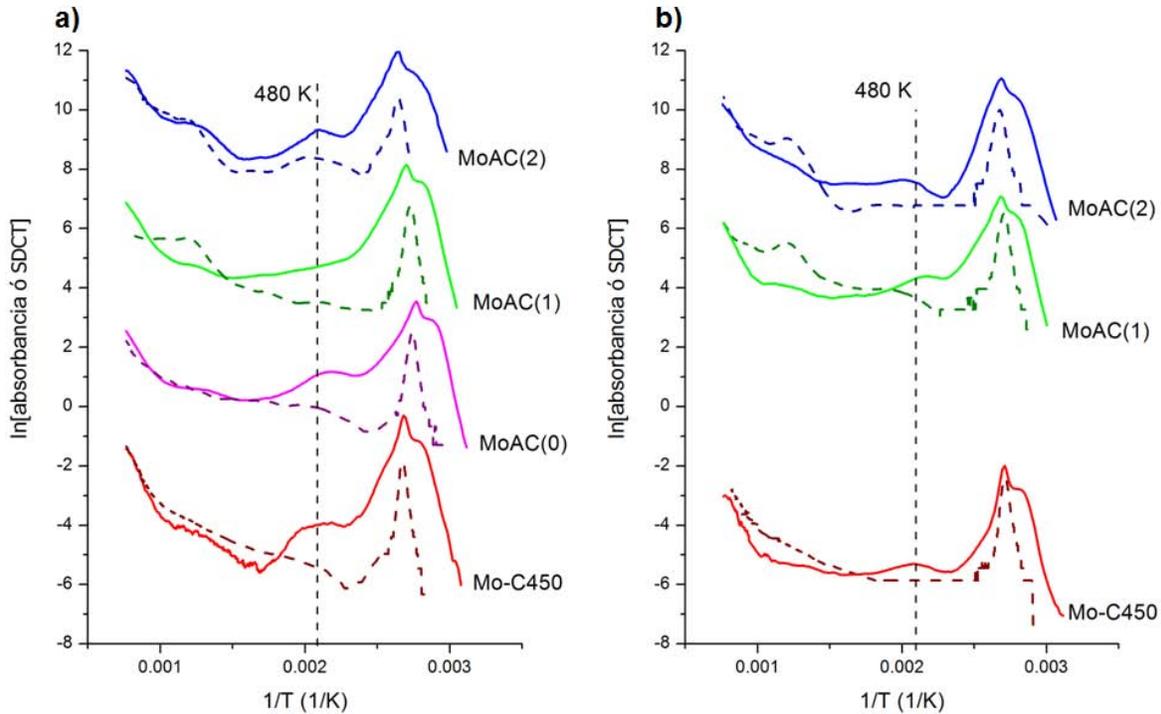


Figura 16 Termogramas TPRS – UV & DCT en coordenadas $1/T$ vs $\ln[\text{señal}]$. a) $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurados a 3 K/min; b) $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurados a 10 K/min; TPRS-UV (líneas sólidas); TPRS-DCT (líneas punteadas).

En la figura 16.a en los perfiles TPRS-UV (líneas sólidas), se ve un pequeño pico con máximo en ~ 480 K, este no se observa en los perfiles TPRS-DCT (líneas punteadas). Lo que implica que el proceso al que corresponde este pico es desorción de H_2S . Además, por la temperatura a la que sucede es probable que se trate de desorción $\beta\text{-H}_2\text{S}$.

En la figura 16.b en los perfiles TPRS-UV, también se observa un pico con máximo en 480 K y en general no se observa consumo de H_2 que corresponda al pico de producción de H_2S .

Es importante recordar que fue necesario maximizar las diferencias en la intensidad de la señal para poder observar este pico, lo cual no es sino un reflejo de lo pequeña que es esta contribución comparada con procesos como el de eliminación de azufre sobrestequiométrico. Considerando que la información que proviene de una señal tan pequeña es susceptible a ser afectada por el error intrínseco al equipo (ruido, inestabilidad), es conveniente procesar la información que se obtiene de la observación global de los termogramas sin profundizar en

particularidades. En este caso la tendencia general indica que se observa un pequeño pico de producción de H_2S con máximo en 480 K sin consumo de H_2 que corresponda a este, por lo tanto el proceso observado se asigna a desorción β de H_2S .

Ya que todos los procesos observados en esta región de temperatura han sido explicados, se analizarán los cambios en el número de moles de H_2 consumido y H_2S producido en esta región del termograma. Al calcular la producción de H_2S y el consumo de H_2 se colocó una línea base desde la temperatura inicial (T_0) hasta 550 K, para eliminar la contribución de β - H_2S en el primer pico.

Tabla 8. Cálculo nH_2 y nH_2S para catalizadores Mo/Al_2O_3 - R3 & R10 (región I)			
Catalizador	hidrógeno consumido (μmol)	sulfuro de hidrógeno producido (μmol)	nH_2/nH_2S
Mo-C450 - R3	17	38	0.4
MoAC(0) - R3	-	62	-
MoAC(1) - R3	21	62	0.3
MoAC(2)-R3	22	54	0.4
Mo-C450 - R10	18	54	0.3
MoAC(0) - R10	20	63	0.3
MoAC(1) - R10	20	63	0.3
MoAC(2)-R10	29	55	0.5

En la tabla 8 se observa de forma general que el consumo de H_2 incrementa al añadir AC al catalizador.

El H_2 consumido en esta etapa puede provenir de dos diferentes procesos:

- eliminación de grupos SH débilmente enlazados a MoS_2 (formación de sitios CUS).
- reducción de especies superficiales de MoS_2 (formación de vacantes de azufre).

Por lo tanto estos resultados indican, que el incremento del contenido de AC en el catalizador puede generar una mayor cantidad de sitios CUS ó aumenta la reducibilidad de la fase activa.

La producción de H_2S no muestra una tendencia clara, sin embargo lo que es común en todas las muestras es que ésta es mayor al consumo de H_2 , de hecho la relación nH_2/nH_2S más grande es 0.5 lo cual indica que se produce cerca del doble de H_2S de lo que se consume H_2 . Esto se debe a la evidente contribución de H_2S adsorbido en el soporte en el primer pico de reducción de los catalizadores, lo cual demuestra que por lo menos en los catalizadores no promovidos la contribución de H_2S adsorbido en el soporte es significativa.

Al comparar el consumo de H_2 y la producción de H_2S entre los catalizadores Mo/Al_2O_3-R3 y Mo/Al_2O_3-R10 , se observa que en general los valores obtenidos son similares, esto se refleja en lo pequeñas que son las variaciones en los valores en la relación nH_2/nH_2S . Es decir al comparar la relación nH_2/nH_2S del catalizador $Mo-C450-R3$ y la del $Mo-C450-R10$ se encuentra que estas son muy similares y lo mismo sucede al comparar el resto de los catalizadores de la misma manera. Esto parece indicar que la velocidad de calentamiento durante la sulfuración del catalizador, no tiene un impacto significativo en la cantidad de sulfuro de hidrógeno producido en la región de baja temperatura del termograma, en otras palabras, no aumenta ó disminuye la cantidad de vacantes de azufre que se forman en el catalizador.

Como ya se mencionó, la producción de H_2S corresponde a tres procesos diferentes (desorción de H_2S , eliminación de grupos SH y formación de vacantes de azufre), La proporción de H_2S que corresponde a cada proceso no puede ser determinada con seguridad porque los diferentes procesos se traslapan, sin embargo este hecho no es un punto débil de este trabajo, ya que es gracias a que se tuvo el cuidado de definir claramente el procedimiento entre TPS y TPRS y a que se decidió comparar muestras de catalizador donde la cantidad de metal se mantuvo constante es que se pueden observar claramente los diferentes procesos

que contribuyen al primer pico de los termogramas TPRS de catalizadores HDS no promovidos.

Existen trabajos publicados [24, 25, 28] en los que el pico asignado a la eliminación de azufre sobrestoquiométrico se relaciona con la cantidad de sitios CUS en el catalizador. Sin embargo los resultados de este trabajo demuestran que no solo es impreciso cuantificar los sitios coordinativamente insaturados de esta forma (esto porque la intensidad de este pico depende del procedimiento entre TPS y TPRS) sino que es equivocado hacerlo tomando como referencia la cantidad de H_2S producido en la región de baja temperatura del termograma, esto debido a que la producción de H_2S en esta región corresponde a tres procesos diferentes, uno de ellos es la desorción de H_2S del soporte. Por lo tanto se concluye que si se desea obtener información acerca del número de vacantes de azufre en el catalizador, del primer pico de reducción de catalizadores HDS, se debe analizar el consumo de hidrógeno y no la producción de sulfuro de hidrógeno, además de que el procedimiento entre TPS y TPRS debe tomar solo el tiempo necesario para desplazar el gas de activación del sistema y se debe realizar a temperatura ambiente.

4.2.2 Análisis de la región de temperatura intermedia (región II) de catalizadores no promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.

En la región II de los termogramas TPRS de catalizadores Mo/Al_2O_3 se observa la reducción de especies superficiales de MoS_2 [36]. Para estudiar el impacto que tiene la adición de AC en la formación de estas especies, se analizarán los termogramas TPRS de los catalizadores Mo/Al_2O_3 -R3 y Mo/Al_2O_3 -R10 en esta región de temperatura. En la figura 17 se muestran los termogramas de los catalizadores Mo/Al_2O_3 -R3.

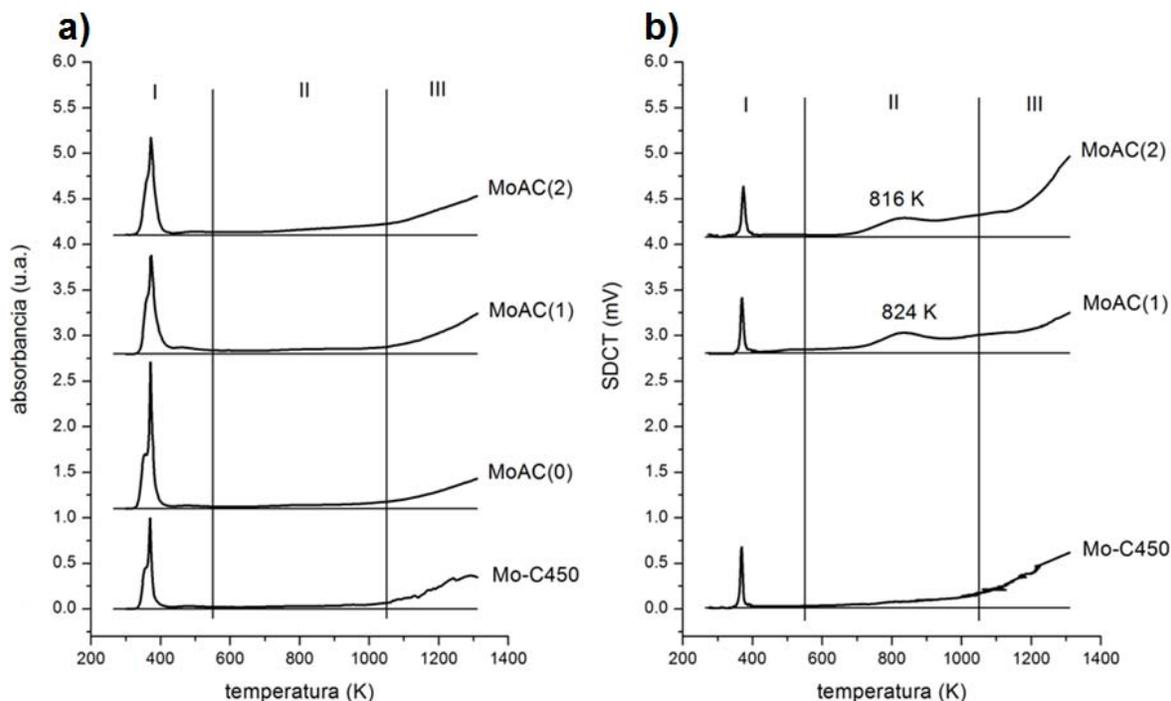


Figura 17 Termogramas TPRS de Mo/Al₂O₃-R3 - R3 entre 200-1400 K; a) producción de H₂S (TPRS-UV); b) consumo de H₂ (TPRS-DCT).

En la figura 17.a, en la región de temperatura intermedia, se observa un ligero incremento en la producción de H₂S con la adición de AC al catalizador. Este ligero incremento en la señal se podría relacionar con la presencia de una mayor cantidad de especies superficiales MoS₂.

En los termogramas del DCT (figura 17.b) de los catalizadores con AC (MoAC(1)-R3, MoAC(2)-R3) en la región de temperatura analizada), se observa un pico con máximo ~820 K. Este pico no se encuentra en el catalizador calcinado (Mo-C450-R3), además en los termogramas TPRS-UV no se aprecia producción de H₂S que corresponda a este consumo de H₂, por lo tanto se deduce que el proceso observado no corresponde a la reducción de un sulfuro.

Se ha reportado que en catalizadores NiW/Al₂O₃ con AC, las moléculas de ácido cítrico se transforman parcialmente en depósitos carbonosos durante la sulfuración [26]. Es probable que en los catalizadores Mo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃ suceda algo similar al añadir AC y lo que se observe en el TPRS-DCT en la región

de temperatura intermedia de los catalizadores con AC sea la eliminación de depósitos carbonosos.

A continuación se presentan los resultados de la caracterización TPRS de los catalizadores Mo/Al₂O₃-R10. En la figura 18 se observan los termogramas completos de estos catalizadores.

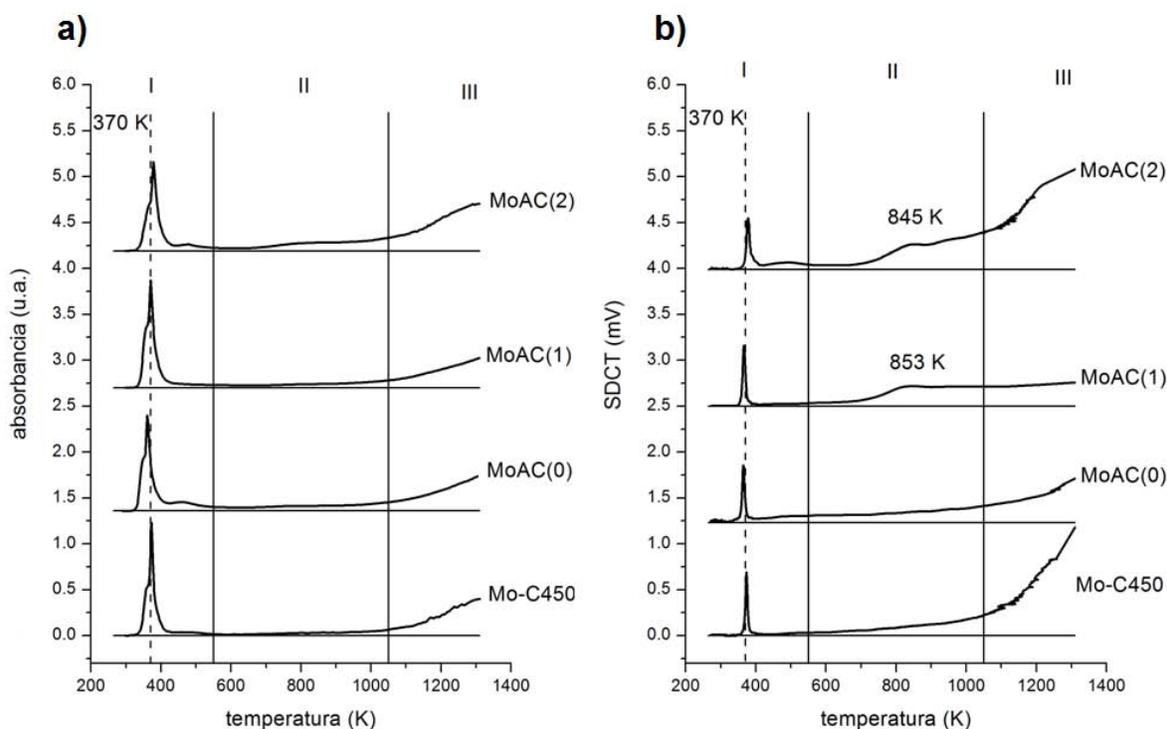


Figura 18 Termogramas TPRS de Mo/Al₂O₃ – R10 entre 200-1400 K; a) producción de H₂S (TPRS-UV); b) consumo de H₂ (TPRS-DCT).

