



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO IR DE CO ADSORBIDO A BAJA TEMPERATURA EN CATALIZADORES  
DE HIDRODESULFURACIÓN  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  PREPARADOS CON CANTIDADES  
CRECIENTES DE Co.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**ERICK EDDY LEYVA RAMÍREZ**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX**

**2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesora: Perla Yolanda Castillo Villalón

**VOCAL:** Profesor: Rodolfo Ruiz Trejo

**SECRETARIO:** Profesor: Aída Gutiérrez Alejandre

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Hugo Ortiz Moreno

**2° SUPLENTE:** Profesor: Héctor Javier Martínez Grimaldo

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS UNICAT, DEPTO. ING. QUÍMICA, EDIFICIO E, LABORATORIO 225, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DRA. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

**DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE**

**SUSTENTANTE:**

---

**ERICK EDDY LEYVA RAMÍREZ**

# Agradecimientos

Se agradece profundamente el apoyo financiero de DGAPA-UNAM (PAPIIT-IN-113015). A la doctora Perla Castillo por su invaluable guía en la realización de esta investigación. A la doctora Aída Gutiérrez por su ayuda en la realización de los experimentos de infrarrojo y a los profesores y compañeros del UNICAT.

# Contenido

Abreviaturas .....	6
CAPÍTULO I.....	8
1. Introducción.....	8
1.1 Hidrotratamiento.....	8
1.2 Catalizadores para HDS .....	9
1.2.1 Sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ).....	9
1.3 Modelos estructurales que explican el efecto promotor .....	11
1.3.1 Modelo de la monocapa .....	11
1.3.2 Modelo de la intercalación .....	12
1.3.3 Modelo del contacto sinérgico.....	13
1.3.4 Modelo Co-Mo-S.....	14
1.4 Geometría local del cobalto.....	17
1.5 Fundamentos del análisis por espectroscopia infrarroja. ....	18
1.5.1 Análisis infrarrojo de catalizadores con adsorción de moléculas sonda. ....	20
Objetivo General.....	23
Objetivos Particulares .....	23
CAPÍTULO II .....	24
2. Desarrollo Experimental.....	24
2.1. Preparación de pastillas de catalizador. ....	24
2.2 Tipos de celda .....	27
2.2.1 Descripción de la celda para adsorción al equilibrio.....	27
2.2.2 Descripción de la celda para adsorción por pulsos.....	29
2.3 Sulfuración de la Pastilla .....	32
2.4. Caracterización de catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferentes cargas de Co mediante espectroscopia infrarroja con adsorción de CO.....	34
2.4.1 Procedimiento al equilibrio Descripción de la línea de vacío .....	35
2.4.2 Descripción del procedimiento al equilibrio .....	38
2.4.3 Procedimiento por pulsos. Descripción de la línea de vacío .....	39
CAPÍTULO III .....	46

3. Resultados y discusión .....	46
3.1 Procedimiento de adsorción de CO al equilibrio.....	47
3.1.1 Cálculo de moles de CO adsorbidos por gramo de catalizador y espectros de infrarrojo .....	47
3.1.2 Obtención del área bajo la curva de las bandas asignadas a los sitios MoS .....	55
3.1.3 Cálculo del coeficiente de absorción y sitios totales de adsorción de la fase MoS .....	57
3.1.4 Cálculo del coeficiente de absorción y sitios totales promedio de la fase MoS .....	62
3.2 Procedimiento de adsorción de CO por pulsos.....	68
3.2.1 Cálculo de moles de CO adsorbidos .....	69
3.2.2 Obtención del área bajo la curva para el catalizador no promovido Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ...	70
3.2.3 Obtención del área bajo la curva para los catalizadores promovidos CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relaciones 0.1, 0.3 y 0.4 .....	71
3.2.4 Cálculo del coeficiente de absorción y $\mu$ moles de CO adsorbidas totales por gramo del catalizador Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	77
3.2.5 Cálculo del coeficiente de absorción y $\mu$ moles de CO adsorbidas totales para el catalizador CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación 0.1 .....	81
3.2.6. Cálculo del coeficiente de absorción y $\mu$ moles de CO adsorbidas totales para el catalizador CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación 0.3.....	86
3.2.7 Cálculo del coeficiente de absorción y $\mu$ moles de CO adsorbidas totales para el catalizador CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación 0.4.....	90
3.2.8 Análisis de los resultados del procedimiento de adsorción de CO por pulsos ..	94
CAPÍTULO IV .....	100
4. Conclusiones .....	100
BIBLIOGRAFÍA.....	101
ANEXO I.....	105
1. El vacío .....	105
1.1 Medidores de presión para líneas de vacío.....	105
1.1.1 Manómetro por capacitancia .....	106
1.1.2 Manómetro Pirani .....	107
1.1.3 Manómetro Penning o de cátodo caliente .....	108
1.1.4 Manómetro de cátodo frío .....	108

## Abreviaturas

mbd	Miles de barriles diarios
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre
ppm	Partes por millón
HDS	Hidrodesulfuración
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDM	Hidrodesmetalación
MoS <sub>2</sub>	Sulfuro de molibdeno
Co	Cobalto
Mo	Molibdeno
S	Azufre
Ni	Níquel
CUS	Sitios coordinativamente insaturados
Grupos OH	Grupos hidroxilo
H <sub>2</sub>	Hidrógeno
Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	Sulfuro de cobalto
Au	Oro
STM	Microscopia de efecto túnel
NMR	Resonancia magnética nuclear
XANES	Espectroscopia de rayos X de estructura cerca del borde
XAFS	Espectroscopia de rayos X de estructura fina
FT-IR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
DFT	Teoría del funcional de la densidad
W	Número de onda
E	Energía de la onda
h	Constante de Planck
c	Velocidad de la luz
Abs	Absorbancia
ε	Coefficiente de absorción molar
L	Longitud de la muestra atravesada por la luz
C	Concentración de las moléculas analizadas
NO	Monóxido de nitrógeno
CO	Monóxido de carbono
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Catalizador de molibdeno soportado en alúmina
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Catalizador de cobalto-molibdeno soportado en alúmina

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alúmina
$\text{H}_2\text{S}$	Sulfuro de hidrógeno
$\text{CaF}_2$	Fluoruro de calcio
$P_{\text{calc}}$	Presión calculada
$P_{\text{eq}}$	Presión al equilibrio
IR	Infrarrojo
$\text{Al}^{3+}$	Aluminio 3+
R	Constante universal de los gases
V	Volumen
$\pi^*$	Orbitales $\pi$ de anti-enlace
$K'$	Constante de adsorción

# CAPÍTULO I

## 1. Introducción

La demanda de petrolíferos que presentó México en el 2015 fue de 1410.8 miles de barriles diarios (mbd). Particularmente, la gasolina tuvo una demanda de 793.3 mbd; el diésel, de 384.7 mbd. El sector transporte representó el 99.8% y el 87% del consumo de gasolina y diésel, respectivamente; se prevé que para 2029 la demanda de gasolina sea de 1147.4 mbd y la de diésel, de 672.5 mbd [1].

Como es bien sabido, parte de las moléculas constituyentes de la gasolina y del diésel contienen átomos de azufre en su estructura. Cuando estos combustibles son quemados en los motores de combustión interna, se emiten gases contaminantes como los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ). Específicamente, los  $\text{SO}_x$  son gases que provocan irritación en las vías respiratorias y pueden ocasionar una reacción similar al asma o agravar una condición asmática [2]. Por otro lado, estos gases reaccionan con el vapor de agua atmosférico formando ácido sulfúrico, componente de la lluvia ácida [2].

Debido a los efectos negativos que provocan estas emisiones, se estableció la Norma Emergente “NOM-EM-005-CRE-2015”. Esta define los límites permitidos de contenido de azufre en las gasolinas y diésel que corresponden a 80 ppm para gasolinas Magna y Premium y 15 ppm para el diésel [3]. Los catalizadores de hidrotratamiento son utilizados para poder cumplir con los requerimientos exigidos por la norma.

### 1.1 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento se refiere a los procesos catalíticos donde se remueven átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales de las diferentes fracciones del

petróleo. Las reacciones de hidrotratamiento, comúnmente, son llevadas a cabo en condiciones de alta temperatura (arriba de 300 °C) y altas presiones de hidrógeno (arriba de 10 atm) [4].

Se han nombrado a los diferentes procesos de hidrotratamiento según el tipo de átomos que se buscan remover de las moléculas. Por ejemplo; si se remueven los átomos de azufre es un proceso de hidrodesulfuración (HDS); si son los átomos de nitrógeno, entonces, se habla de una hidrodesnitrogenación (HDN); removiendo los átomos de oxígeno se lleva a cabo una hidrodesoxigenación (HDO); o bien, es una hidrodesmetalación (HDM), en el caso donde los metales son retirados [4].

## **1.2 Catalizadores para HDS**

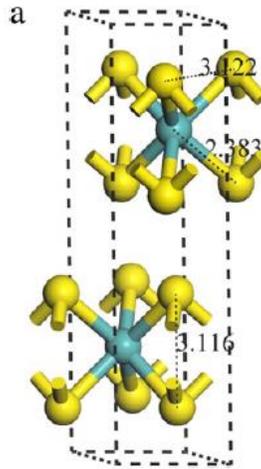
En la industria de la refinería se utilizan, ampliamente, los catalizadores soportados en alúmina. Este material provee de una mayor área superficial para la dispersión de la fase activa y también la estabiliza disminuyendo problemas de desactivación, como el sinterizado. La fase activa está constituida por pequeños cristales de sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) promovidos con átomos de cobalto (Co) o níquel (Ni) [4, 5, 12].

### **1.2.1 Sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ )**

Cada átomo de molibdeno que conforma al cristal  $\text{MoS}_2$  está coordinado con 6 átomos de azufre donde el molibdeno ocupa el centro y en cada vértice se encuentra un átomo de azufre. Este arreglo entre los átomos de molibdeno y azufre es denominado como una geometría prismática trigonal.

En la figura 1.1, se aprecia que los átomos de azufre se encuentran por arriba y por debajo del átomo de molibdeno. Por consiguiente, se podría decir que los

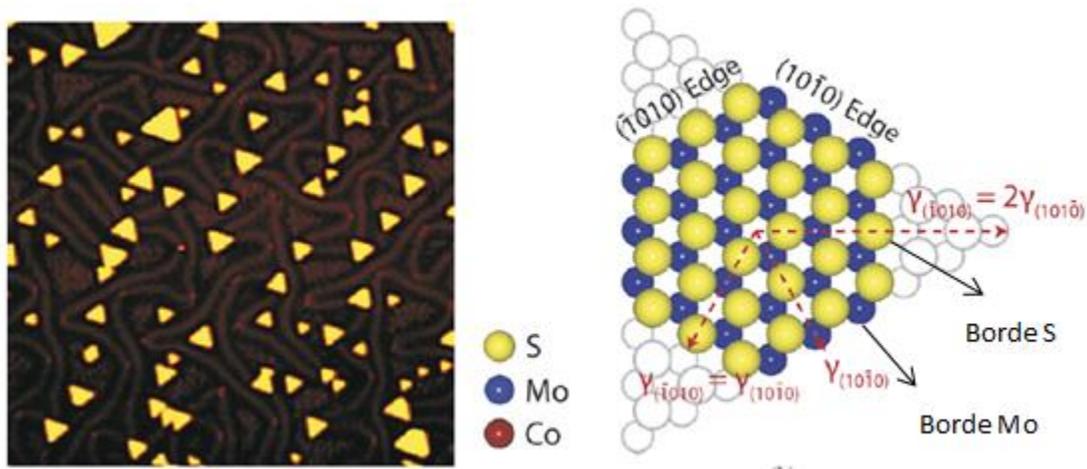
átomos que forman al cristal tienen un arreglo tipo sándwich. Finalmente, el cristal  $\text{MoS}_2$  tiene estructura hexagonal y puede estar formado por una o varias capas tipo sándwich apiladas [6,7].



**Figura 1.1** Geometría prismática trigonal [6].

Al analizar el  $\text{MoS}_2$  másico, mediante estudios de microscopía de efecto túnel y teoría de funcionales de densidad, se encontró que exhibe dos tipos de bordes: el borde de molibdeno ( $10\bar{1}0$ ) y el borde de azufre ( $\bar{1}010$ ), ilustrados en la figura 1.2 (b) [7, 15]. Es, precisamente, en las orillas donde se encuentran los sitios coordinativamente insaturados, CUS por sus siglas en inglés, responsables de la actividad catalítica. Estos son sitios donde el metal no tiene todos sus enlaces coordinados [28].

Al extenderse el borde molibdeno, los cristales  $\text{MoS}_2$  presentan una forma triangular que contiene a la estructura hexagonal, como se aprecia en la figura 1.2 (a) [7, 15].



**Figura 1.2** (a) Morfología de aglomerados de  $\text{MoS}_2$ , en  $\text{Au}(111)$  ( $700 \times 700 \text{ \AA}^2$ ). (b) Modelo de esferas de un nano-aglomerado de  $\text{MoS}_2$  exponiendo el plano basal (0001) [7].

Como es sabido, al agregar cobalto a los cristales de  $\text{MoS}_2$  se obtiene un aumento en la actividad del catalizador. Diversas teorías se han propuesto para explicar cómo es que se lleva a cabo dicha promoción de la actividad en la fase activa y de esta manera; describir y explicar el funcionamiento de la fase promovida.

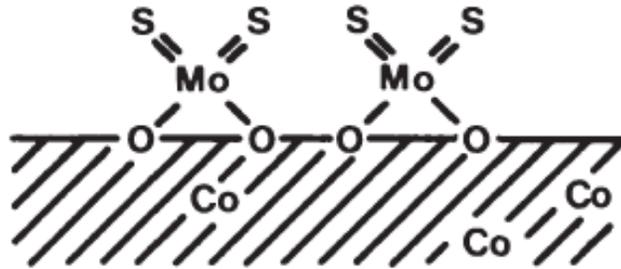
### 1.3 Modelos estructurales que explican el efecto promotor

Se han desarrollado diversos modelos estructurales para explicar cómo es que los promotores aumentan la actividad de los catalizadores para HDS. Entre los principales modelos se encuentran el modelo de la monocapa, el modelo de la intercalación, el modelo de la sinergia de contacto y el modelo CoMoS.

#### 1.3.1 Modelo de la monocapa

El modelo, desarrollado por Schuit, establece que las especies del molibdeno están enlazadas al soporte de alúmina y forman una monocapa. La interacción

molibdeno-alúmina se da mediante un enlace con el oxígeno que resulta de la reacción con los grupos OH's superficiales. Los iones sulfuro ( $S^{2-}$ ) se enlazan al molibdeno en la parte superior de la monocapa [4].