En los termogramas TPRS-UV (figura 18.a) se aprecia un ligero incremento en la intensidad de la señal en la región de temperatura intermedia con la adición de AC, lo cual coincide con lo observado en los termogramas de los catalizadores Mo/Al₂O₃-R3.

En los termogramas TPRS-DCT (figura 18.b) se observa nuevamente ~849 K el pico asignado a la reducción de residuos carbonosos de AC, sin embargo en estos termogramas el pico está menos definido que en los de los catalizadores Mo/Al₂O₃-R3. En especial, en el perfil de temperatura de la muestra MoAC(1)-R10

parece que este pico se traslapa con el ascenso asignado a la reducción de MoS₂ tipo bulk.

Con la intención analizar a mayor profundidad el impacto de la adición de AC en el consumo de H₂ y producción de H₂S en esta región del termograma, se calculó el número de moles de hidrógeno y de sulfuro de hidrógeno consumidos y producidos respectivamente. Los resultados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Cálculo nH₂ y nH₂S para catalizadores Mo/Al₂O₃ - R3 & R10 (región II)			
Catalizador	hidrógeno consumido (μmol)	sulfhídrico producido (μmol)	nH₂/nH₂S
Mo-C450 - R3	57	35	1.6
MoAC(0) - R3	-	35	-
MoAC(1) - R3	144	45	3.2
MoAC(2) - R3	124	55	2.3
Mo-C450 - R10	98	27	3.7
MoAC(0) - R10	94	50	1.9
MoAC(1) - R10	146	42	3.4
MoAC(2) - R10	199	64	3.1

En la tabla 9, se observa que el consumo de hidrógeno de los catalizadores calcinados es sustancialmente menor al de los catalizadores con AC. Esto se debe principalmente a que en la reducción de los catalizadores con AC también se consume hidrógeno debido a la eliminación de depósitos carbonosos.

Respecto a la producción de H₂S se observa un incremento con la adición de AC. En los catalizadores Mo/Al₂O₃-R3 va desde 35 μmol para el catalizador calcinado hasta 55 μmol para el catalizador MoAC(2)-R3 y en los catalizadores Mo/Al₂O₃-R10 va desde 27 μmol para el catalizador calcinado hasta 64 μmol para el catalizador MoAC(2)-R10. Estos resultados demuestran que la adición de AC sí se relaciona con la presencia de una mayor cantidad de especies superficiales de MoS₂.

Algo que no se puede ignorar es que el consumo de hidrógeno es mayor a la producción de sulfuro de hidrógeno en todos los catalizadores, inclusive en los calcinados. En estos se esperaría que la relación nH_2/nH_2S fuera 1, pero en realidad, es 1.6 para Mo-C450-R3 y 3.7 para Mo-C450-R10. En los catalizadores calcinados que la relación nH_2/nH_2S sea mayor a la unidad, indica que se reducen otras especies además de sulfuros, una posibilidad es que se trate de óxidos remanentes en el catalizador.

La reducción de MoO_3 se observa entre 700 – 1250 K, en dos diferentes pasos, primero de MoO_3 a MoO_2 (entre 700 -900 K) y luego de MoO_2 a Mo° (>1000 K) [37]. Este intervalo de temperatura (700 – 1250 K) coincide con el de la región II del termograma, por lo tanto es probable que además de observar la reducción de especies superficiales de MoS_2 , se presente la reducción de óxidos de Mo, lo cual explicaría el mayor consumo de hidrógeno observado en los catalizadores calcinados.

Al analizar los resultados de esta sección del termograma se encontró que la adición de AC sí genera un ligero incremento en la cantidad de H_2S producido en la región de temperatura en la que se observa la reducción de especies superficiales MoS_2 , lo cual se interpreta como que la adición de AC incrementa la cantidad de estas especies. Más importante aún fue la evidente presencia de especies que no son sulfuros en los catalizadores calcinados. Por la región de temperatura en la que se observa la reducción de estas especies, se propone que se traten de óxidos remanentes en el catalizador después de la sulfuración.

4.2.3 Análisis de la región de alta temperatura (región III) de catalizadores no promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.

En la región III se observa el ascenso exponencial de la señal, asignado a la reducción de partículas de MoS_2 tipo bulk. Ahora se analizará el consumo de hidrógeno y la producción de sulfuro de hidrógeno en esta región de alta temperatura, los resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Cálculo nH₂ y nH₂S para catalizadores Mo/Al₂O₃ - R3 & R10 (región III)			
Catalizador	hidrógeno consumido (μmol)	sulfuro de hidrógeno producido (μmol)	nH₂/nH₂S
Mo-C450 - R3	191	102	1.9
MoAC(0) - R3	-	82	-
MoAC(1) - R3	152	100	1.5
MoAC(2)-R3	224	122	1.8
Mo-C450 - R10	320	95	3.4
MoAC(0) - R10	144	96	1.5
MoAC(1) - R10	123	86	1.4
MoAC(2)-R10	402	140	2.9

Lo más relevante de los datos de la tabla 10. es que el consumo de hidrógeno es mayor a la producción de sulfuro de hidrógeno en todas las muestras. Esto es especialmente notable en los catalizadores calcinados Mo-C450-R3 y Mo-C450-R10. En el análisis de la región de temperatura intermedia se mencionó que se esperaba que la relación nH₂/nH₂S para estos catalizadores fuera 1 y que el hecho de que el valor de esta relación supere la unidad indica la presencia de especies que no son sulfuros. Como resultado de ese análisis, se propuso la presencia de óxidos, los cuales se reducen en el intervalo de temperatura de 700 – 1250 K. Dado que la región de alta temperatura abarca desde 1050 – 1310 K también se puede proponer la reducción de óxidos remanentes en el catalizador para explicar la diferencia entre el consumo de H₂ y la producción de H₂S. En específico se propone que en este intervalo de temperatura se observa la reducción de MoO₂ a Mo° [37].

4.2.4 Cálculo del ΔH_{red} de catalizadores no promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a 3 y 10 K/min.

Como se demostró en la sección 4.1.4, es posible calcular el ΔH_{red} a partir de la pendiente de la región de alta temperatura de los termogramas TPRS, si estos se reportan en coordenadas $1/T$ vs $\ln[\text{absorbancia}]$. Con el fin de analizar la influencia de la adición de AC en la reducibilidad de las partículas de MoS_2 , se calculó el ΔH_{red} para los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R3}$ y $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R10}$. Antes de analizar los valores obtenidos, se muestran a continuación las gráficas utilizadas para obtener los valores.

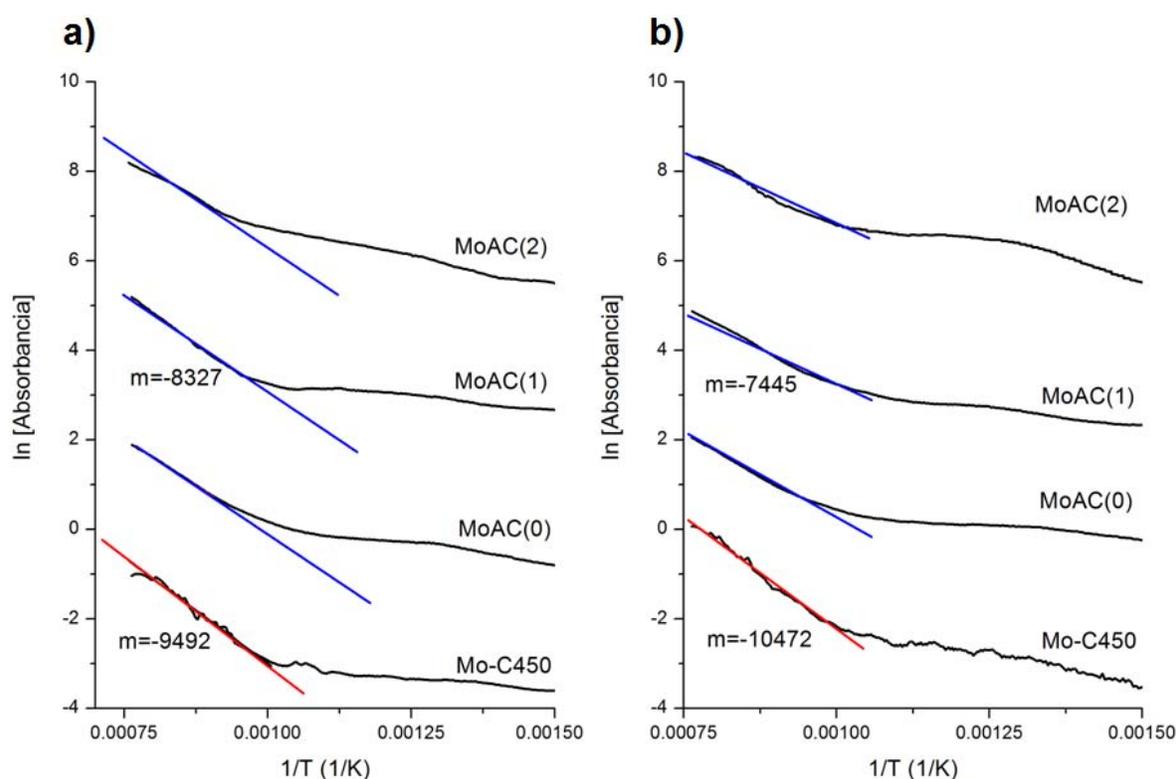


Figura 19 Termogramas TPRS – UV en coordenadas $1/T$ vs $\ln[\text{absorbancia}]$; a) catalizadores $\text{MoAC}(X)\text{-R3}$; b) catalizadores de $\text{MoAC}(X)\text{-R10}$.

En la figura 19.a se observan los termogramas TPRS de los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R3}$ (figura 19.a) y $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R10}$ (figura 19.b).

Para calcular el ΔH_{red} de los catalizadores aquí presentados, se realizó una regresión lineal de la pendiente que mejor se ajustará a una línea recta. En ambos casos (catalizadores sulfurados a 3 K/min y sulfurados a 10 K/min) el mejor ajuste se obtuvo de la muestra $\text{MoAC}(0)$. Las líneas azules son una representación

gráfica de la regresión lineal que se realizó y permiten ver que existe una coincidencia entre la pendiente de MoAC(0), MoAC(1) y MoAC(2), esto es cierto tanto para los catalizadores MoAC(X)-R3 como para MoAC(X)-R10. Es importante aclarar que pese a que se siguió el mismo procedimiento para analizar los catalizadores MoAC(X)-R3 y MoAC(X)-R10, se obtuvo un valor para la pendiente de los catalizadores MoAC(0), MoAC(1) y MoAC(2) sulfurados a una velocidad de 3 K/min y otro valor para los mismos catalizadores pero sulfurados a 10 K/min,

Se intentó considerar la pendiente de los catalizadores calcinados con el mismo ajuste, sin embargo no se aproximaba razonablemente, por lo tanto se realizó una regresión lineal de la pendiente de cada uno de los catalizadores calcinados.

Estas son representadas por las líneas rojas.

En la tabla 11 se presenta el ΔH_{red} calculado de todas las muestras.

Tabla 11. Cálculo del ΔH_{red}° de Mo/Al₂O₃ – R3 & R10	
Catalizador	ΔH_{red}° (kJ/g at. S)
Mo-C450 - R3	85
MoAC(0) - R3	75
MoAC(1) - R3	75
MoAC(2) - R3	75
Mo-C450 - R10	94
MoAC(0) - R10	67
MoAC(1) - R10	67
MoAC(2) - R10	67

Es evidente de los datos de la tabla 11, que el valor del ΔH_{red} de los catalizadores calcinados Mo-C450-R3 y Mo-C450-R10 es mayor que el valor obtenido para los catalizadores no calcinados MoAC(X)-R3 y MoAC(X)-R10. Castillo et al. [18] también obtuvieron una disminución en el valor del ΔH_{red} de catalizadores no calcinados señalando que las partículas sulfuradas de Mo en estos catalizadores son más fáciles de reducir que en los calcinados. Lo cual indica que la adición de

AC en catalizadores no promovidos hace más reducibles las partículas sulfuradas de Mo.

4.2.5 Análisis del nivel de sulfuración de catalizadores no promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.

Se comparó el nivel de sulfuración de los catalizadores no promovidos Mo-C450-R3 y Mo-C450-R10 a partir de la relación S/Mo y de la producción de sulfuro de hidrógeno en todo el termograma. Los resultados de este análisis se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Análisis del nivel de sulfuración de los catalizadores Mo/Al₂O₃ - R3 & R10		
Catalizador	sulfuro de hidrógeno producido (μmol)	S/Mo
Mo-C450 - R3	183	1.6
MoAC(0) - R3	184	1.6
MoAC(1) - R3	216	1.9
MoAC(2)-R3	237	2.1
Mo-C450 - R10	179	1.6
MoAC(0) - R10	218	1.9
MoAC(1) - R10	201	1.7
MoAC(2)-R10	271	2.4

Los datos de producción de H₂S de la tabla 12 corresponden a la suma del H₂S producido en las tres diferentes regiones del termograma analizadas. La relación S/Mo es un indicador del nivel de sulfuración alcanzado en los diferentes catalizadores. De acuerdo a la estequiometría del compuesto que se desea formar (MoS₂), se espera una relación S/Mo=2. Si ésta es menor, implica que el catalizador no se sulfuró por completo, en cambio si ésta es mayor, señala la presencia de azufre sobrestequiométrico ó como se demostró en este trabajo, la presencia de sulfuro de hidrógeno adsorbido al soporte.

Al comparar la relación S/Mo de los catalizadores calcinados Mo-C450-R3 y Mo-C450-R10 se encuentra que estas son iguales, 1.6 en ambos casos. Lo cual hace pensar que realmente la influencia de la velocidad de calentamiento en el nivel de sulfuración alcanzado no tiene un impacto significativo.

Si se compara el nivel de sulfuración alcanzado en los catalizadores calcinados con sus análogos no calcinados (MoAC(0)-R3 y MoAC(0)-R10, respectivamente) se encuentra que en todos los casos la relación S/Mo es menor a 2. De hecho un valor recurrente para esta relación es 1.6, lo cual implica una pobre sulfuración.

Al comparar el valor de la relación S/Mo de los catalizadores calcinados con los valores de los catalizadores con AC (MoAC(1)-R3, MoAC(2)-R3 y sus análogos sulfurados a 10 K/min), se observa de forma general que la relación S/Mo incrementa para los catalizadores con AC. Es notable que el valor de la relación, tanto de la muestra MoAC(2)-R3 como MoAC(2)-R10 es mayor a 2. Esto probablemente se debe a la contribución en la región de baja temperatura de H₂S adsorbido al soporte.