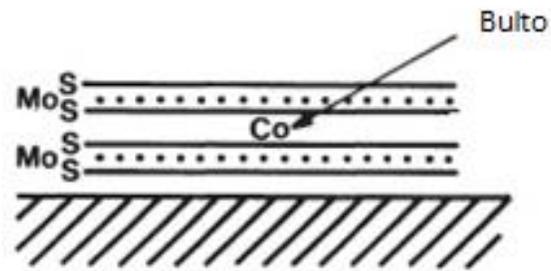


**Figura 1.3** Modelo de la monocapa [4].

La actividad catalítica es debida a que algunos iones sulfuro son removidos por el hidrógeno, y esto provoca una reducción de los iones molibdeno a  $Mo^{3+}$  que son considerados como los sitios activos. En este modelo, el cobalto reemplaza algunos iones  $Al^{3+}$  de la superficie de la alúmina. El efecto promotor se debe a un incremento en la estabilidad de la monocapa de molibdeno debido a la presencia de cationes aluminio reemplazados en la superficie [4].

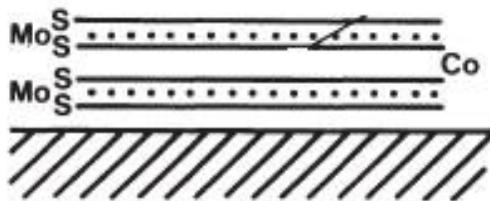
### 1.3.2 Modelo de la intercalación

Este modelo, propuesto por Voorhoeve y Stuiver, establece que sobre la superficie del soporte hay capas de sulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ), es decir, formas tipo sándwich. Aquí, los iones cobalto ocupan posiciones octaédricas intercaladas entre las capas de  $MoS_2$  como se observa en la figura 1.4 [4].



**Figura 1.4** Modelo de intercalación [4].

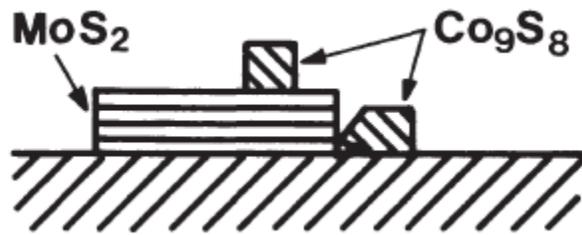
Posteriormente, Farragher y Cossee notaron que la intercalación del cobalto entre los cristales de sulfuro de molibdeno no es energéticamente posible, así pues, modificaron este modelo restringiendo las posiciones del cobalto solamente a las orillas de la superficie, como se ilustra en la figura 1.5. La promoción, en estos modelos, se debe al incremento en la concentración de los iones  $\text{Mo}^{3+}$  ya que la presencia de los átomos de cobalto ocasiona que se efectúe la reacción:  $\text{Co}^0 + 2\text{Mo}^{4+} \rightarrow 2\text{Mo}^{3+} + \text{Co}^{2+}$  [4].



**Figura 1.5** Modelo de intercalación modificado por Farragher y Cossee [4].

### 1.3.3 Modelo del contacto sinérgico

Delmon propone que en la superficie del soporte se encuentran las especies  $\text{MoS}_2$  y  $\text{Co}_9\text{S}_8$  en contacto, como se aprecia en la figura 1.6.

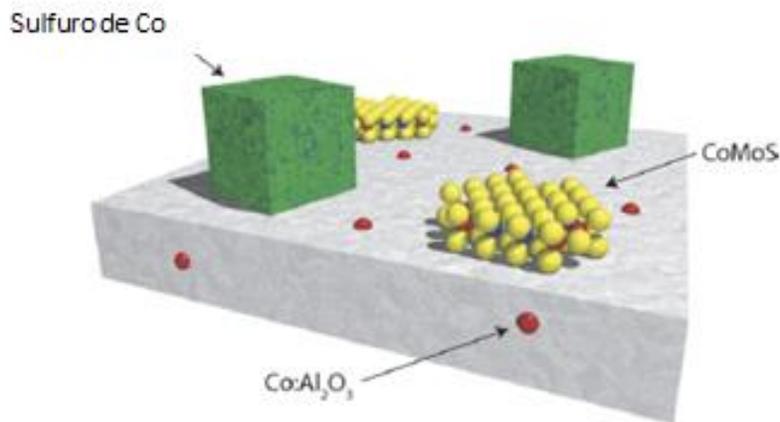


**Figura 1.6** Modelo del contacto sinérgico [4].

En el cristal MoS<sub>2</sub> ocurre la adsorción de los compuestos azufrados, mientras en el cristal Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> se adsorben y disocian moléculas de H<sub>2</sub>. El efecto promotor del cobalto, en este modelo, se debe a una transferencia de los átomos hidrógeno del sulfuro de cobalto al sulfuro de molibdeno que aumenta la actividad intrínseca del sulfuro de molibdeno [4, 9].

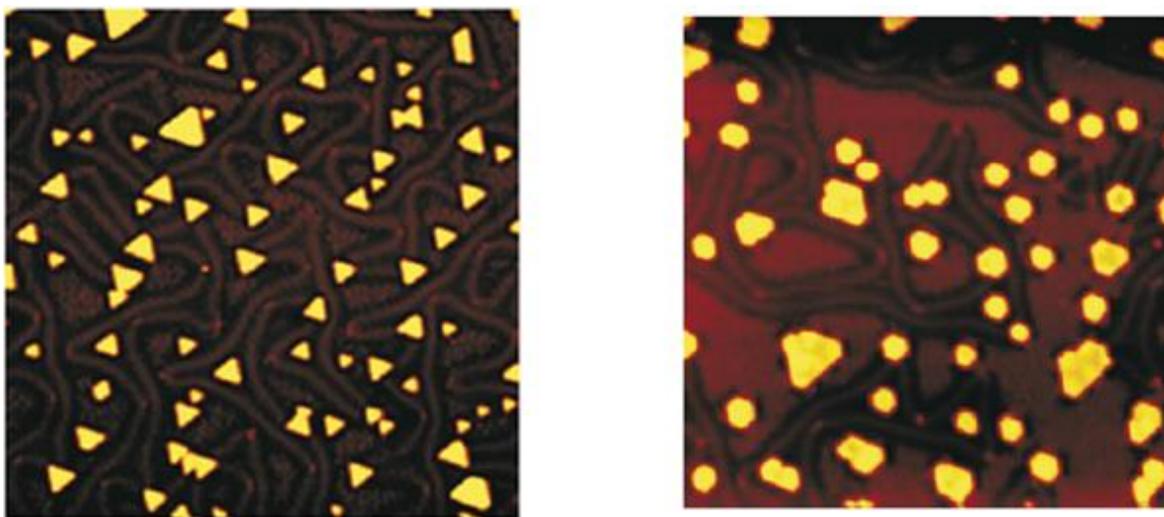
### 1.3.4 Modelo Co-Mo-S

Este modelo, propuesto por Topsøe, es uno de los más utilizados para explicar las propiedades catalíticas de la fase activa. La fase Co-Mo-S consiste en estructuras del tipo MoS<sub>2</sub> con los átomos del metal promotor, en este caso cobalto, localizados en los bordes de los cristales. Esta fase es responsable del aumento de la actividad. También, este modelo sugiere tomar en consideración otras fases que pueden formarse debido a la adición del promotor, figura 1.7 [4, 7, 9, 11, 12, 16].



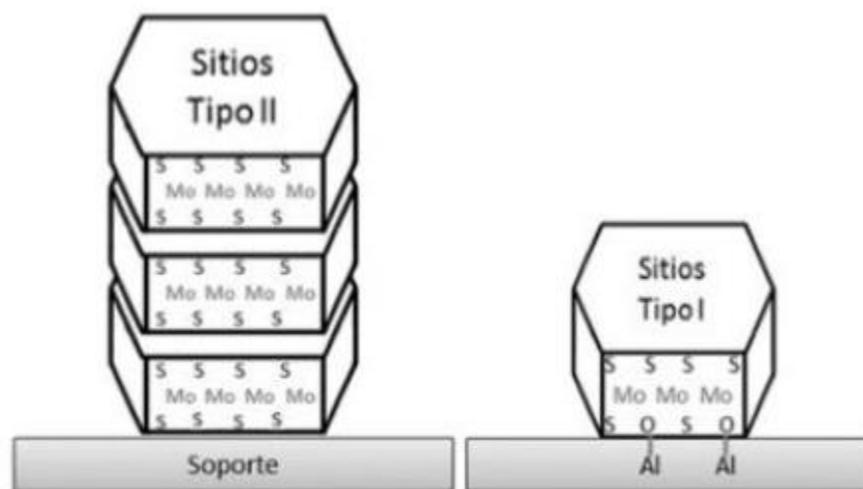
**Figura 1.7** Representación de las diferentes fases presentes en el catalizador CoMoS [7].

Mediante microscopía de efecto túnel (STM), se observó un cambio en la forma de los cristales  $\text{MoS}_2$ , comparar figuras 1.8(a) y 1.8(b), al agregar cobalto en la preparación del catalizador. Este cambio se puede explicar por la incorporación del cobalto en el borde de azufre de los cristales, es decir, por la formación de la fase CoMoS.



**Figura 1.8** (a) Morfología de aglomerados de  $\text{MoS}_2$  (b) Morfología de aglomerados de  $\text{MoS}_2$  promovidos con cobalto en Au (111) y  $700 \times 700 \text{ \AA}^2$  obtenidos mediante STM [7].

Según el modelo de Topsøe hay dos tipos de estructuras denominadas tipo I y tipo II, las cuales se ilustran con la figura 1.9. La formación de una u otra depende de factores como el método de preparación, el procedimiento de activación del catalizador, la utilización de aditivos, la carga metálica y el tipo de soporte [4, 11, 16, 29].



**Figura 1.9.** Izquierda, Estructura tipo II. Derecha, Estructura tipo I [29].

En la estructura tipo I, debido a los enlaces Mo–O–Al, la fase activa tiene una interacción fuerte con el soporte que resulta en la formación de una monocapa y dificulta la posterior activación (sulfuración) del catalizador. Esto causa una menor actividad en comparación con la estructura tipo II. En la estructura tipo II las interacciones entre el sulfuro de molibdeno y el soporte son más débiles, entre otros factores, dando pie a un apilamiento de estructuras MoS<sub>2</sub> y a una mejora en la sulfuración del catalizador. En catalizadores que presentan estructura tipo II se ha encontrado que en el plano basal de la capa superior del cristal se encuentran sitios activos llamados BRIM [4, 8, 11, 15, 16, 29].

Mediante STM se comprobó que los sitios BRIM tienen una alta densidad electrónica y que favorecen la desulfuración de moléculas con impedimento

estérico [21, 22]. Estos sitios están localizados adyacentes a las orillas de los planos basales de los cristales de MoS<sub>2</sub>. Anteriormente, se dijo que los sitios BRIM están presentes en catalizadores con estructura tipo II; no obstante, en catalizadores con estructura tipo I, se han encontrado este tipo de sitios pero es necesario que la fase activa esté soportada en un material que interactúe débilmente con la fase activa [22].

## 1.4 Geometría local del cobalto

Como se explicó anteriormente, en el modelo CoMoS los átomos de cobalto se encuentran en los bordes de los cristales MoS<sub>2</sub>. A pesar de que la fase CoMoS ha sido identificada experimentalmente [7], aún se requiere una mayor comprensión y descripción de los sitios activos. Por ejemplo, recientemente, la geometría local del cobalto en la fase CoMoS y su influencia en el desempeño de los catalizadores de HDS se ha vuelto un tema importante de estudio.

La estructura local del cobalto en los cristales de sulfuro de molibdeno es un tema que causa polémica debido a los diferentes resultados obtenidos mediante distintos métodos de análisis; por resonancia magnética nuclear (NMR), se obtuvo que el Co puede tener una geometría local octaédrica distorsionada y tetraédrica distorsionada en donde sólo la segunda era altamente activa [9, 12]; por espectroscopia de rayos X de estructura cerca del borde (XANES) y de estructura fina (XAFS), se encontró que el cobalto puede presentar números de coordinación 5 con geometría de pirámide cuadrada distorsionada y 6 que propone geometrías octaédrica, octaédrica distorsionada o prismática trigonal distorsionada [10, 11].

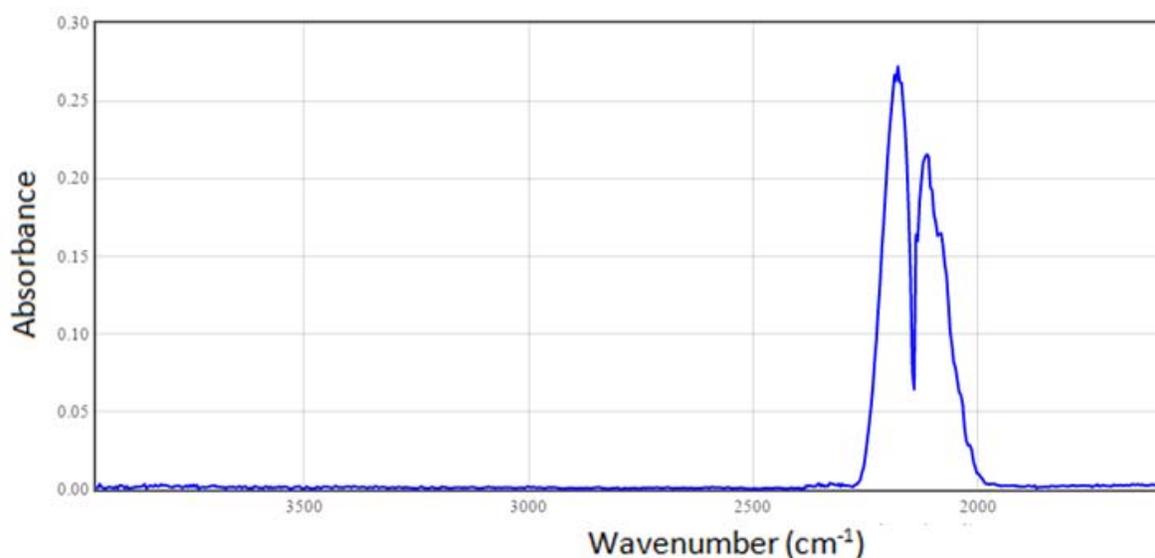
Por otra parte, mediante espectroscopia infrarroja (IR) utilizando CO como molécula sonda y combinado con teoría de funcionales de la densidad (DFT), se ha propuesto que el Co está tetracoordinado. Por lo anterior, se plantea que el cobalto puede tener estructuras tetraédrica, pseudo-tetraédrica o cuadrada plana

dependiendo de factores como si el cobalto sustituye al molibdeno en borde de azufre o en el borde de molibdeno, entre otros (figura 1.2) [12].

## 1.5 Fundamentos del análisis por espectroscopia infrarroja.

Esta técnica de análisis consiste en el estudio de la interacción de la luz infrarroja con la materia. Es mediante estas interacciones que esta técnica analítica puede proveernos información como qué moléculas están presentes en una sustancia y en que concentración. Además, el análisis IR, en el caso de catalizadores, permite observar cambios en la fase activa [12,13].