En conclusión con respecto al nivel de sulfuración de los catalizadores no promovidos, con y sin AC sulfurados a 3 y 10 K/min, se encontró que la influencia de la velocidad de calentamiento en el nivel de sulfuración alcanzado no tiene un impacto significativo y que la adición de AC mejora claramente el nivel de sulfuración de los catalizadores.

4.3 Influencia en el nivel de sulfuración de la adición de ácido cítrico y el cambio en la velocidad de calentamiento en catalizadores promovidos de sulfuro de molibdeno.

Se estudiará el efecto de la adición de ácido cítrico (AC) y el cambio en la velocidad de calentamiento durante la activación del catalizador en el nivel de sulfuración de catalizadores CoMo/Al₂O₃-R3 y CoMo/Al₂O₃-R10.

4.3.1 Análisis de la región de baja temperatura (región I) de catalizadores promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.

A continuación se presentan los termogramas TPRS de la reducción en la región de baja temperatura de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-R3. Estos se muestran en la figura 20.

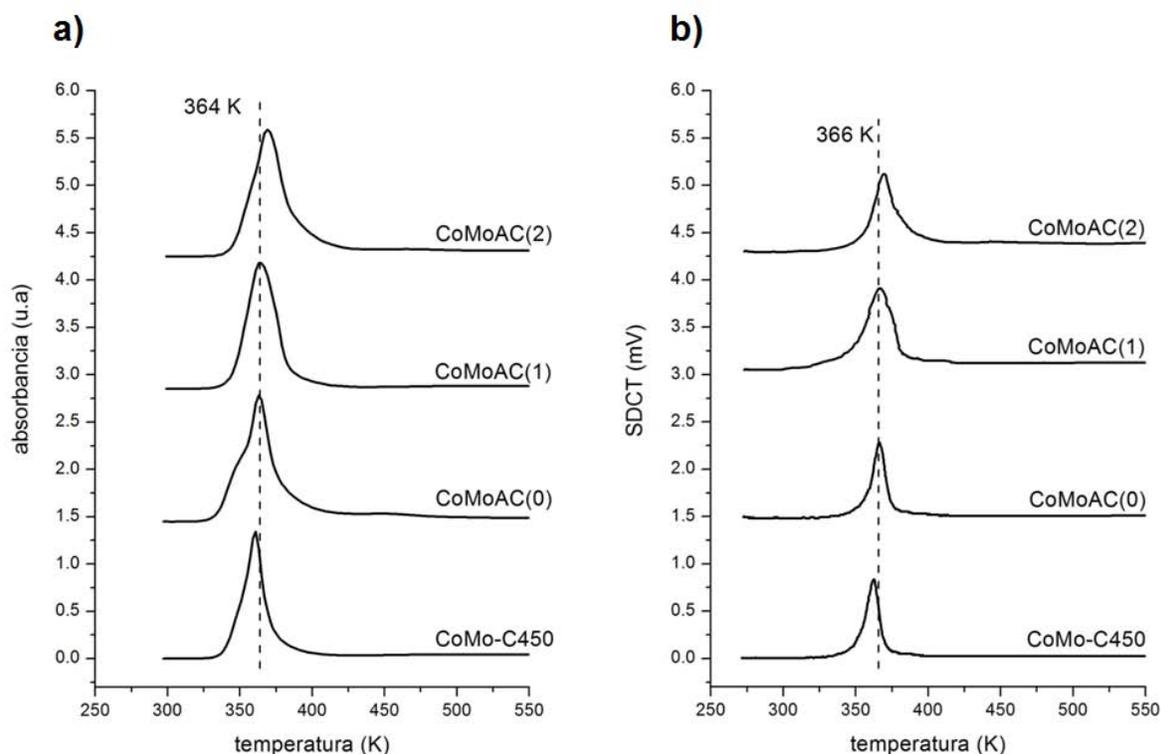


Figura 20 Termogramas TPRS de CoMo/Al₂O₃-R3 desde T₀ hasta 550 K; a) producción de H₂S (TPRS-UV); b) consumo de H₂ (TPRS-DCT).

En los termogramas TPRS-UV de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-R3 (figura 20.a) se observa un pico con máximo en 364 K, pero no se aprecia el hombro de desorción α de H₂S entre 330 – 360 K, excepto en el perfil catalizador CoMoAC(0)-

R3. La aparición del hombro implica que la fase activa no está distribuida en toda la superficie del soporte, es decir que los cristales de MoS_2 en esta muestra son más grandes que en las demás, tanto que quedan sitios disponibles de $\text{Al}^{3+}_{\text{tet}}$ para adsorber H_2S . Es importante señalar que pese a que no se puede negar la contribución de α de H_2S en el primer pico de reducción del catalizador $\text{CoMoAC}(0)\text{-R3}$, ésta es mucho menos marcada que la observada en los catalizadores no promovidos $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, además no se observa una contribución de desorción α de H_2S en el primer pico de los demás catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R3}$, por lo que se puede hablar de una desaparición general de esta contribución al promover con Co los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La desaparición de la contribución de desorción α de H_2S en el primer pico se puede explicar considerando que la adición de cobalto limita el tamaño de los cristales de MoS_2 [38] además de que el AC interactúa preferentemente con el Co formando un complejo que evita la aglomeración del metal en forma de sulfuro (Co_9S_8) y por lo tanto ayuda a que una mayor cantidad de Co se integre a los cristales de MoS_2 para formar la fase Co-Mo-S.

Ahora se analizará el primer pico de los termogramas de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R10}$. En la figura 21 se presentan los termogramas.

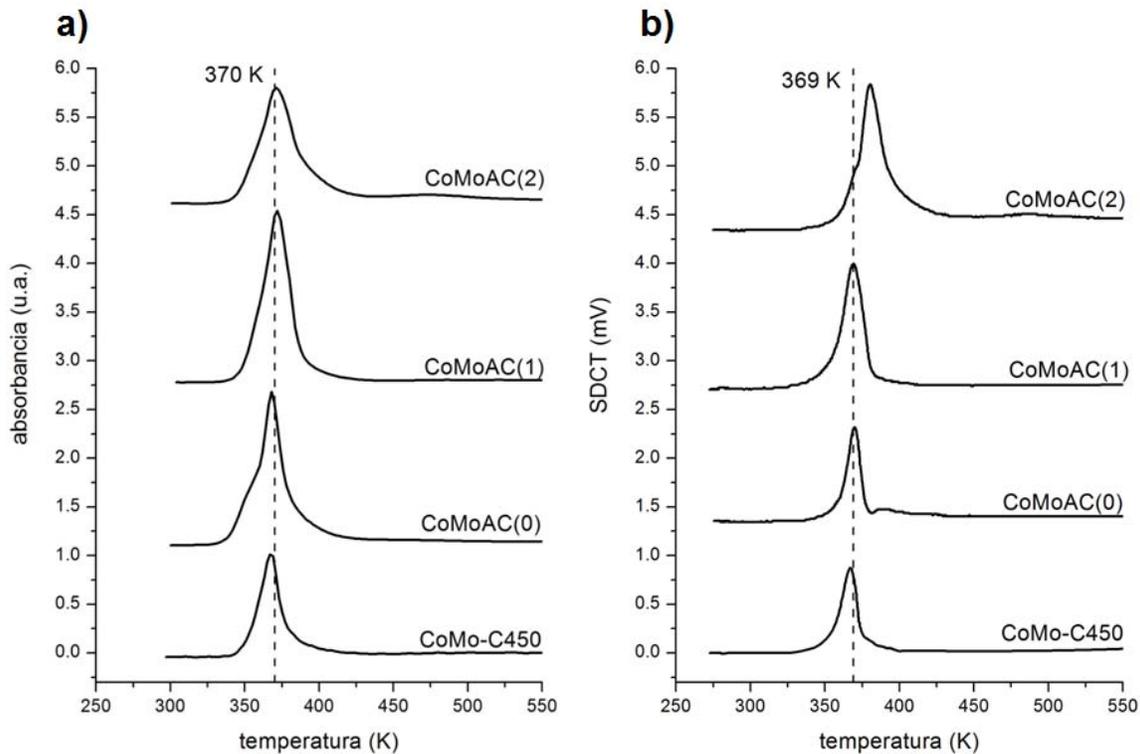


Figura 21 Termogramas TPRS de CoMo/Al₂O₃-R10 desde T₀ hasta 550 K; a) producción de H₂S (TPRS-UV); b) consumo de H₂ (TPRS-DCT).

En los termogramas TPRS (figura 21.a) se observa un pico de producción de H₂S con máximo ~370 K. En la figura 21.b se aprecia uno de consumo de H₂ con máximo ~369 K que corresponde al de producción de H₂S.

Al igual que en los termogramas de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-R3, en los de la figura 21.a, la contribución de desorción α de H₂S ha desaparecido en todas las muestras excepto en CoMoAC(0)-R10. Esto indica que en esta muestra las partículas de MoS₂ son más grandes que en las otras muestras que pertenecen al grupo de catalizadores CoMo/Al₂O₃-R10. Sin embargo también se puede hablar de una desaparición general de la contribución de desorción α de H₂S en el primer pico de estos catalizadores. Como ya se mencionó, esto puede deberse a que la adición de Co al catalizador limita el tamaño de las partículas de MoS₂, lo cual se traduce en una mejor distribución de la fase activa en el soporte y a que la interacción entre AC y Co genera un complejo que ayuda a que una mayor cantidad del Co en el sistema se integre a la fase activa para formar parte de la

fase Co-Mo-S. A continuación se analizarán los termogramas de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-R3 y CoMo/Al₂O₃-R10 en coordenadas 1/T vs ln[absorbancia ó SDCT] para determinar si se observa la pequeña contribución desorción β de H₂S. En la figura 22 se muestran estos termogramas.

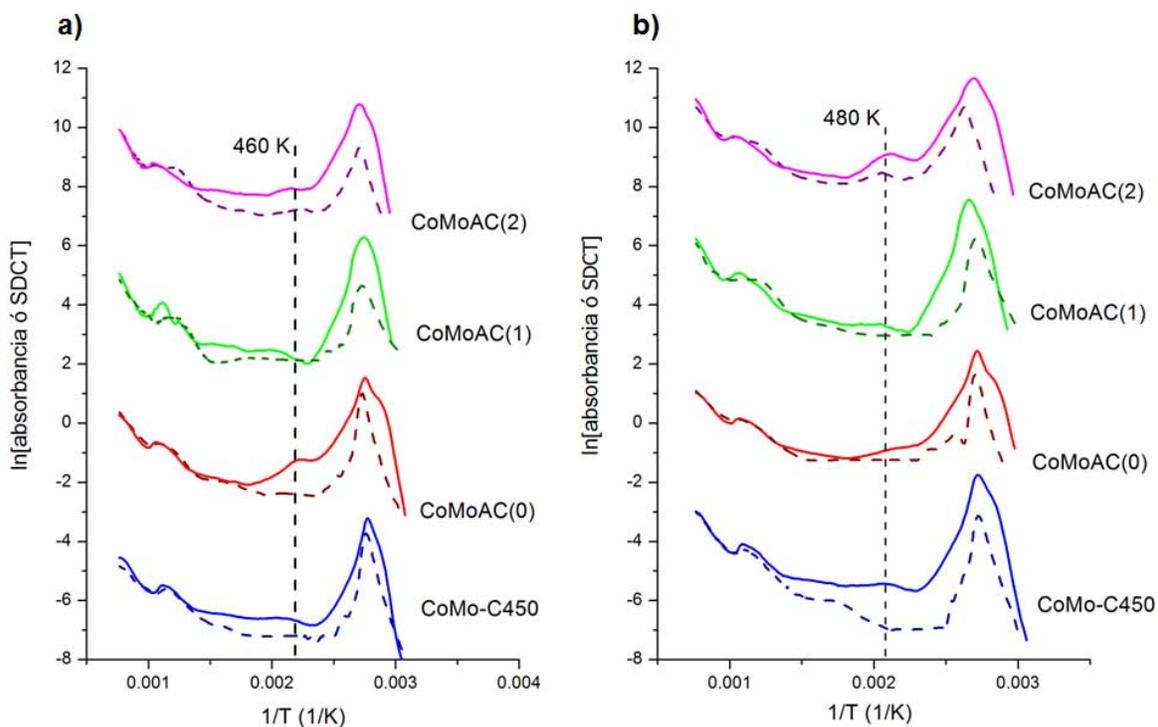


Figura 22 Termogramas TPRS – UV & DCT en coordenadas 1/T vs ln[señal] a) CoMo/Al₂O₃-R3; b) CoMo/Al₂O₃-R10; TPRS-UV (líneas sólidas); TPRS-DCT (líneas punteadas).

En la figura 22.a, en los termogramas TPRS-UV (líneas sólidas) se observa una ligera producción de H₂S con máximo en ~460 K. No se observa consumo de hidrógeno correspondiente a la producción de H₂S. En la figura 22.b, también se observa una pequeña producción de H₂S con máximo en ~480 K sin el correspondiente consumo de H₂. Por lo tanto el proceso observado se asigna a desorción β de H₂S. Es importante señalar que la contribución de desorción β de H₂S en los catalizadores promovidos es más pequeña que en los no promovidos, lo cual podría indicar que en los catalizadores promovidos una mayor cantidad de Mo se depositó en los sitios donde se lleva a cabo la adsorción β de H₂S dejando pocos sitios disponibles para la adsorción de H₂S en el soporte.

Como se mencionó al analizar estos termogramas para los catalizadores Mo/Al₂O₃, el hecho de maximizar la señal para poder apreciar este proceso de desorción, no es sino un reflejo de lo pequeña que es esta contribución, lo cual obliga a interpretar la información de la tendencia global observada, sin concentrarse en particularidades, ya que los casos que salen de la tendencia (casos en los que se aprecia un ligero consumo de H₂ que podría corresponder con la producción de H₂S analizada) probablemente se deben a ruido ó inestabilidad en el equipo.

En esta sección se mostró que tanto la contribución de desorción α como β de H₂S son menores en los catalizadores promovidos que en los no promovidos. De hecho la contribución de desorción α de H₂S desapareció prácticamente en todos los catalizadores. Esto probablemente debido a que la adición de Co limita el tamaño de los cristales de MoS₂ lo cuál ayuda a la dispersión de la fase activa.

Ahora se analizará el número de moles de H₂ consumidos y de H₂S producidos en esta región de temperatura. En este cálculo se eliminó la contribución de desorción β de H₂S. Los resultados se presentan en la tabla 13.

Tabla 13. Cálculo nH₂ y nH₂S para catalizadores CoMo/Al₂O₃ - R3 & R10 (región I)			
Catalizador	hidrógeno consumido (μmol)	sulfuro de hidrógeno producido (μmol)	nH₂/nH₂S
CoMo-C450 - R3	28	51	0.6
CoMoAC(0) - R3	27	74	0.4
CoMoAC(1) - R3	51	62	0.8
CoMoAC(2)-R3	51	75	0.7
CoMo-C450 - R10	31	55	0.6
CoMoAC(0) - R10	39	74	0.5
CoMoAC(1) - R10	55	73	0.7
CoMoAC(2)-R10	82	76	1.1

En la tabla 13 se observa de manera general que el consumo de hidrógeno aumenta con la adición de AC al catalizador, este resultado coincide con el obtenido para los catalizadores no promovidos.

Como ya se mencionó el consumo de hidrógeno en esta sección se puede relacionar ya sea a la eliminación de grupos SH débilmente enlazados ó a la reducción de especies superficiales de MoS_2 , ambas posibilidades se relacionan con un incremento en el número de vacantes de azufre en el catalizador y por ende con una mayor actividad catalítica. Con base en lo anterior se puede decir que tanto en los catalizadores promovidos como en los no promovidos la adición de AC al catalizador genera una mayor cantidad de sitios CUS ó aumenta la reducibilidad de la fase activa.