Para un espectro de infrarrojo típico, en el eje de las abscisas está representado el número de onda, con unidades de  $\text{cm}^{-1}$ ; en el de las ordenadas, la absorbancia. Para ilustrar lo anteriormente mencionado se muestra en la gráfica 1.1 el espectro IR de moléculas de CO en fase gas. Cabe señalar que el CO se ocupa como molécula sonda para el análisis de los catalizadores de HDS.



**Gráfica 1.1** Espectro IR del CO gas disponible en:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C630080&Type=IR-SPEC&Index=0#IR-SPEC>

El número de onda ( $W$ ) es una propiedad de la luz que representa el número de ciclos de una onda por unidad de distancia. Es decir, si un espectro tiene una señal a  $3000\text{ cm}^{-1}$  significa que la muestra absorbe luz que tiene 3000 ciclos por centímetro [13]. Es común que se utilice a  $W$  en los espectros debido a su proporcionalidad con la energía de la onda mediante la ecuación:

$$E = h c W \dots (1.1)$$

Dónde; la energía de la onda “ $E$ ” está en Joule; “ $c$ ” es la velocidad de la luz,  $3 \times 10^{10}$  cm/s; “ $h$ ” es la constante de Planck,  $6.63 \times 10^{-34}$  joule-segundo; y el número de onda con unidad de  $\text{cm}^{-1}$ . Por lo tanto, a mayor número de onda mayor es la energía de la misma [13].

Por otro lado, la absorbancia, que es la cantidad de luz absorbida por la muestra, puede relacionarse con la concentración de las moléculas analizadas mediante la ley de Beer:

$$Abs = \varepsilon L C \dots (1.2)$$

En dónde, “ $Abs$ ” representa a la absorbancia, “ $L$ ” representa la longitud de la muestra atravesada por la luz, “ $C$ ” es la concentración de las moléculas analizadas y “ $\varepsilon$ ” es el coeficiente de absorción molar. Este último es una constante de proporcionalidad entre la concentración y la absorbancia con unidades de longitud sobre concentración [13].

El coeficiente de absorción es una constante física fundamental de una molécula a un número de onda específico. Es decir, “ $\varepsilon$ ” no tendrá el mismo valor para una molécula de agua a  $1600\text{ cm}^{-1}$  comparado con la misma molécula pero a  $1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{1600} \neq \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{1700}$ . De igual manera, “ $\varepsilon$ ” no valdrá lo mismo para diferentes moléculas, incluso, a un mismo número de onda,  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{1700} \neq \varepsilon_{\text{acetona}}^{1700}$  [13].

## **1.5.1 Análisis infrarrojo de catalizadores con adsorción de moléculas sonda.**

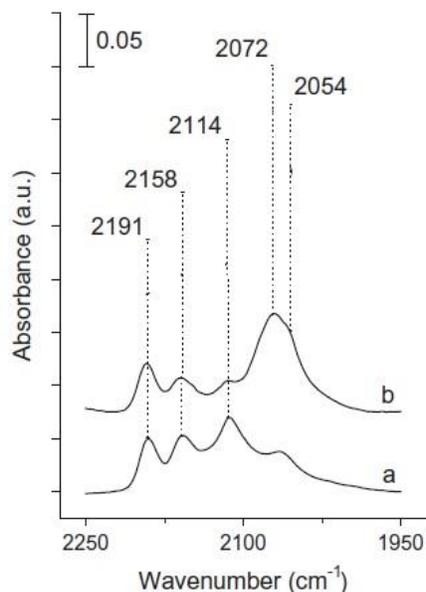
Uno de los métodos más desarrollados y utilizados para el análisis de la composición y estructura de la superficie de los catalizadores soportados es la adsorción de moléculas sonda y su posterior análisis mediante espectroscopia IR [14].

### **1.5.1.1 NO y CO**

Para la caracterización de los sitios superficiales en los catalizadores de hidrotratamiento es común el uso de diferentes técnicas espectroscópicas. Dos de las más importantes son el uso de NO y CO como moléculas sonda para el análisis por IR [15].

Desafortunadamente, se ha reportado que la geometría local del complejo de adsorción pudiera ser diferente de la original debido al fuerte enlace entre los sitios de orilla de los nano-aglomerados de MoS<sub>2</sub> y la sonda cuando se realiza la adsorción de NO. Lo que significaría que existe una reconstrucción de la superficie de las orillas de los cristalitos de MoS<sub>2</sub> [12, 15].

Con la adsorción de CO no se presenta esta desventaja. Con esta técnica, además, se pueden distinguir claramente las contribuciones de los sitios Mo-S y Co-Mo-S de otras contribuciones en el espectro [12]. En la gráfica 1.2 se muestran espectros a temperatura de 100 K y 1 Torr al equilibrio de los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurados.



**Gráfica 1.2** Espectros IR de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio y temperatura de 100K en catalizadores sulfurados. a) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Relación Co / (Co + Mo) = 0.3 [12].

En la gráfica 1.2 a), las bandas en  $\sim 2190\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 2157\text{ cm}^{-1}$  se asocian a interacciones de la molécula de CO con el Al<sup>3+</sup> y con los centros OH del soporte de alúmina, respectivamente. También, se pueden observar las bandas en  $\sim 2113\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 2066\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a CO adsorbido en los sitios Mo-S en el borde de molibdeno y en el borde de azufre, respectivamente [12, 16].

En la gráfica 1.2 b) se aprecian las bandas asignadas a las especies del soporte en  $2191\text{ cm}^{-1}$  y  $2158\text{ cm}^{-1}$  [12, 16]. Comparando los espectros a), correspondiente al catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y b), correspondiente al catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de la gráfica 1.2 se pueden apreciar las siguientes diferencias:

- La banda asignada al borde de molibdeno, en  $2113\text{ cm}^{-1}$ , del cristal de MoS<sub>2</sub> tiene mucha menor intensidad en el catalizador promovido que en el no promovido. Esto debido a que el promotor sustituye a los átomos de molibdeno en las orillas del cristal, dando como resultado una disminución en el número de sitios no promovidos.

- En el catalizador promovido con cobalto se aprecia una banda en  $2072\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a los sitios CoMoS [12, 16].

La adsorción de CO es muy útil para el estudio del coeficiente de absorción de los sitios activos de los catalizadores  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  así como para la determinación del número de sitios activos. La determinación precisa del coeficiente de absorción es necesaria para el cálculo adecuado del número de sitios de adsorción presentes en la fase activa [12, 27]. Sin embargo, la determinación del número de sitios promovidos comúnmente se realiza tomando en cuenta un valor constante del coeficiente de absorción, incluso cuando se aumenta la cantidad de metal promotor en la fase activa [27].

Recientemente, se encontró que cuando se utilizan agentes quelantes durante la preparación de catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se induce un cambio en el valor del coeficiente de absorción, mismo que se asocia a un cambio en la estructura del sitio de adsorción CoMoS en consecuencia de un aumento notorio en el nivel de promoción [12].

Es importante, por tanto, analizar si el método empleado de adsorción de CO en la determinación del coeficiente de absorción tiene una variabilidad significativa.

En este trabajo de investigación se comparan primero dos métodos de obtención del coeficiente de extinción y se determina la variabilidad en el valor de  $\epsilon$ . Además, se analiza el comportamiento de los espectros IR de los catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  cuando se aumenta la carga de promotor en la fase activa para detectar si efectivamente el aumento en la promoción tiene asociado un aumento en el valor del coeficiente de extinción. Se hace énfasis, especialmente, en el estudio de la banda asignada a los sitios CoMoS con la intención de determinar el número de sitios activos totales.

## Hipótesis

La adición de cantidades crecientes de cobalto al catalizador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  provoca un aumento en el coeficiente de absorción de los sitios CoMoS lo que puede indicar un cambio en la estructura local del cobalto.

## Objetivo General

Calcular el número de sitios de adsorción disponibles en la fase activa en los catalizadores  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con diferentes cantidades de Co mediante la determinación precisa del coeficiente de absorción de los sitios MoS y CoMoS.

## Objetivos Particulares

- Comparar dos métodos para llevar a cabo la adsorción de CO y elegir cual de ellos es el más adecuado para la caracterización de los catalizadores para la HDS.
- Determinar la desviación propia del tipo de experimento en la medición del coeficiente de absorción obtenido para cada tipo de sitio.
- Hacer las repeticiones necesarias para la determinación adecuada de los coeficientes de absorción.
- Determinar los coeficientes de absorción de la fase CoMoS en catalizadores con cantidades crecientes de cobalto.
- Mediante la ecuación de Lambert-Beer, relacionar la intensidad de las bandas de absorción de los sitios de adsorción con el número de sitios activos presentes en el catalizador.

# CAPÍTULO II

## 2. Desarrollo Experimental

Los catalizadores utilizados para esta investigación fueron sintetizados por Toledo en la referencia [24] y se reportan en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Catalizadores utilizados en la investigación, sintetizados por Toledo para la referencia [24].

Catalizador	Carga (átomo Mo/nm <sup>2</sup> )	% peso Mo	% peso Co	Co / (Co + Mo) nominal
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	8.45	0	0
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R = 01	2.8	8.37	1	0.1
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R = 03	2.8	8.27	2.18	0.3
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R = 04	2.8	8.17	3.35	0.4

### 2.1. Preparación de pastillas de catalizador.

Para realizar los experimentos de adsorción de CO se deben hacer pastillas de los catalizadores a estudiar, estas pastillas deben tener ciertas características que permitan la correcta interpretación de los resultados obtenidos. Se estableció que la pastilla adecuada debe poseer una superficie donde la distribución de material se vea homogénea, es decir, el color de la superficie debe ser el mismo. El tamaño de las pastillas es otra característica importante, ya que son colocadas en un portamuestras con dimensiones fijas, por lo tanto, la pastilla debe tener el tamaño suficiente para que se pueda colocar y sostener en el portamuestras durante la manipulación en los experimentos; el tamaño óptimo es de 254mm<sup>2</sup> o un valor muy cercano a este. Finalmente pero no menos importante, el espesor de las pastillas debe ser similar entre todas, y oscilar entre 5.5 y 7.5 mg/cm<sup>2</sup>.

La metodología establecida para obtener una pastilla que cumpla con las características mencionadas en el párrafo anterior es la siguiente:

- 1) Se debe moler el catalizador y obtener un polvo muy fino para reducir los problemas de dispersión en los pasos 5 y 6.
- 2) Meter a la estufa el catalizador a 120 °C durante un día, para eliminar la humedad contenida y facilitar su posterior manipulación.
- 3) Preparar la matriz compresora (figura 2.2) con la mica inferior para la protección de la muestra.
- 4) Pesar una pequeña cantidad de muestra, comúnmente, entre 15 a 17 mg.
- 5) El polvo se debe depositar mayormente en el centro de la matriz para evitar pérdidas.
- 6) Realizar la dispersión del polvo del centro a las orillas y conseguir una distribución homogénea del material.
- 7) Cubrir la parte superior de la muestra con la mica cuidando no afecte la dispersión alcanzada.
- 8) La matriz se lleva a la prensa, se aplica una presión de 3 toneladas y se deja bajo presión durante 2 minutos.
- 9) La pastilla se extrae de la matriz introduciendo una navaja entre la mica y la pastilla tanto en la parte superior como en la inferior.
- 10) A la pastilla resultante se le mide el área y se pesa para calcular su espesor.
- 11) Finalmente, la pastilla se coloca en el portamuestras, figura 2.4.

La pastilla, antes de iniciar la adsorción de CO, se prepara mediante los tratamientos de:

- 1) Sulfuración
- 2) Tratamiento térmico en alto vacío



**Figura 2.1** *Pastilla del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*



**Figura 2.2** *Matriz compresora*



**Figura 2.3** *Prensa*



**Figura 2.4** *Porta Muestras*

## **2.2 Tipos de celda**

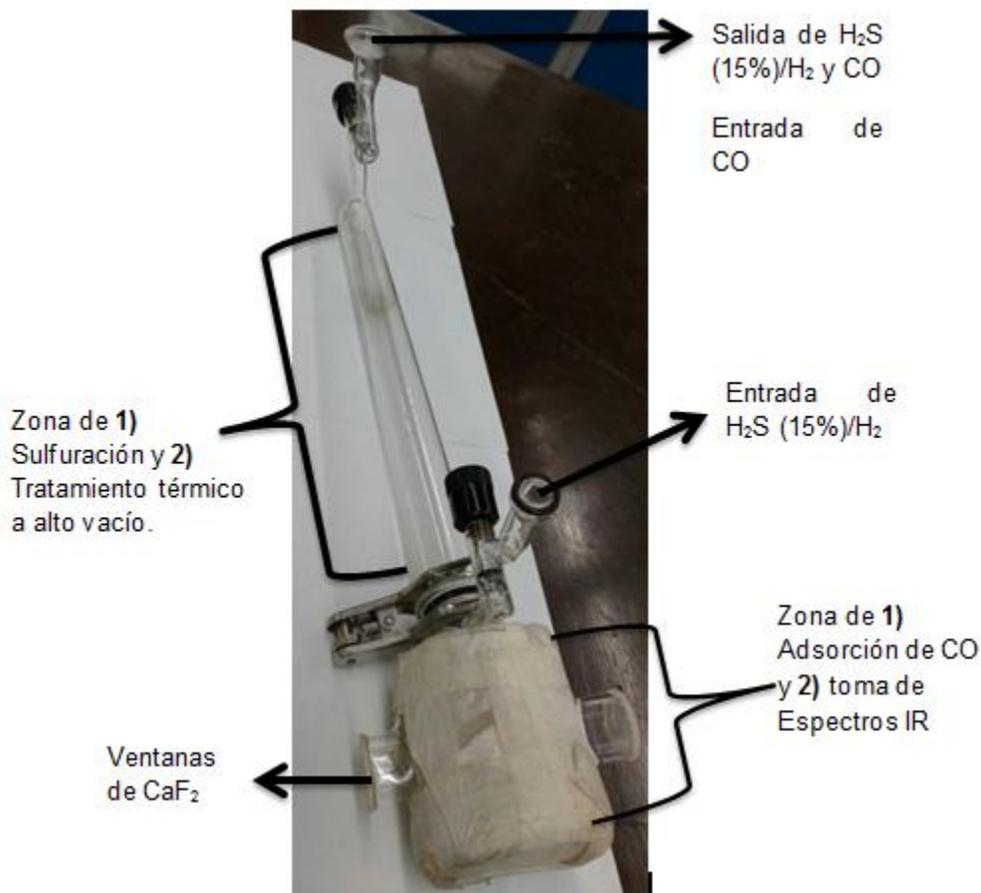
Se van a usar dos métodos para llevar a cabo los experimentos de adsorción de CO los cuales se han nombrado:

- a) Adsorción al equilibrio
- b) Adsorción por pulsos

La celda utilizada para el experimento a) se diferencia de la utilizada para el experimento b) en que la celda para el segundo método tiene una serie de válvulas que encierran un volumen pequeño que permiten la entrada de una cantidad exacta de moles de CO a la celda debido a que tanto la presión como el valor del pequeño volumen en cada pulso son conocidos.