Al comparar el consumo de H_2 de los catalizadores $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-R3}$ con el de los catalizadores $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-R10}$, se aprecian más coincidencias que diferencias, es decir, en la mayoría de los casos el consumo de hidrógeno de las muestras de los catalizadores $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-R3}$ es similar al de sus análogos que pertenecen a $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-R10}$. Esta observación no se limita al consumo de hidrógeno, lo mismo sucede con la producción de sulfuro de hidrógeno e inclusive con la relación $n\text{H}_2/n\text{H}_2\text{S}$. Por lo tanto se puede decir que la velocidad de calentamiento durante la sulfuración, no tiene un impacto significativo en el número de vacantes de azufre que se obtienen en el catalizador. Esto coincide con lo observado en la misma región de temperatura de los catalizadores no promovidos.

4.3.2 Análisis de la región de temperatura intermedia (región II) de catalizadores promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.

Ahora se estudiará la región de temperatura intermedia de los catalizadores de $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-R3}$ y $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-R10}$. Primero se presentan los termogramas de los catalizadores $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-R3}$.

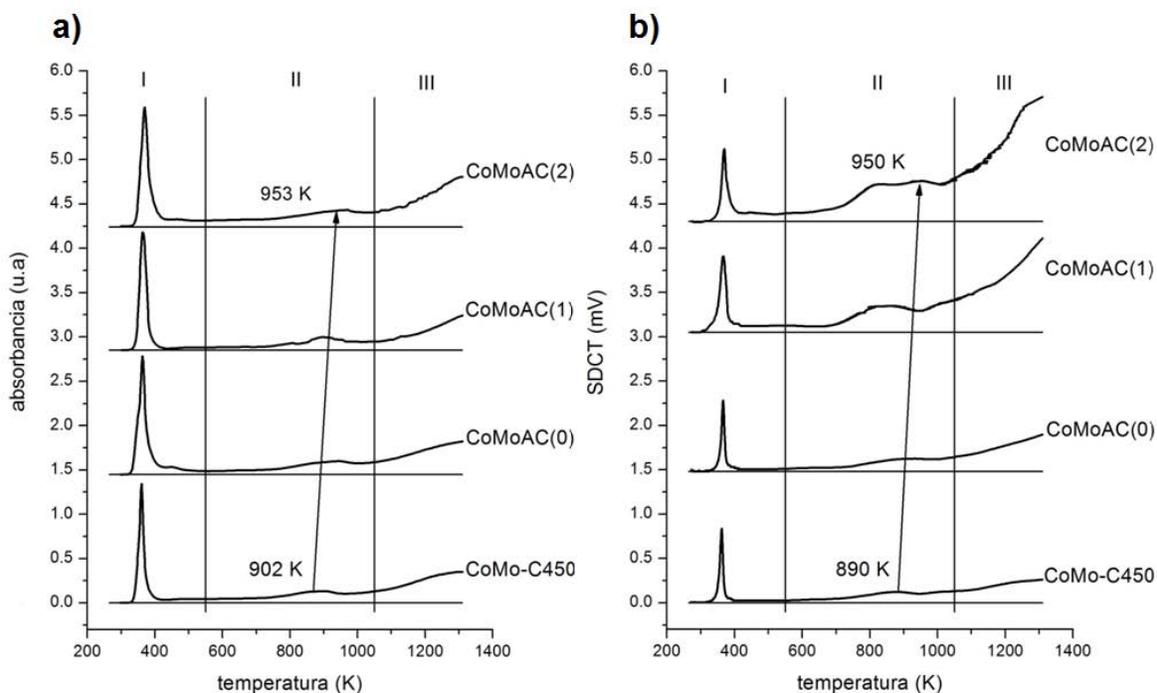


Figura 23. Termogramas TPRS de CoMo/Al₂O₃-R3 entre 200-1400 K; a) producción H₂S (TPRS-UV); b) consumo H₂ (TPRS-DCT).

En la figura 23.a en la región de temperatura intermedia, se aprecia un pico ancho y pequeño, que es asignado a la reducción de Co₉S₈, se observa que el máximo de éste se desplaza hacia mayor temperatura (51 K en total) conforme incrementa la cantidad de AC en el catalizador.

Este resultado difiere del desplazamiento reportado por Castillo et al. [18]. Los investigadores observaron en una serie de catalizadores CoMo/Al₂O₃ con AC un desplazamiento de este pico hacia menor temperatura conforme incrementó la cantidad de AC en el catalizador, es decir un desplazamiento en sentido opuesto al encontrado en este trabajo. Una diferencia importante entre ambos trabajos, es que en el primero se mantuvo constante la masa de la muestra en los experimentos reportados, en cambio en este trabajo lo que se mantuvo constante fue la cantidad de metal en la muestra (ver Anexo 7.4). También es importante considerar que el desplazamiento observado por Castillo et al. fue de 120 K, y el observado en los termogramas de la figura 23.a es de 51 K. Es decir, el desplazamiento observado es 58% menor al reportado en la literatura y por lo tanto menos significativo.

El desplazamiento de este pico hacia mayor temperatura fue analizado en la sección 4.1.3, se concluyó que el incremento en la temperatura del máximo se relaciona con un incremento en la cantidad de Co_9S_8 en el sistema. También se mencionó que esta información podría ser utilizada para determinar el nivel de promoción al comparar catalizadores en los que se mantuviera constante la carga metálica de la muestra.

En resultados no reportados de este mismo trabajo, se observó un desplazamiento de 59 K del máximo de este mismo pico en experimentos en los que lo único que se cambió fue el procedimiento entre TPS y TPRS, esto lleva a pensar que pese a que un desplazamiento de 51 K es significativo, este mismo se puede observar al cambiar el procedimiento entre TPS y TPRS, por lo tanto no es confiable tratar de encontrar una relación entre el desplazamiento de este pico y el nivel de promoción en el catalizador.

En los termogramas TPRS-DCT (figura 23. b) también se observa el pico asignado a la reducción de Co_9S_8 , pero en los perfiles de las muestras con AC (CoMoAC(1)-R3, CoMoAC(2)-R3) este pico es mucho más grande que en los demás catalizadores de la serie. En esta región de temperatura se lleva a cabo la eliminación de depósitos carbonosos. Por lo tanto el incremento sustancial en el tamaño de este pico se debe a que el proceso de reducción de Co_9S_8 se traslapa con la eliminación de depósitos carbonosos.

Ahora se analizará la región II de los termogramas TPRS de los catalizadores CoMo/ Al_2O_3 -R10

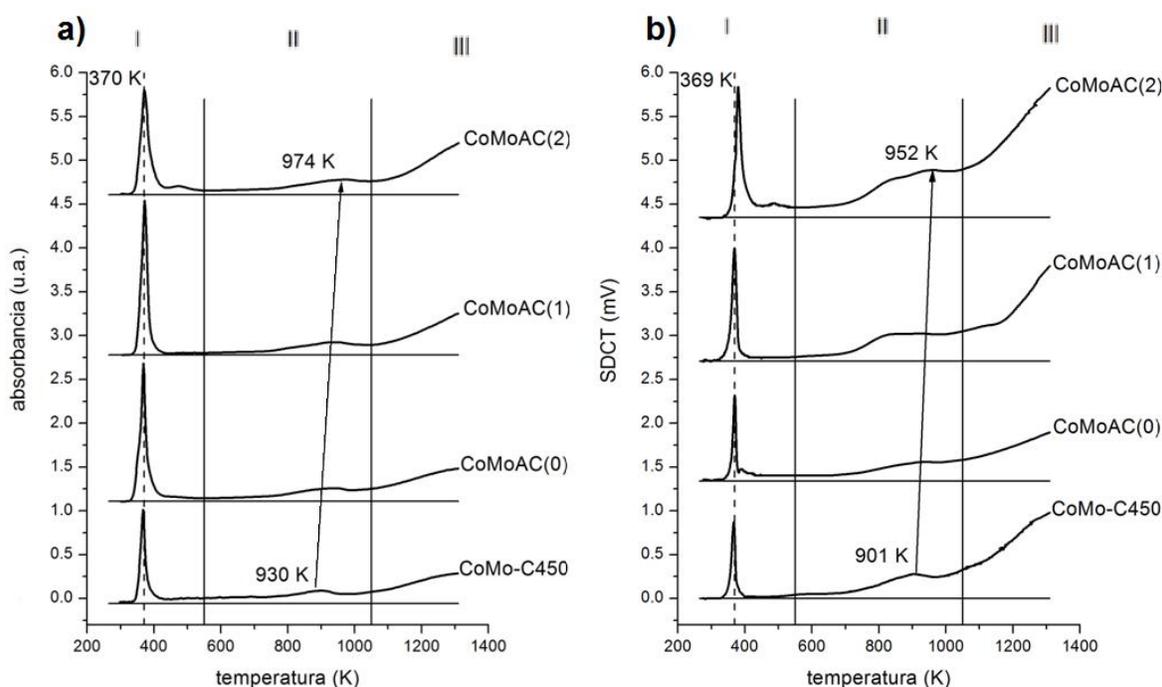


Figura 24. Termogramas TPRS de CoMo/Al₂O₃-R10 – R10 entre 200-1400 K; a) producción H₂S (TPRS-UV); b) consumo de H₂ (TPRS-DCT).

En la figura 24.a en la región II de los termogramas TPRS-UV se aprecia el pico asignado a la reducción de Co₉S₈ entre 930 y 974 K. El máximo de este pico se desplaza hacia mayor temperatura conforme aumenta la cantidad de AC en el catalizador. Este desplazamiento es de 44 K en total. Al igual que el desplazamiento observado en los termogramas de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-R3, este es mucho menor (63%) que el reportado en la literatura [18]. Por lo tanto en este caso tampoco se puede relacionar con seguridad el desplazamiento observado con el nivel de promoción en el catalizador. Esto muestra que con esta técnica de caracterización no es posible hacer un análisis del nivel de promoción del catalizador a partir del desplazamiento del pico asignado a la reducción de sulfuro de cobalto.

En los termogramas TPRS-DCT (figura 24.b) también se observa el pico de reducción de Co₉S₈ en los catalizadores sin AC (CoMo-C450-R10 y CoMoAC(0)-R10) y en los que tienen AC (CoMoAC(1)-R10 y CoMoAC(2)-R10) este se traslapa con la eliminación de depósitos carbonosos, solo que a diferencia de lo observado

en los termogramas de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-R3, en estos los picos están menos definidos.

En esta sección se demostró que la técnica de caracterización de reducción a temperatura programada no permite conocer información acerca del nivel de promoción en los catalizadores.

En esta región del termograma se observa la reducción de especies superficiales MoS₂ y de Co₉S₈, sin embargo en el consumo de hidrógeno también se podría encontrar una contribución de reducción de óxidos como sucedió al analizar los datos de los termogramas de los catalizadores Mo/Al₂O₃, por ello, se calculó el número de moles de H₂ y H₂S consumidos y producidos respectivamente en la región II del termograma de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-R3 y CoMo/Al₂O₃-R10. En la tabla 14 se resumen los resultados de este cálculo.

Tabla 14. Cálculo nH₂ y nH₂S para catalizadores CoMo/Al₂O₃ - R3 & R10 (región II)			
Catalizador	hidrógeno consumido (μmol)	sulfuro de hidrógeno producido (μmol)	nH₂/nH₂S
CoMo-C450 - R3	82	74	1.1
CoMoAC(0) - R3	94	79	1.2
CoMoAC(1) - R3	207	66	3.2
CoMoAC(2)-R3	315	100	3.2
CoMo-C450 - R10	167	63	2.6
CoMoAC(0) - R10	142	84	1.7
CoMoAC(1) - R10	223	70	3.2
CoMoAC(2)-R10	342	84	4.1

En la tabla 14 se observa claramente que el consumo de hidrógeno incrementa conforme incrementa la cantidad de AC aumenta en el catalizador. Esta tendencia no se observa en la producción de sulfuro de hidrógeno, lo que podría indicar que el incremento sistemático observado en el consumo de hidrógeno se deba principalmente a un incremento en la cantidad de depósitos carbonosos que se

eliminan conforme aumenta la cantidad de AC en el catalizador. Sin embargo no se debe obviar la posible contribución de la reducción de óxidos remanentes en el catalizador.

Lo más relevante de los resultados reportados en la tabla 14, es que la producción de sulfuro de hidrógeno es menor al consumo de hidrógeno en todos los casos, lo cual se refleja en que la relación nH_2/nH_2S es mayor a la unidad. Como ya se ha visto, esto es especialmente ilustrativo en las muestras calcinadas. En estas se esperaría que la relación nH_2/nH_2S fuera 1, lo cual prácticamente se cumple en el caso del catalizador CoMo-C450-R3 y falla completamente para el catalizador CoMo-C450-R10.

Al analizar la relación nH_2/nH_2S en esta región de temperatura de los catalizadores Mo-C450-R3 y Mo-C450-R10, se encontró que en ambos casos la relación nH_2/nH_2S es mayor a la unidad, se concluyó que esto indica que se reducen otras especies además de sulfuros y se propuso que se trataba de óxidos remanentes en el catalizador. En el caso de los catalizadores promovidos se puede decir que tanto en CoMo-C450-R3 como en CoMo-C450-R10 existe una contribución de reducción de óxidos remanentes en el catalizador en el consumo de hidrógeno, sin embargo esta es mayor en el catalizador sulfurado a una velocidad de 10 K/min que en el sulfurado a 3 K/min.

4.3.3 Análisis de la región de alta temperatura (región III) de catalizadores promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.

A continuación se realizará el mismo análisis para la región del termograma de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-R3 y CoMo/Al₂O₃-R10. En la tabla 15 se reportan los resultados.

Tabla 15. Cálculo nH₂ y nH₂S para catalizadores CoMo/Al₂O₃ - R3 & R10 (región III)			
Catalizador	hidrógeno consumido (μmol)	sulfuro de hidrógeno producido (μmol)	nH₂/nH₂S
CoMo-C450 - R3	105	110	1.0
CoMoAC(0) - R3	148	115	1.3
CoMoAC(1) - R3	337	96	3.5
CoMoAC(2)-R3	488	144	3.4
CoMo-C450 - R10	338	106	3.2
CoMoAC(0) - R10	202	118	1.7
CoMoAC(1) - R10	320	114	2.8
CoMoAC(2)-R10	505	142	3.6

En la tabla 15, se observa que el consumo de hidrógeno incrementa con la adición de AC al catalizador. En lo que respecta a sulfuro de hidrógeno también se observa un incremento en la producción, con la adición de AC.

Al igual que en la región anterior, en ésta, la información más relevante de la tabla 15 la proporciona la relación nH₂/nH₂S. La cuál es mayor a la unidad en la mayoría de los casos. En el catalizador calcinado CoMo-C450-R10 este hecho refleja la presencia de óxidos remanentes en el catalizador.

No se puede obviar que la relación nH₂/nH₂S calculada para la muestra CoMo-C450-R3 es 1, lo cual indica que en este catalizador, en esta región de temperatura todo el consumo de hidrógeno se debió a reducción de sulfuros, es decir parece que no hay óxido remanente en este catalizador.