### **2.2.1 Descripción de la celda para adsorción al equilibrio**

Para identificar las distintas zonas de la celda se presenta la figura 2.5.



**Figura 2.5** Celda para adsorción al equilibrio

Como se aprecia en la figura 2.5, la celda para la adsorción al equilibrio tiene diferentes zonas. El portamuestras dentro de la celda puede deslizarse y ocupar las diferentes zonas según convenga. También, la celda puede colocarse horizontal o verticalmente, por ejemplo, para la sulfuración y el tratamiento térmico la celda se coloca horizontalmente mientras que para la adsorción de CO y la toma de espectros la posición es vertical.

Las válvulas que tiene la celda permiten la entrada y salida de los diferentes gases que se necesitan durante todo el proceso de los experimentos, es decir, permite la sulfuración, la extracción de gas en el tratamiento térmico a alto vacío y la introducción y extracción del CO. Finalmente, el portamuestras debe colocarse de manera adecuada en el fondo de la celda que se denominó como la “zona de toma

de espectros IR” ya que ahí se encuentran las ventanas de  $\text{CaF}_2$  que permiten el paso de la luz infrarroja al momento de la toma de espectros.



**Figura 2.6** Zona de sulfuración y tratamiento térmico.

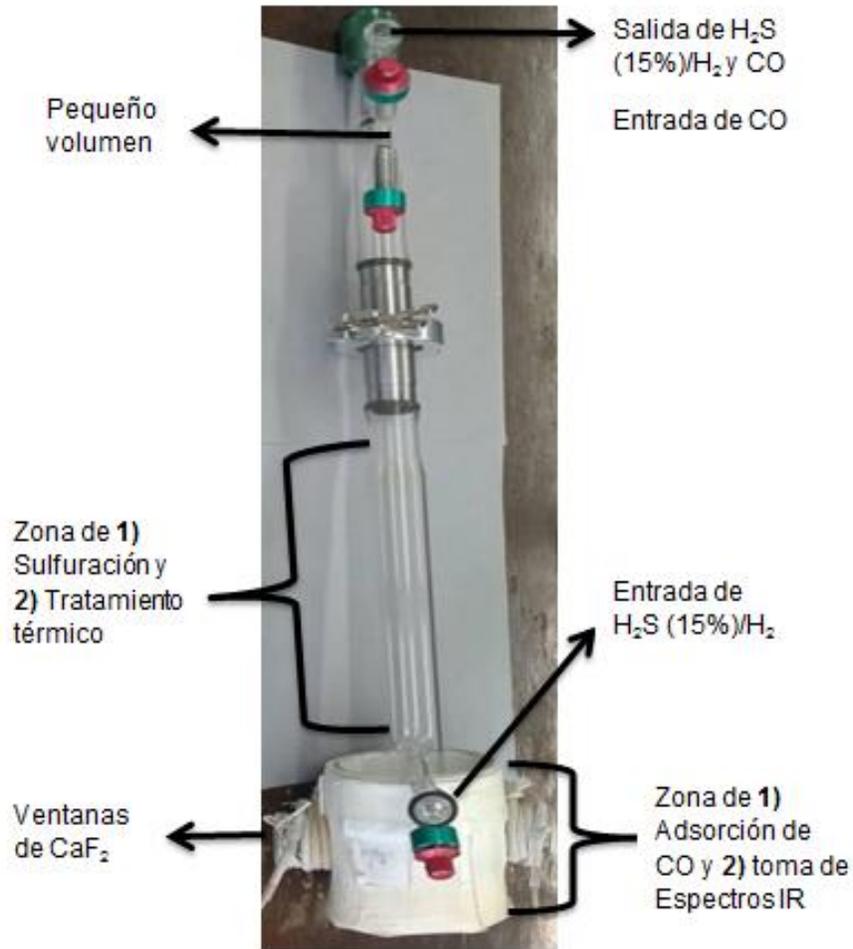


**Figura 2.7** Zona de toma de espectros IR y adsorción de CO.

La introducción del portamuestras se hace separando la zona de sulfuración/tratamiento térmico de la zona de espectros IR/adsorción de CO, figuras 2.6 y 2.7. La celda se acopla mediante una unión esférica con O-ring sujeta con una pinza.

### **2.2.2 Descripción de la celda para adsorción por pulsos**

La celda para la adsorción por pulsos y las diferentes zonas de la misma se muestran en la siguiente imagen:



**Figura 2.8** Celda para adsorción por pulsos

Como se aprecia en la figura 2.8, la celda para la adsorción por pulsos es muy similar en apariencia y funcionamiento a la celda para adsorción al equilibrio, de hecho, la principal diferencia entre estas dos celdas es el pequeño volumen que se muestra con mayor detalle en la figura 2.9.



**Figura 2.9** *Pequeño volumen.*

Esta celda también puede colocarse horizontal o verticalmente según convenga. De hecho, análogamente al caso anterior la celda se coloca horizontalmente para los procesos de sulfuración y tratamiento térmico a alto vacío y verticalmente para la adsorción de CO y la toma de espectros.



**Figura 2.10** *Zonas de sulfuración/tratamiento térmico y adsorción de CO/toma de espectros*

Finalmente, la celda puede separarse del pequeño volumen, figuras 2.9 y 2.10, para la introducción del portamuestras y estas partes se unen mediante un anillo de centraje que es sostenido mediante una abrazadera metálica.

## 2.3 Sulfuración de la Pastilla

Como se mencionó en la introducción, la fase activa del catalizador son los cristales de  $\text{MoS}_2$ . El procedimiento de sulfuración para obtener al catalizador sulfurado no depende del tipo de celda ni del tipo de experimento en infrarrojo por lo que siempre será el mismo.

Una vez que se conecta la celda a la línea de la sulfuración, se hace fluir  $\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{H}_2$  a 20 mL/min durante 15 minutos a temperatura ambiente. Después, se inicia el calentamiento sin interrumpir el flujo de la mezcla gaseosa. El modo de calentamiento es programado en un controlador de temperatura de la marca West modelo 4400, mostrado en la figura 2.11. Se programó una rampa de calentamiento de **5 °C/min** hasta llegar a **400 °C** y mantener a esta misma temperatura durante **4 horas**. Es importante verificar que no existan fugas en el sistema. En la figura 2.12 se muestra la celda colocada en la línea de sulfuración.

**Tabla 2.2** *Condiciones de sulfuración*

Rampa de calentamiento	Temperatura Final	Flujo de $\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{H}_2$	Tiempo a T. Final
5 °C/min	400 °C	20 ml/min	4 h



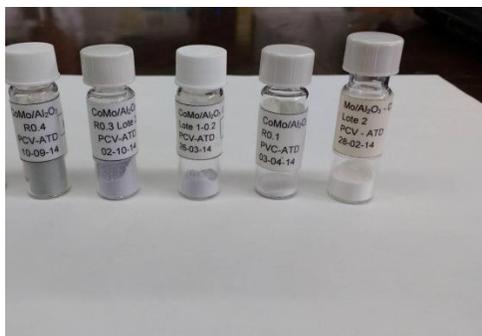
**Figura 2.11** Controlador de temperatura para sulfuración



**Figura 2.12** Celda en línea de sulfuración

Finalmente, se enfría la celda hasta temperatura ambiente después de las 4 horas, y se cierran todas las válvulas dejando una atmósfera de sulfuro de hidrógeno/H<sub>2</sub> en el interior. Con lo anterior, se asegura que el catalizador no tiene ninguna interacción con el oxígeno del medio ambiente. Todos los catalizadores se sulfuraron siguiendo el mismo procedimiento.