4.3.4 Cálculo del ΔH_{red} de los catalizadores promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.

Para analizar los cambios en la reducibilidad de las partículas que conforman la fase activa de catalizadores promovidos con Co, con la adición de AC, se calculó el ΔH_{red} de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-R3 y CoMo/Al₂O₃-R10. Primero se

presentan la gráficas de los termogramas en coordenadas $1/T$ vs. $\ln[\text{absorbancia}]$, lo cuales se utilizaron para obtener el valor del ΔH_{red} de los catalizadores.

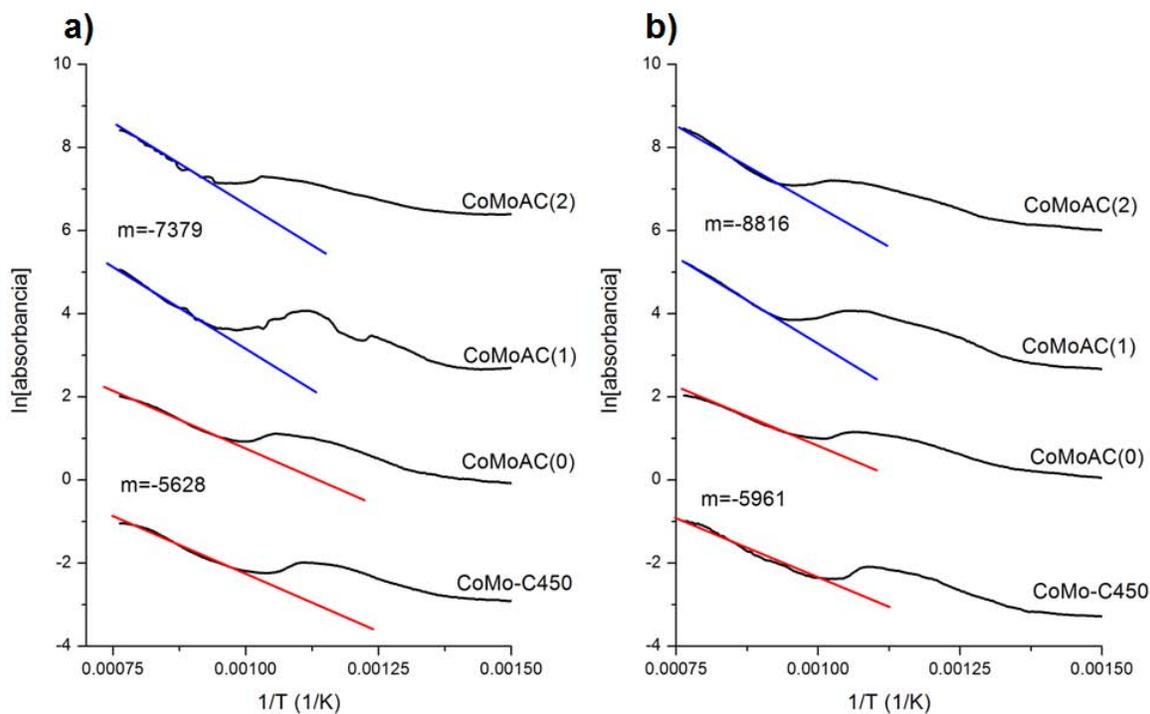


Figura 25 Termogramas TPRS – UV en coordenadas $1/T$ vs $\ln[\text{absorbancia}]$; a) catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R3}$; b) catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R10}$.

Para calcular el ΔH_{red} de los diferentes catalizadores se siguió el mismo procedimiento que el utilizado en los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R3}$ y $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R10}$, es decir, se buscó la sección lineal que mejor se ajustara a una línea recta y se evaluó si este ajuste era válido para las demás muestras. En la gráfica 25.a, se observa que se realizaron dos ajustes diferentes, uno (línea azul) para las muestras $\text{CoMoAC}(1)\text{-R3}$ y $\text{CoMoAC}(2)\text{-R3}$ y otro (línea roja) para $\text{CoMoAC}(0)\text{-R3}$ y CoMo-C450-R3 . Lo mismo se observa en la figura 25.b para los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R10}$. En la tabla 16 se presenta el ΔH_{red} calculado para los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R3}$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R10}$

Tabla 16. Cálculo del ΔH°_{red} de CoMoAC(X) – R3 & R10	
Catalizador	ΔH°_{red} (kJ/g at. S)
CoMo-C450 - R3	51
CoMoAC(0) - R3	51
CoMoAC(1) - R3	66
CoMoAC(2) - R3	66
CoMo-C450 - R10	54
CoMoAC(0) - R10	54
CoMoAC(1) - R10	79
CoMoAC(2) - R10	79

El ΔH_{red} de los catalizadores sin AC (CoMo-C450-R3 & R10 y CoMoAC(0)-R3 & R10) se encuentra en el intervalo de 51 - 54 kJ/g at. S, este valor es similar al reportado por Castillo et al. para un catalizador CoMo/Al₂O₃ calcinado. Ellos también obtuvieron un incremento en el valor del ΔH_{red} para las muestras con AC (CoMoAC(1)-R3 & R10 y CoMoAC(2)-R3 & R10) parecido al que se observa en la tabla 16. Señalan que la disminución en el valor del ΔH_{red} de la muestra CoMo/Al₂O₃ (46 kJ/g at. S) con respecto a Mo/Al₂O₃ (86 kJ/g at. S) se debe a que la introducción de Co en el cristal de MoS₂ hace más irregular la superficie haciendo que los cristales de MoS₂ sean más fáciles de reducir.

4.3.5 Análisis del nivel de sulfuración de catalizadores promovidos, con y sin ácido cítrico, sulfurados a una velocidad de 3 y 10 K/min.

Finalmente se analizará la influencia de la adición de AC y el cambio en la velocidad de calentamiento en el nivel de sulfuración de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-R3 y CoMo/Al₂O₃-R10, esto a partir de la relación S/(Mo+Co) y la suma de la producción de sulfuro de hidrógeno en la tres diferentes regiones del termograma.

Tabla 17. Análisis del nivel de sulfuración de los catalizadores CoMo/Al₂O₃ - R3 & R10			
Catalizador	sulfuro de hidrógeno producido (μmol)	S/(Mo+Co)	S/Mo
CoMo-C450 - R3	212	1.3	2.1
CoMoAC(0) - R3	221	1.4	2.4
CoMoAC(1) - R3	212	1.3	2.0
CoMoAC(2)-R3	295	1.8	2.9
CoMo-C450 - R10	201	1.2	2.0
CoMoAC(0) - R10	242	1.5	2.5
CoMoAC(1) - R10	239	1.5	2.3
CoMoAC(2)-R10	307	1.9	2.7

En la tabla 17, se observa un incremento general en la cantidad de sulfuro de hidrógeno producido con la adición de AC al catalizador. Al comparar la producción de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-R3 con la de sus análogos CoMo/Al₂O₃-R10, se observa que éstas son similares, lo cual refleja que la velocidad de calentamiento durante la sulfuración realmente no tiene una influencia significativa en la cantidad de H₂S que se produce durante la reducción.

Algo notable es que al comparar la producción de H₂S entre las muestras CoMoAC(0)-R3 y CoMoAC(1)-R3 la producción de la muestra CoMoAC(0)-R3 es mayor, lo mismo sucede cuando la velocidad de calentamiento es 10 K/min. Se esperaría que la producción de los catalizadores CoMoAC(1) fuera mayor a la de los catalizadores CoMoAC(0), sin embargo no se debe olvidar que del conjunto de los catalizadores promovidos solo en los CoMoAC(0) se logró apreciar una contribución de desorción α de H₂S, lo cuál podría explicar que la producción de H₂S de los catalizadores sin AC y sin calcinar sea mayor que la de los catalizadores CoMoAC(1).

La relación S/(Mo+Co) permite conocer el nivel de sulfuración por los diferentes catalizadores. Se observa que el valor de ésta incrementa con la adición de AC, lo

cual se interpreta como que la adición de AC se traduce en un incremento en el nivel de sulfuración alcanzado en los catalizadores.

Al comparar esta relación entre los catalizadores CoMoAC(0)-R3 y CoMoAC(1)-R3, no se observan diferencias significativas, lo que permite ver claramente que la velocidad de calentamiento durante la sulfuración, no tiene un impacto significativo en el nivel de sulfuración alcanzado en el catalizador.

4.4 Análisis de los termogramas de sulfuración a temperatura programada (TPS)

En esta sección se analizarán los perfiles de los experimentos TPS de los catalizadores promovidos y no promovidos. Primero se presentan los resultados de los catalizadores no promovidos Mo/Al₂O₃-R3 y Mo/Al₂O₃-R10.

4.4.1 termogramas TPS de catalizadores no promovidos.

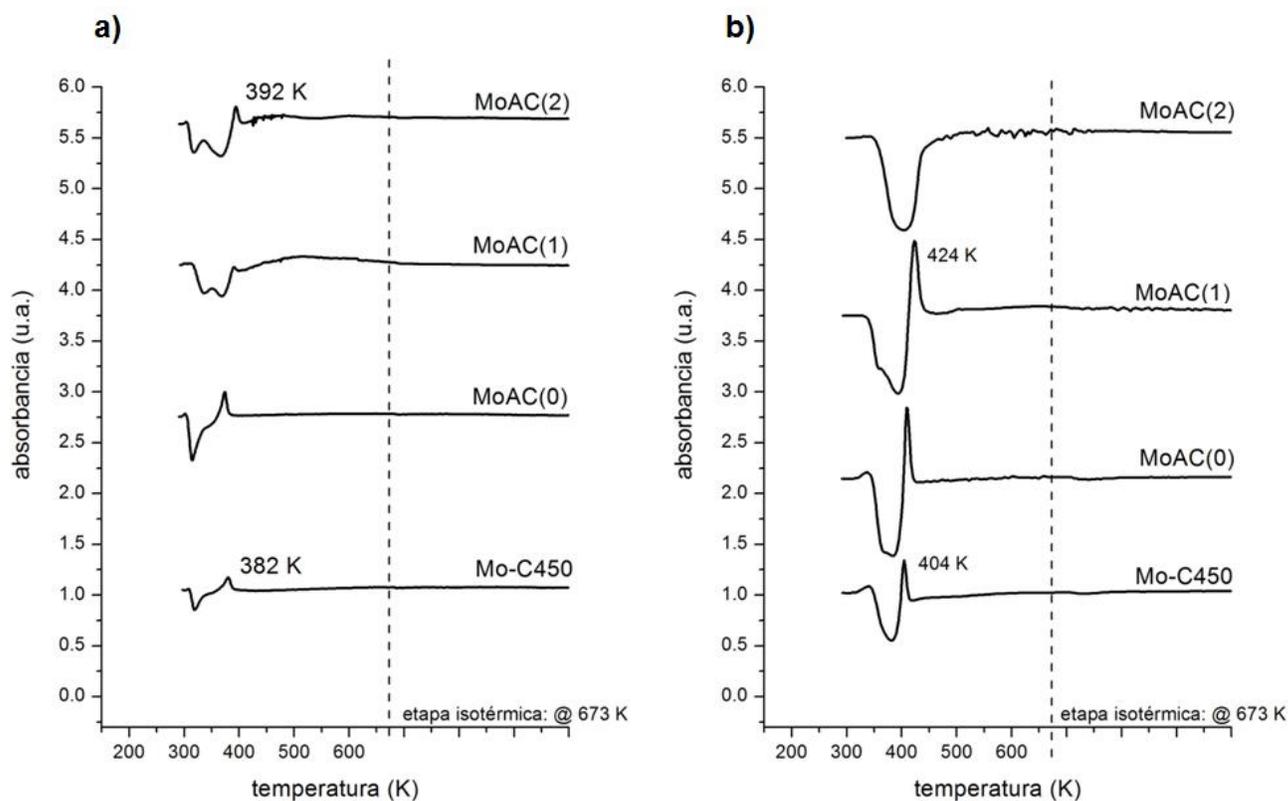


Figura 26 Perfiles TPS de catalizadores Mo/Al₂O₃-R3 y Mo/Al₂O₃-R10; a) TPS- Mo/Al₂O₃-R3; b) TPS- Mo/Al₂O₃-R10; la línea punteada marca el inicio del periodo de calentamiento isotérmico (673 K).

En la Figura 26 se muestran los termogramas de sulfuración de los catalizadores no promovidos. En todas las gráficas se observa consumo de H₂S entre 300 – 400 K, este se asigna al intercambio de oxígeno por azufre (intercambio O-S) para formar ya sea MoS₃ ó un oxisulfuro, es decir especie de Mo⁵⁺ principalmente [5, 39].

En los termogramas de los catalizadores Mo/Al₂O₃-R3 (figura 26.a), entre 382 – 392 K se observa un pequeño pico de producción de H₂S. Este mismo se encuentra en los termogramas de los catalizadores Mo/Al₂O₃-R10 (figura 26.b) entre 404 – 424 K. El pico se asigna a la reducción de MoS₃ ó de MoO_{3-a}S_a a MoS₂ y MoO_{3-a}S_{a-b} respectivamente (donde 1<b<2) [39]. Comparando la forma de este pico entre los catalizadores Mo/Al₂O₃-R3 y Mo/Al₂O₃-R10, es evidente que los

de los catalizadores Mo/Al₂O₃-R10 son mucho más intensos, lo que se puede interpretar como que una mayor cantidad de especies sulfuradas y parcialmente sulfuradas de Mo se reducen.

En los termogramas de la figura 26, no se observan cambios significativos en la intensidad de la señal a temperaturas mayores a 500 K, sin embargo se ha reportado que arriba de 550 K se lleva a cabo la reducción de los oxisulfuros hasta MoS₂, es decir hasta formar especies de Mo⁴⁺.

Para determinar el nivel de sulfuración de los catalizadores se calculó el número de moles de sulfuro de hidrógeno consumidas (nH₂S) y la relación S/Mo (ver anexo 7.7). En la tabla 18 se muestran los resultados de este análisis.

Tabla 18. Cálculo nH₂S de Mo/Al₂O₃ – R3 & R10 en los termogramas TPS		
Muestra	Sulfuro de hidrógeno Consumido (μmol)	S/Mo
Mo-C450-R3	73	0.6
MoAC(0)-R3	195	1.7
MoAC(1)-R3	208	1.8
MoAC(2)-R3	282	2.5
Mo-C450-R10	112	1.0
MoAC(0)-R10	155	1.4
MoAC(1)-R10	184	1.6
MoAC(2)-R10	255	2.2

En la tabla 18, se observa que el consumo de H₂S y por ende la relación S/Mo aumenta conforme la cantidad de AC en el catalizador es mayor.. Este resultado indica que el catalizador se sulfura mejor conforme incrementa el contenido de AC. Al comparar la producción de H₂S entre los catalizadores Mo/Al₂O₃-R3 y Mo/Al₂O₃-R10, parece que hay un incremento (10-15%) en el nivel de sulfuración de los catalizadores al reducir la velocidad de calentamiento, sin embargo este no es tan significativo como el que se obtiene con la adición de AC.

4.4.2 Termogramas TPS de catalizadores promovidos.

Ahora se analizarán los termogramas TPS de los catalizadores promovidos CoMo/Al₂O₃-R3 y CoMo/Al₂O₃-R10.

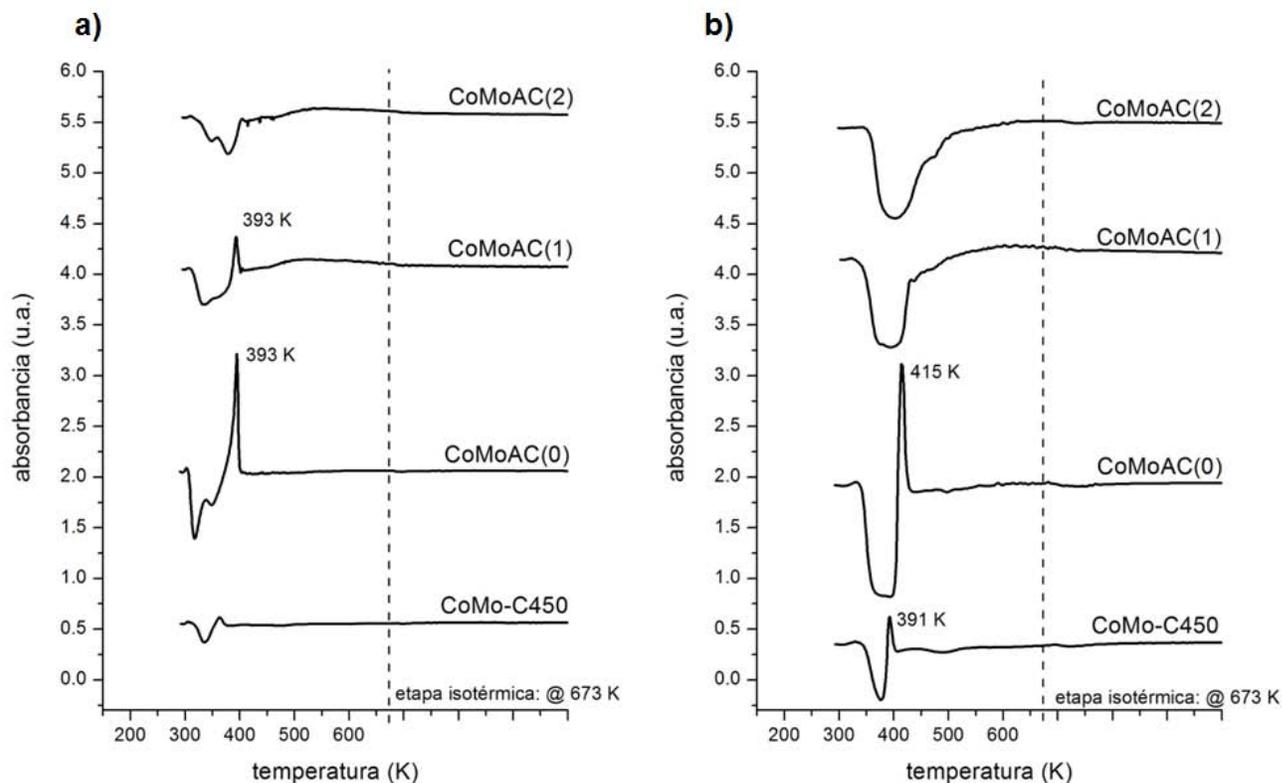


Figura 27. Perfiles TPS de catalizadores CoMo/Al₂O₃-R3 y CoMo/Al₂O₃-R10; a) TPS-CoMo/Al₂O₃-R3; b)TPS- CoMo/Al₂O₃-R3; la línea punteada marca el inicio del periodo de calentamiento isotérmico (673 K).

Los perfiles TPS de los catalizadores promovidos (figura 27) son muy similares a los de los no promovidos (figura 26), se observan los mismos procesos prácticamente a las mismas temperaturas.

La influencia del Co se podría observar en el desplazamiento del pico de producción de H₂S, ya que se ha reportado que este se desplaza hacia menor temperatura conforme la cantidad de Co en el catalizador es mayor, sin embargo en este trabajo el contenido de Co se mantuvo constante, por lo que tiene sentido que no se observen cambios significativos en la posición de este pico.

Para analizar el nivel de sulfuración alcanzado durante la sulfuración, se calculó el nH_2S y la relación $S/(Mo+Co)$ de todos los catalizadores $CoMo/Al_2O_3-R3$ y $CoMo/Al_2O_3-R10$. La tabla 19 muestra los resultados de este análisis.

Tabla 19. Cálculo nH_2S de $CoMo/Al_2O_3-R3$ y $CoMo/Al_2O_3-R10$ en los termogramas TPS		
Muestra	Sulfuro de hidrógeno Consumido (μmol)	$S/(Mo+Co)$
CoMo-C450-R3	178	1.1
CoMoAC(0)-R3	259	1.6
CoMoAC(1)-R3	274	1.7
CoMoAC(2)-R3	290	1.8
CoMo-C450-R10	164	1.0
CoMoAC(0)-R10	267	1.6
CoMoAC(1)-R10	352	2.2
CoMoAC(2)-R10	352	2.2

En la tabla 19, se observa que el consumo de H_2S incrementa con la cantidad de AC en el catalizador y por ende la relación $S/(Mo+Co)$ también lo hace, esto indica que la adición de AC al catalizador mejora el nivel de sulfuración alcanzado.

Al comparar el nivel de sulfuración del catalizador $CoMo-C450-R3$ con el de $CoMo-C450-R10$ se observa que es prácticamente el mismo. Esto también se observa al comparar los catalizadores $CoMoAC(0)-R3$ y $R10$, lo cual quiere decir que la velocidad de calentamiento durante la sulfuración no tiene un impacto significativo en el nivel de sulfuración del catalizador.

El resultado del análisis de los termogramas TPS coincide con lo concluido del análisis de los termogramas TPRS, es decir que el nivel de sulfuración del catalizador incrementa con la adición de AC pero no con el cambio en la velocidad de calentamiento durante la sulfuración

Conclusiones

- La cantidad de H_2S producido en la región de baja temperatura, durante la reducción de un catalizador $CoMo/Al_2O_3$ depende del procedimiento entre TPS y TPRS, inclusive condiciones experimentales severas ($Ar @ temperatura > 623 K$ durante $> 30 min$) son capaces de eliminar la mayor parte de este H_2S sin la necesidad de un atmósfera reductora. Por lo tanto para obtener información acerca del número de sitios activos en el catalizador, el procedimiento entre TPS y TPRS solo debe tomar el tiempo necesario para desplazar el gas de activación del sistema e intercambiarlo por la mezcla de reducción. Además se debe tomar en cuenta que de este primer pico solo se podría obtener un aproximado del número de vacantes de azufre en el catalizador.
- La cantidad de hidrógeno consumida en la región de baja temperatura del termograma corresponde a dos procesos diferentes: eliminación de grupos SH débilmente enlazado (formación de sitios CUS) y reducción de especies superficiales de MoS_2 (formación de vacantes de azufre). ambos tienen relación con la actividad catalítica por lo que si se desea cuantificar el número de sitios activos en el catalizador a partir de la región de baja temperatura de los termogramas TPRS, se debe hacer utilizando datos de consumo de hidrógeno y no de producción de sulfuro de hidrógeno.
- En los termogramas TPRS-UV de los catalizadores no promovidos ($MoAC(X)-R3$, $MoAC(X)-R10$) la contribución de adsorción α y β de H_2S en el soporte, es significativa, en cambio en los termogramas de los catalizadores promovidos ($CoMoAC(X)-R3$, $CoMoAC(X)-R10$) no se aprecia una contribución de adsorción α de H_2S y la de β de H_2S es menos significativa que la observada en los termogramas de los catalizadores no promovidos. Esto se debe a que la introducción de cobalto en los cristales de MoS_2 limita el tamaño de los mismos y por ende incrementa la dispersión de la fase activa.
- En los termogramas TPRS-UV de los catalizadores no promovidos la contribución de α de H_2S en el primer pico de reducción disminuye

conforme aumenta el contenido de AC en el catalizador. Esto se debe a que el AC interactúa con los sitios de $\text{Al}^{3+}_{\text{tet}}$ en el soporte, disminuyendo la cantidad de sitios disponibles para la adsorción de H_2S ó a que el AC interactúa con el Mo incrementando la dispersión de la fase activa.

- Durante la reducción de los catalizadores calcinados se registró un mayor consumo de hidrógeno que producción de sulfuro de hidrógeno. Esto indica la presencia de óxido remante en el catalizador después del procedimiento de sulfuración.
- En los catalizadores no promovidos la reducibilidad de las partículas de MoS_2 incrementa con la adición de AC al catalizador y también con la adición de Co.
- El cambio en la velocidad de calentamiento durante la sulfuración de catalizadores de Hidrodesulfuración $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no tiene un impacto significativo en el nivel de sulfuración del catalizador, por lo tanto no se puede mejorar el nivel de sulfuración de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por el efecto combinado de una rampa de calentamiento baja durante la activación y mediante la adición de ácido cítrico.
- En conclusión con respecto al nivel de sulfuración de los catalizadores no promovidos, con y sin AC sulfurados a 3 y 10 K/min, se encontró que la influencia de la velocidad de calentamiento en el nivel de sulfuración alcanzado no tiene un impacto significativo y que la adición de AC mejora claramente el nivel de sulfuración de los catalizadores.
- La técnica de caracterización a temperatura programada no permite obtener información acerca del nivel de promoción de catalizadores HDS promovidos.
- De los termogramas TPRS se puede obtener información a nivel molecular, sin embargo es necesario tener más de un termograma del mismo experimento para poder comparar la forma y posición de los picos que corresponden a los diferentes procesos analizados, ya que la forma del termograma depende fuertemente de las condiciones experimentales, por ejemplo, la masa y el procedimiento entre TPS y TPRS.

5. Fuentes de consulta

- [1] Anderson, J.R., Boudart, M. (1996). *CATALYSIS Science and technology*. Alemania: Springer.
- [2] A. Stanislaus, M. Abdulazeem, S. R. Mohan, *Catal. Today*, 153 (2010) 1
- [3] Knoezinger, E. G., Schueth, H., Weitkamp, F., (2008), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, segunda edición, Alemania: Wiley-VCH.
- [4] Youtube: Coloquio Tendencias, retos y oportunidades de la catálisis en el siglo XXI, Jorge ramírez, México, Webcat UNAM, https://www.youtube.com/watch?v=To1up_hOafg
- [5] A. Villareal, J. Ramírez, L. Cedeño Caero, P. Castillo Villalón, A. Gutiérrez-Alejandre, *Catal. Today*, 250 (2015) 60
- [6] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley-VCH, 2006, p. 9-12
- [7] J. M. Thomas, W. T. (1996). *Heterogeneous catalysis*. Alemania: VCH Verlagsgesellschaft .
- [8] C. Song, *Catal. Today*, 86 (2003), 211-263.
- [9] T. C.Ho, J. M. McConnachie, *J. Catal.*, 277 (2011), 117-122.
- [10] Castañeda Sánchez, R. A., (2011). Estudio de la promoción de MoS₂ con Co(Ni) en catalizadores de HDS soportados en alúmina. Tesis de licenciatura. UNAM.
- [11] J. Ramírez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breysse, M. Lacroix, *Appl. Catal.*, 52 (1989) 211-223.
- [12] Cuevas García, R., (2010), Conceptos básicos de catálisis heterogénea, Recuperado 2015/ 05/ 12 de la base de datos UNAM-AMVD, http://depa.fquim.unam.mx/amvd/archivero/conceptosbasicoscatalisisheterogenea_10353.pdf.

- [13] Anónimo, (09/ 02/ 2012), Royal society of chemistry, Molecule mimics molybdenum catalyst, Recuperado el 12/05/2015 <http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2012/February/hydrogen-catalyst-mimic-molybdenum-disulfide.asp>
- [14] F. Labruyère, M. Lacroix, D. Schweich, M. Breysse, J. Catal. 167 (1997) 464.
- [15] P.J. Mangnus, A. Riezebos, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, J. Catal., 151 (1995) 178.
- [16] C. Dujardin, M. A. Léilas, J. van Gestel, A. Travert, J. C. Duchet, F. Maugé, Appl. Catal. A: Gen. 322 (2007) 46.
- [17] B. Z. Shakhashiri, (2012), chelates and chelating agents, Science is fun, Recuperado el 12/05/2015 de <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/chelates/chelates.html>
- [18] P. Castillo-Villalón, J. Ramírez, J. A. Vargas-Luciano, J. Catal. 320 (2014) 127.
- [19] J.A. Berwerff, T. Visser, B.R.G. Lelived, B.D. Rossenaar, K.P. de Jong, B.M. Weckhuysen, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 14548.
- [20] N. Rinaldi, Usman, K. Al-Dalama, T. Kubota, Y. Okamoto, Appl.Catal. A: Gen. 360 (2009) 130.
- [21] Anónimo, (07/07/2010), Solid lubricants / Dry lubrication, Exploiter molybdenum Co., Recuperado el 12/05/2015 de <http://www.ktzmy-us.com/2010/7/7/1354.html>
- [22] Alan Jones, Brian D. McNicol, Temperature-programmed reduction for solid materials characterization, chemical industries/24, 1986, p. 1-9.
- [23] C. Glasson, C. Geantet, M. Lacroix, F. Labruyère, P. Dufresne, Catal. Today, 45 (1998) 341.
- [24] Pena Olguín, L. F., (1993), Caracterización de catalizadores por métodos de temperatura programada, Tesis de licenciatura. UNAM.

- [25] B. Scheffer, N.J.J. Dekker, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, J. Catal. 121 (1990) 310.
- [26] H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, H. Nie, Appl. Catal. A: General, 403 (2011) 75
- [27] K. Davis, School of Doctoral Studies European Union Journal, 1 (2010), 109-114.
- [28] J. H. Jacobsen, E. Törnqvist, H. Topsoe, Catalysis Letters, 63 (1999) 179.
- [29] L. Cedeño, R. Zanella, J. Ramirez, A. López-Agudo, Stud. Surf. Sci. Catal., 130 (2000) 2807.
- [30] P. Afanasiev, Applied Catalysis A: General 303 (2006) 110-115.
- [31] Anónimo, (última actualización 2/02/2015), Ácido cítrico, wikipedia, recuperado el 9/03/2015 de http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_c%C3%ADtrico
- [32] Y. Okamoto, Oh-H. Minoru, M. Akinori, I. Toshinobu, T. Shiichiro, J. Phys. Chem. 90 (1986) 2396.
- [33] P. Afanasiev, J. Catal. 269 (2010) 269.
- [34] Busca Guido, Catal. Today. 226 (2014) 2.
- [35] N. Dinter, M. Rusanen, P. Raybaud, S. Kasztelan, P. da Silva, H. Toulhoat, J. Catal., 267 (2009) 67.
- [36] G. B. McGarvey, S. Kasztelan, J. Catal. 148 (1994) 149.
- [37] J. R. Regalbuto, Jin-Wook Ha, Catal. Letters, 29 (1994) 189
- [38] R. A. Castañeda Sánchez (2011) Estudio de la promoción de MoS₂ con Co(Ni) en catalizadores de HDS soportados en alúmina, Tesis de licenciatura, UNAM.
- [39] R. Iwamoto, K. Inamura, T. Nozaki, A. Iino, App. Catal. A Gen., 163 (1997) 217
- [40] T. Engel, P. R. (2006). *Química- Física*. España: Pearson Adison Wesley.

[41] G.W.Castellan. (1983). *Physical chemistry*. Estados Unidos: Addison-Wesley publishing company.

[42] Chang, R. (2008). *Fisicoquímica*. McGrawHill.

6. Anexos

6.1 Cálculos de la preparación de catalizadores

6.1.2 Preparación de catalizadores

Consideraciones generales

- Todos los catalizadores se prepararon con 11% peso de Molibdeno y 3% peso de cobalto.
- Los catalizadores Mo-C450, MoAC(2), CoMoAC(1) y CoMoAC(2) se prepararon sobre gamma alúmina con área superficial de 252 m²/g.
- Los catalizadores MoAC(0), MoAC(1), CoMo-C450, CoMoAC(0) se prepararon sobre gamma alúmina con área superficial de 207 m²/g.

Cálculos para preparación del catalizador Mo-C450

Se utilizó heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA) [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O](Aldrich 99.98%) como precursor de la fase activa.

Datos:

$$PM_{\text{HMA}} = 1235.86 \text{ g/mol}$$

$$PM_{\text{Mo}} = 95.9 \text{ g/mol}$$

$$\text{Carga del catalizador} = \frac{\text{átomos de Mo}}{\text{área superficial Al}_2\text{O}_3} = 3.19 \frac{\text{átomos Mo}}{\text{nm}^2}$$

No. Av = Número de Avogadro

Con la información anterior se calculó el número de moles de Mo a depositar en el catalizador:

$$n_{\text{Mo}} = g_{\text{Al}_2\text{O}_3} \left(\frac{\text{área superficial Al}_2\text{O}_3}{g_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right) \left(\frac{\text{átomos de Mo}}{\text{área superficial Al}_2\text{O}_3} \right) \left(\frac{1}{\text{No. Av}} \right)$$

$$n_{Mo} = g_{soporte} \left(\frac{nm_{soporte}^2}{g_{soporte}} \right) \left(\frac{\text{átomos de Mo}}{nm_{soporte}^2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos Mo}} \right)$$

$$n_{Mo} [=] \text{mol de Mo}$$

Posteriormente se calcula la masa de HMA para preparar la disolución:

$$g_{HMA} = n \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \right) (PM_{HMA})$$

$$g_{HMA} [=] \text{mol Mo} \left(\frac{\text{mol HMA}}{\text{mol Mo}} \right) \left(\frac{g \text{ HMA}}{\text{mol HMA}} \right)$$

Cálculos para la preparación del catalizador CoMo-C450

Se utilizó nitrato de cobalto hexahidratado $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich 99.5%).

Datos:

$$\text{Carga del catalizador} = \frac{\text{átomos de Mo}}{\text{área superficial Al}_2\text{O}_3} = 3.88 \frac{\text{átomos Mo}}{\text{nm}^2}$$

$$PM_{\text{NCo}} = 290.93 \text{ g/mol}$$

El n_{Mo} se calculó de la misma manera que para el catalizador Mo-C450. A partir de este dato se calculó el número de moles de cobalto (n_{Co}).

$$n_{Co} = 0.0288 n_{Mo}$$

Finalmente se calculó la masa de sal precursora de molibdeno y cobalto

$$g_{\text{NCo}} = n_{Co} \left(\frac{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co}} \right) (PM_{\text{NCo}})$$

$$g_{\text{NCo}} [=] \text{mol Co} \left(\frac{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co}} \right) \left(\frac{g \text{ Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right)$$

Cálculos para la preparación de catalizadores MoAC(0, 1, 2).

Se utilizan los mismos datos y secuencia de cálculo de la preparación del catalizador Mo-C450. Se utiliza como agente quelante ácido cítrico (AC) [C₆H₈O₇].

Datos:

$$PM_{AC}=192.43 \text{ g/mol}$$

$$\text{Carga del catalizador MoAC(2)} = 3.19 \frac{\text{átomos Mo}}{\text{nm}^2}$$

$$\text{Carga del catalizador MoAC(0), MoAC(1)} = 3.88 \frac{\text{átomos Mo}}{\text{nm}^2}$$

Una vez que se calcularon los moles de Mo necesarios para la preparación del catalizador, se determinó la cantidad de ácido cítrico de acuerdo las siguientes relaciones:

$$n_{AC} = X(n_{Mo})$$

$$n_{AC} [=] \text{ mol AC}$$

$$X = 0, 1, 2$$

Finalmente se calculó la masa de ácido cítrico de la siguiente manera.

$$n_{AC}(PM_{AC}) = g_{AC}$$

$$\text{mol AC} \left(\frac{\text{g AC}}{\text{mol AC}} \right) [=] g_{AC}$$

Cálculos para la preparación de catalizadores CoMoAC(0, 1, 2).

Se utilizan los mismos datos y secuencia de cálculo de la preparación del catalizador CoMo-C450. Se utiliza como agente quelante ácido cítrico (AC) [C₆H₈O₇].

Datos:

$PM_{AC}=192.43 \text{ g/mol}$

Carga del catalizador CoMoAC(1), CoMoAC(2) = $3.19 \frac{\text{átomos Mo}}{nm^2}$

Carga del catalizador CoMoAC(0) = $3.88 \frac{\text{átomos Mo}}{nm^2}$

Una vez que se calcularon los moles de Mo necesarios para la preparación del catalizador, se determinó la cantidad de ácido cítrico de acuerdo con las siguientes relaciones:

$$n_{AC} = X(n_{Co} + n_{Mo})$$

$$n_{AC} [=] \text{ mol AC}$$

$$X = 0, 1, 2$$

Finalmente se calculó la masa de ácido cítrico de la siguiente manera.

$$n_{AC}(PM_{AC}) = g_{AC}$$

$$\text{mol AC} \left(\frac{g \text{ AC}}{\text{mol AC}} \right) [=] g_{AC}$$

6.2 Determinación del máximo de absorbancia de H₂S

Para determinar en qué longitud de onda se observa el máximo de absorbancia de la mezcla de gases H₂S/H₂ (H₂S 15%v/v) se tomó el espectro de absorbancia desde cercano infrarrojo hasta UV-vis. En la figura A. se muestra el perfil obtenido.

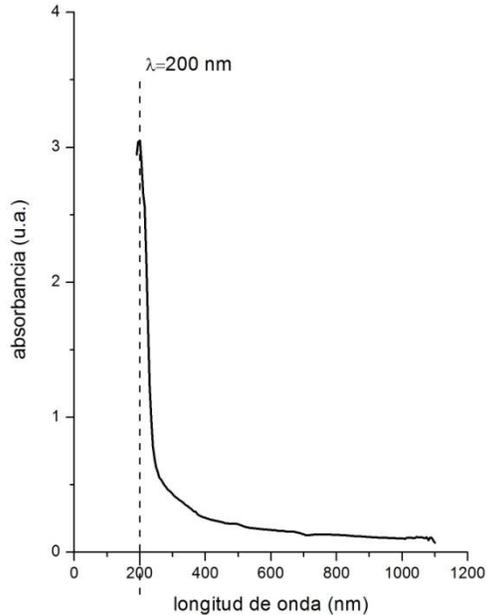
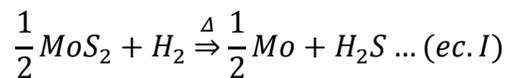


Figura A. Espectro de absorción de H₂S/H₂ (H₂S 15%v/v)

Con base en este resultado los experimentos TPRS-UV se registraron en $\lambda=200$ nm.

6.3 Cálculo ΔH_{red}

Siguiendo el análisis de Afanasiev [30] de los termogramas TPR, es posible hacer el cálculo de la entalpía de reducción (ΔH_{red}) de la muestra. Se considera la siguiente reacción al equilibrio:



En las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo la reducción del catalizador CoMo/Al₂O₃ ($T_{\text{max}}=1310\text{K}$, $P_{\text{atm}}=0.77\text{atm}$) los gases involucrados en la reacción se consideran ideales (bajas presiones, altas temperaturas) y la presión de hidrógeno también. Esto es porque en el balance global de materia la cantidad de H₂S producido es despreciable en comparación a la de H₂.

Considerando lo anterior, el cálculo de la constante de equilibrio (K_p) corresponde a la siguiente ecuación:

$$K_p = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} ; P_{H_2} = cte \dots (ec. II)$$

La energía libre de Gibbs (ΔG) indica si una reacción se lleva a cabo espontáneamente [5-7] y se define a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \dots (ec. III)$$

Donde:

ΔG =energía libre de Gibbs (kJ/mol)

ΔH =cambio de entalpía (kJ/mol)

ΔS =cambio de entropía (kJ/mol K)

En la reducción de sulfuro de molibdeno (ec.I), una mezcla de gases ideales (ácido sulfhídrico e hidrógeno) se encuentra en equilibrio, la energía libre de Gibbs para esta mezcla de gases en equilibrio se calcula mediante la siguiente ecuación [40 - 42]:

$$\Delta G_{red} = \Delta G_{red}^{\circ} + RT \ln Q \dots (ec. IV)$$

Donde el ΔG_{red}° corresponde a la diferencia de energía libre de formación entre productos y reactivos y Q se refiere al cociente de presiones.

$$\Delta G_{reac}^{\circ} = \sum (G_f)_{productos} - \sum (G_f)_{reactivos} \dots (ec. V)$$

$$Q = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \dots (ec. VI)$$

En el equilibrio $\Delta G_{red} = 0$, bajo esta condición las presiones parciales que conforman el cociente de presiones corresponden a presiones al equilibrio, por lo tanto $K_p = Q$ y la ec. IV se rescribe como:

$$\Delta G_{red}^{\circ} = -RT \ln K_p \dots (ec. IV. a)$$

Esta ecuación muestra la relación entre la constante de equilibrio y la energía libre de Gibbs [6].

Dado que el número de moléculas de gas no cambia en la reacción (ec. I), el cambio de entropía es despreciable, por lo tanto ec. III se simplifica como:

$$\Delta G \cong \Delta H \dots (ec. III. a)$$

Sustituyendo ec. III.a en ec. IV.a se obtiene:

$$\Delta H_{red}^{\circ} = -RT \ln K_p \dots (ec. VII)$$

En coordenadas “tipo Arrhenius” $1/T - \ln[H_2S]$ el ΔH_{red} como coeficiente de ec.VII es igual a:

$$\ln[H_2S] = \frac{\Delta H_{red}}{RT} + C'$$

6.4 Cálculo masa de experimentos en los que se cambio contenido de AC.

En la serie de experimentos en los que se cambio la velocidad de calentamiento durante la sulfuración se mantuvo constante la cantidad de metal en las diferentes muestras. Esto se hizo tomando como referencia la cantidad de metal en los catalizadores calcinados Mo-C450 para los catalizadores Mo/Al₂O₃ y CoMo-C450 para los catalizadores CoMo/Al₂O₃. En la tabla A se muestran la cantidad de mg de Mo y de Mo + Co en 100 mg de cada uno de los catalizadores.

Tabla A. mg de metal en 100 mg de catalizador		
Catalizador	Mo (mg)	Mo + Co (mg)
Mo-C450	11.00	-
MoAC(0)	10.34	-
MoAC(1)	8.34	-
MoAC(2)	7.11	-
CoMo-C450	11.00	13.88
CoMoAC(0)	9.12	11.51
CoMoAC(1)	7.09	8.95
CoMoAC(2)	5.81	7.33

A continuación se muestra el cálculo que se realizó para que la muestra CoMoAC(2) tuviera la misma cantidad de metal que CoMo-C450.

$$7.33 \text{ mg metal} - 100 \text{ mg de CoMoAC(2)}$$

$$13.88 \text{ mg metal} - x$$

$$x = \frac{13.88 * 100}{7.33} = 189 \text{ mg de CoMoAC(2)}$$

En la tabla B se muestran los miligramos utilizados para los experimentos TPS y TPRS de los diferentes catalizadores.

Tabla B. masa de catalizador por experimento	
Catalizador	masa de catalizador por experimento (mg)
Mo-C450	100
MoAC(0)	106
MoAC(1)	132
MoAC(2)	155
CoMo-C450	100
CoMoAC(0)	121
CoMoAC(1)	155
CoMoAC(2)	189

6.5 Cambio de reactor

Los experimentos de la sección 4.1 se realizaron utilizando el reactor A1 (figura D), para los experimentos de las secciones 4.2, 4.3 y 4.4 se utilizó el A2 (figura D).

Comparando ambos reactores, es evidente que el volumen del reactor A1 es mayor que el de A2. Esto implica que el gas tarda menos tiempo en salir de A2 que del A1. Para analizar si este cambio de volumen tiene un impacto en la forma de los picos en el termograma, se registró el desplazamiento de aire del reactor con Ar utilizando un DCT. En la figura B. se muestran los resultados.

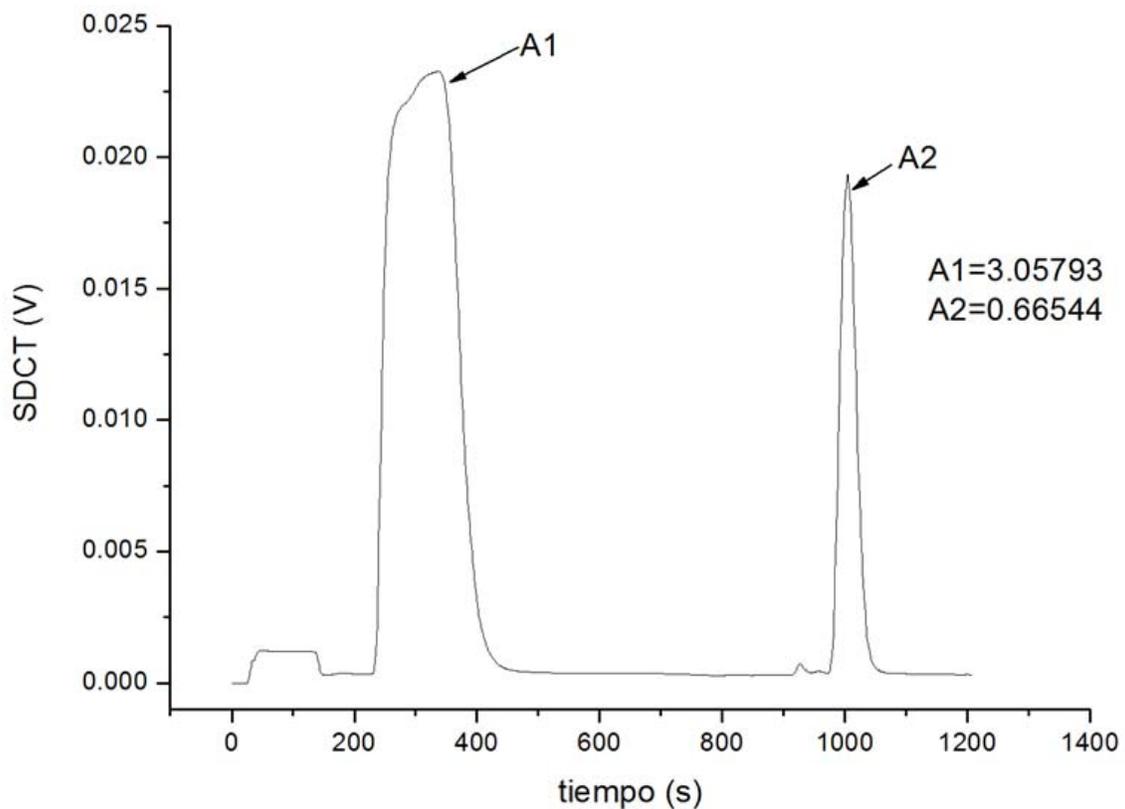


Figura B. Cambio de reactor

Se calculó que el área del pico del reactor A1 es 4.6 veces más grande que la del A2, además se observa que el pico de A2 es más simétrico que el de A1. Este incremento en la simetría del pico de desplazamiento de aire no necesariamente implica que los picos de los termogramas son más simétricos al utilizar A2 que A1,

sino que muestra que el proceso de desalojar el aire del reactor es más rápido utilizando un menor volumen y por lo tanto este reactor permite apreciar con mayor precisión procesos de reducción rápidos los cuales utilizando el reactor A1, se podrían traslapar con otro proceso y no verse reflejados tan claramente en el termograma.

Es por ello que se decidió cambiar de reactor para los experimentos reportados en la sección 4.2 y 4.3.

6.6. Curva de calibración

Una curva de calibración permite conocer la concentración de una sustancia en una muestra, comparándola con un conjunto de muestras estándar de concentración conocida.

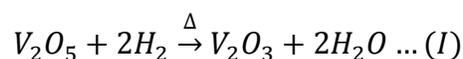
En este caso la curva de calibración permite calcular el número de moles hidrógeno que se requieren para llevar a cabo la reducción de una muestra, esto a partir del área bajo la curva del pico de reducción de V_2O_5 . Para construirla se llevaron a cabo 7 experimentos TPR de V_2O_5 .

6.6.1 Preparación de la muestra

1. Molerla. Se probaron muestras molidas y sin moler y no se encontraron diferencias significativas, sin embargo es recomendable hacerlo para disminuir el tamaño de partícula y el ancho de la distribución.
2. Secar en horno @ 120°C durante 2 días, para que el agua en la muestra se evapore.
3. Pesarla.
4. Ponerla en el reactor.

6.6.2 Memoria de cálculo

Se lleva a cabo la siguiente reacción:



1. Calcular el número de moles de V_2O_5 en la muestra a partir de la siguiente relación:

$$\frac{\text{masa } V_2O_5 \text{ (g)}}{\text{peso molecular } V_2O_5 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = \text{moles } V_2O_5$$

2. A partir de la relación estequiométrica entre V_2O_5 e H_2 calcular el número de moles de H_2 estequiométrico necesario para reducir una cantidad de moles de V_2O_5 .

$$\text{moles } V_2O_5 * 2 = \text{moles } H_2$$

3. Con los datos obtenidos del experimento TPR, construir gráfica SDCT (mV) vs. temperatura ($^{\circ}C$) y calcular el área bajo la curva del pico de reducción

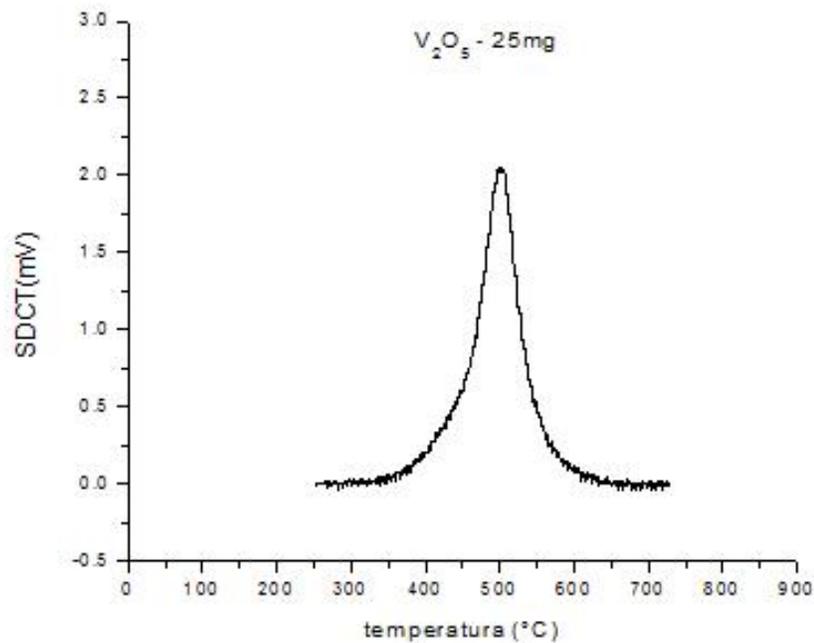


Figura C Curva TPR de V_2O_5 , 25mg

4. Construir gráfica de número de moles de H_2 (mmol) contra área ($^{\circ}C * mV$).
5. Hacer una regresión lineal de los datos y obtener la ecuación de la recta.

6.6.3 Resultados

No. Experimento	Masa de V ₂ O ₅	m V ₂ O ₅ (mg)	n V ₂ O ₅ (μmol)	n H ₂ (μmol)	Area (°C*mV)	Height (mV)
1	5 mg	4.9	27	54	28.31	0.55
2	15 mg	15.0	82	165	98.53	1.68
3	15 mg	14.9	82	164	111.23	1.62
4	25 mg	24.9	137	274	166.88	2.04
5	25 mg	25.2	139	277	163.30	2.23
6	35 mg	34.9	192	384	231.00	2.78
7	35 mg	34.9	192	384	240.77	2.96

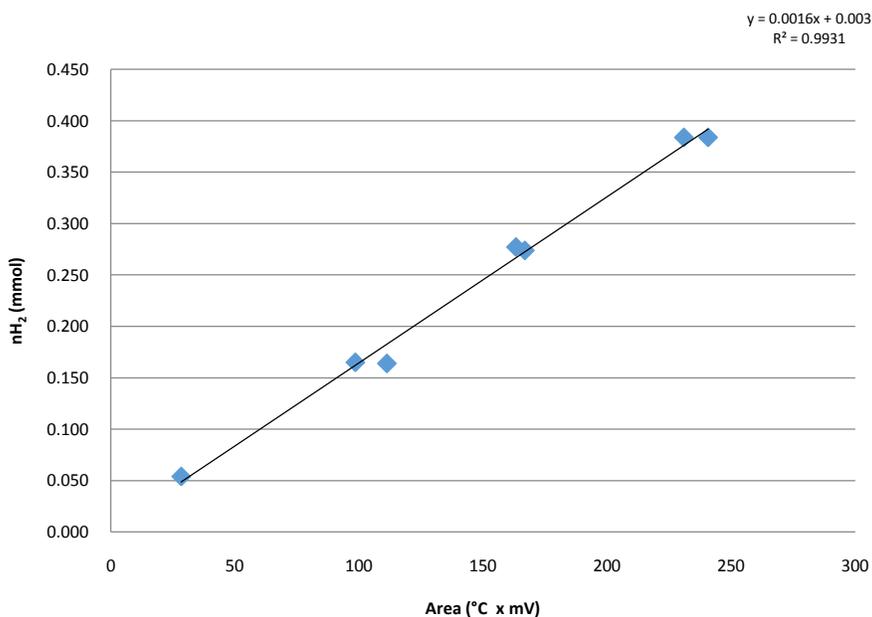


Figura D. Curva de calibración de V₂O₅, utilizando datos en tabla C

En la gráfica D se puede observar que el ajuste lineal para los datos reportados en la tabla 1, es muy bueno, sin embargo se realizaron dos reducción más, 45 y 70mg.

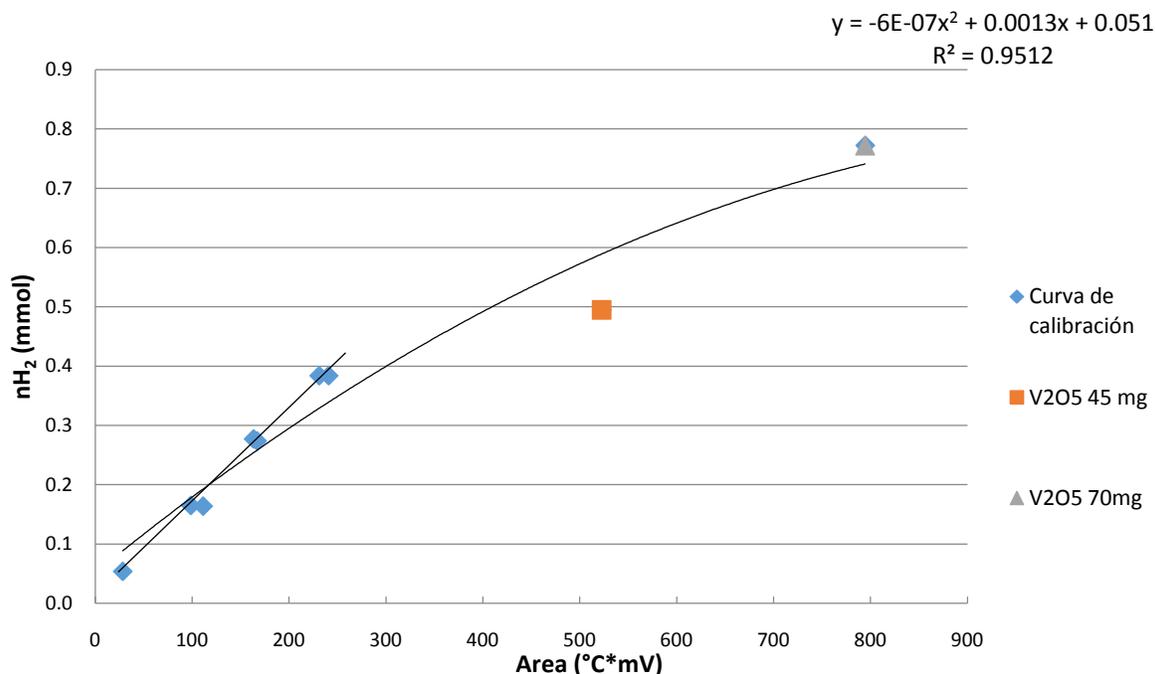


Figura E. Ajuste polinomial para los datos de experimentos V_2O_5 , incluyendo 45, 70 mg.

En la gráfica E se puede observar que los datos para 45 y 70mg no tienen un comportamiento lineal.

6.6.4 Discusión de resultados

No linealidad de la curva de calibración

La SDCT guarda una relación lineal con la concentración de la muestra en un cierto intervalo, si se trabaja fuera de ese intervalo la relación ya no es lineal [1].

Se llevaron a cabo experimentos para 45 y 70 mg, la SDCT no guarda una relación lineal con la concentración de analito para estos puntos, esto quiere decir que para esa cantidad de muestra la SDCT está fuera del intervalo lineal [2].

Extrapolación de nH_2 para la reducción de catalizadores $CoMo/Al_2O_3$

Pese a que el área bajo la curva de los experimentos TPR-S $CoMoA$ (100mg-307 $^{\circ}C \cdot mV$, 200mg-413 $^{\circ}C \cdot mV$) es mayor que el área bajo la curva del último punto de la curva de calibración (V_2O_5 , 35mg), hay que considerar que el área que se calcula para los experimentos TPR-S $CoMoA$ corresponde a un proceso de

reducción en varias etapas, en cambio la reducción de V_2O_5 ocurre en un solo paso.

La intensidad máxima del pico de reducción de los termogramas V_2O_5 es de 2.96mV. Dado que la intensidad máxima de los picos de reducción de CoMo/A, no rebaza la intensidad máxima del pico de reducción de V_2O_5 es válido hacer una extrapolación lineal de nH_2 para la reducción de catalizadores CoMo/A.

La ecuación de la recta obtenida a partir de los datos presentados en la tabla C es válida para el cálculo de no. moles de H_2 requeridos para la reducción de las muestras CoMoA estudiadas porque durante la reducción de MoS_2 la intensidad SDCT no sale del intervalo lineal de respuesta.

6.7 Cálculo n_{H_2S} para TPS

Para calcular el número de moles de sulfuro de hidrógeno consumido durante la sulfuración se utilizó el siguiente procedimiento:

Primero se determinó que el valor de absorbancia correspondiente a la mezcla sulfuro de hidrógeno/ hidrógeno [H_2S/H_2 (H_2S 15 %v/v)] es 1.05. A esta primera muestra se la da el nombre de blanco.

En total se sulfura el catalizador durante 158 minutos cuando la velocidad de calentamiento es 10 K/min y 226 min cuando la velocidad es 3 K/min. Se trazó una línea recta en el valor de absorbancia de la mezcla de activación desde $t=0$ hasta $t=t_{final}$ y se calculó el área bajo esta. El valor obtenido se denominó blanco. Esta área corresponde a la cantidad de gas que fluye a través de la línea durante el experimento, es decir existe una relación directamente proporcional entre el área bajo la línea y la cantidad de gas.

Es posible calcular el número de moles de sulfuro de hidrógeno (H_2S) consumidos durante la sulfuración de una muestra, a partir de la siguiente ecuación.

$$V_i = \frac{\Delta A(V_B)}{A_B} \dots (ec. II)$$

$$\Delta A = abs[A_i - A_B]; V_B = t_B F_B x_B \dots (ec. III, IV)$$

V_i =volumen de sulfuro de hidrógeno consumido durante la sulfuración de la muestra i (ml).

ΔA =diferencia entre el área bajo la curva del termograma de sulfuración de la muestra i y el blanco (u.a.*K).

V_B = volumen de sulfuro de hidrógeno utilizado durante la determinación del blanco (ml).

A_B =área bajo del termograma del blanco (u.a.*K).

A_i =área bajo del termograma de sulfuración de la muestra i (u.a.*K).

t_B =tiempo total de sulfuración (min).

F_B =flujo volumétrico de la mezcla H_2S/H_2 (H_2S 15cmol/mol).

x_B =fracción de sulfuro de hidrógeno en la mezcla H_2S/H_2 (H_2S 15cmol/mol).

Una vez que se conoce el volumen de sulfuro de hidrógeno consumido, el número de moles se calcula a partir de la ley de gas ideal:

$$n_{H_2S} = \frac{PV_i}{RT} \dots (ec. IV)$$

n_{H_2S} =número de moles de sulfuro de hidrógeno consumidos (mmol)

Ejemplo:

Para la muestra CoMo-C450-R3 el área bajo la curva del termograma TPS es 253.7 (u.a.*min), por lo tanto el número de moles de H_2S consumidos durante el experimento es:

Tabla D. Datos sulfuro de hidrógeno	
$T_{\text{sulfuración}}(K)$	673
R (atm L/mol K)	0.082
F_{H_2S} (L/min)	0.0086
tiempo experimento (min)	160
fracción H_2S (%)	14.98
Área blanco (u.a.*K)	258.3

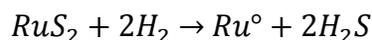
$$V_{M01} = \frac{A_{M01} V_B}{A_B} = \frac{4.6 * (160 * 0.0086 * 0.1498)}{258.3} * \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = 6 \text{ ml } H_2S$$

$$n_{H_2S} = \frac{PV_{M01}}{RT} = 0.18 \text{ mmol } H_2S$$

7.8 Experimento TPRS de un catalizador de RuS₂

Se realizó un experimento TPRS de un catalizador a base de RuS₂ para calcular la relación nH₂/nH₂S en tres diferentes regiones del termograma: baja (307-435 K), alta (435 – 900 K) y total (307 – 900 K).

La reacción que se siguió es:



Por lo tanto la relación esperada es 1. En la tabla E. Se muestran los resultados de este análisis.

Tabla E. Cálculo nH₂ y nH₂S de catalizador RuS₂			
Región de temperatura	nH₂ (μmol)	nH₂ (μmol)	nH₂/nH₂S
total (307 -900 K)	290	303	1.0
baja (307 - 435 K)	82	62	1.3
alta (453 - 900 K)	209	245	0.9

Se observa que la relación nH₂/nH₂S en todo el termograma es justamente la esperada y que al analizar la relación en diferentes regiones de temperatura de obtienen variaciones.

La más grande se observa en la región de baja temperatura, sin embargo esto es de esperarse porque en esta región se consume una menor cantidad de H₂ y por ende se produce una menor cantidad de H₂S que en la región de alta temperatura, con lo cual las pequeñas diferencias presentes entre consumo de H₂ y producción de H₂S debidas a errores experimentales, son más representativas.

Estos resultados demuestran que tanto el n_{H_2} como el de n_{H_2S} han sido calculados correctamente lo cual respalda la existencia de especies diferentes a sulfuros durante la reducción de catalizadores Mo/Al_2O_3 y $CoMo/Al_2O_3$.