Los catalizadores presentan distintas coloraciones antes de la sulfuración que van desde el blanco para el Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta el gris para el CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 2.96 % wt de Co [24], figura 2.13. Sin embargo, el color de los catalizadores cambia en el proceso de sulfuración, de tal manera que todas las muestras exhiben un color negro al final, como se aprecia en la figura 2.14.



**Figura 2.13** *Catalizadores antes de la sulfuración*



**Figura 2.14** *Catalizador sulfurado*

## **2.4. Caracterización de catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes cargas de Co mediante espectroscopia infrarroja con adsorción de CO.**

Después del proceso de sulfuración, la muestra se traslada a la línea de vacío para iniciar el procedimiento de caracterización por IR. En este trabajo de investigación, se comparan dos maneras de hacer la caracterización por espectroscopia infrarroja con adsorción de CO. En la primera de ellas se va incrementando la presión de gas en la celda por etapas y se mide la presión cuando se alcanza el equilibrio. En la otra, se adicionan sucesivamente pequeños pulsos de gas a una presión conocida dentro de la celda incrementando así el número de moles. En ambos casos se toman espectros en cada paso.

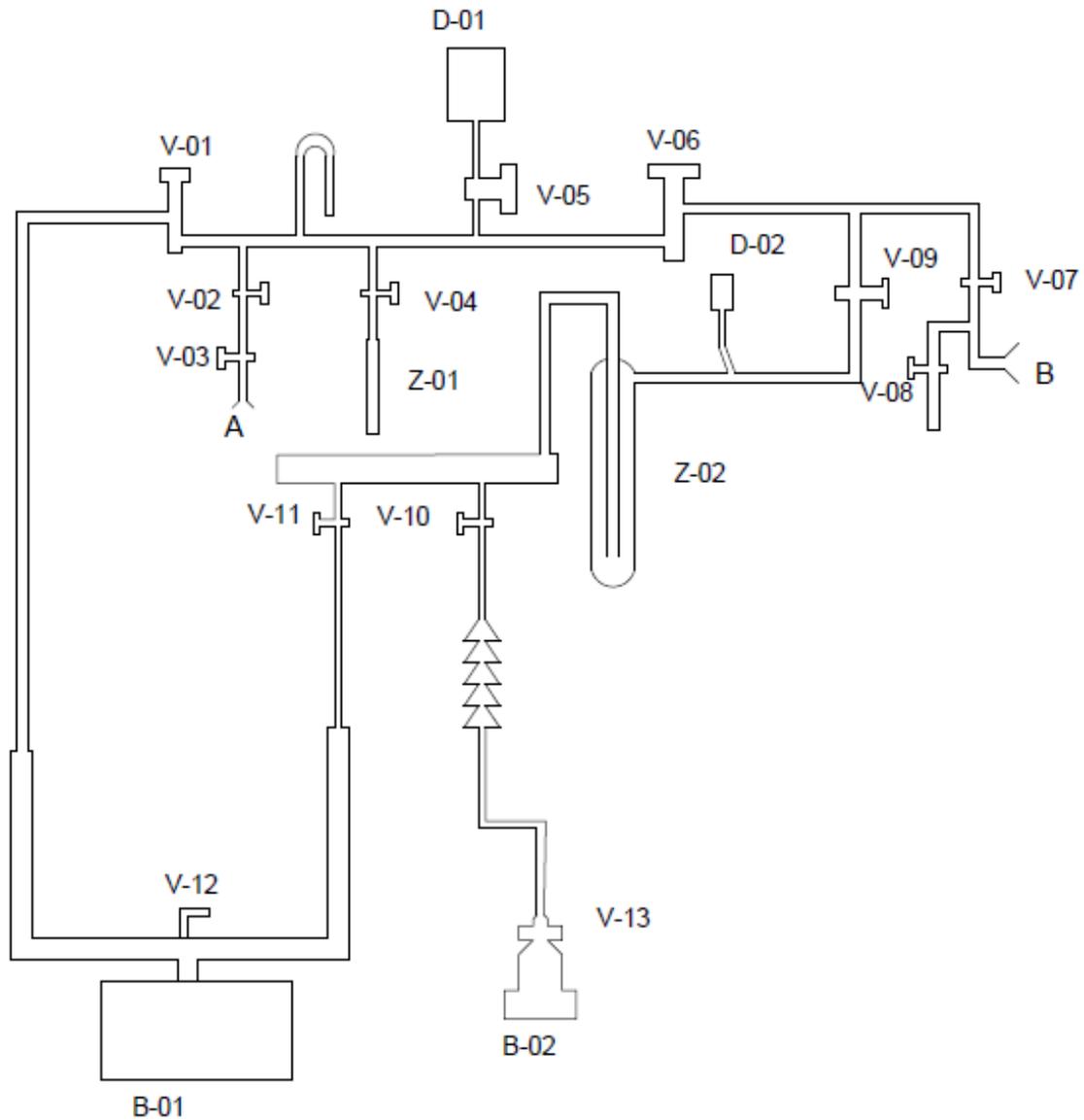
## 2.4.1 Procedimiento al equilibrio Descripción de la línea de vacío

Para la mejor descripción de este procedimiento, primero se presentan en la tabla 2.3 los componentes de la línea de vacío que se utiliza para llevar a cabo la adsorción de CO.

**Tabla 2.3** Componentes de la línea de vacío para experimentos al equilibrio.

Nombre de componente	Clave del componente
<b>Válvulas 1 a 13</b>	V-01 - V-13
<b>Detectores 1 y 2</b>	D-01 y D-02
<b>Dedos fríos 1 y 2</b>	Z-01 y Z-02
<b>Bomba mecánica</b>	B-01
<b>Sistema de bombeo turbomolecular + mecánica</b>	B-02

En la figura 2.15, se presenta un esquema de la línea de vacío donde se efectuaron los experimentos del procedimiento al equilibrio.



**Figura 2.15** Esquema de la línea de vacío

Hay trece válvulas distribuidas en toda la línea de vacío nombradas desde V-01 hasta V-13. Estas válvulas permiten aislar secciones del sistema y permiten la elección de la bomba de vacío con la que se desee trabajar. La línea cuenta con dos bombas de vacío. La bomba denotada con la clave B-01 es una bomba mecánica de la marca EDWARDS modelo RV5 que puede alcanzar un vacío en la línea junto con la celda de adsorción al equilibrio de hasta  $1 \times 10^{-2}$  Torr. El sistema de bombeo, con clave B-02, consta de una bomba turbomolecular de la marca

ALCATEL modelo ATP 80 y una bomba mecánica de respaldo; con el sistema B-02 se alcanza una presión de vacío en la línea de hasta  $8 \times 10^{-5}$  Torr sin la celda de adsorción al equilibrio y de  $1.4 \times 10^{-4}$  con la celda.

Las claves D-01 y D-02 corresponden a los detectores de presión de vacío. El detector D-01 de la marca MKS y modelo 979B efectúa la lectura de la presión combinando los principios de un detector de tipo Pirani y uno de tipo Cátodo Caliente (ver Anexo 1). Por otro lado, el detector D-02 no se utilizó en este proyecto, por lo tanto se omite su descripción.

Los componentes Z-01 y Z-02 son los dedos fríos. Estas secciones de la línea son enfriadas sumergiéndolas en un recipiente dewar que contiene nitrógeno líquido, temperatura aproximada de 100 K, y tienen el propósito de condensar aquellos posibles contaminantes que estén presentes en el gas, por otro lado, ayudan al incremento del vacío.

En el punto A se acopla la celda que proviene de la sulfuración. Es en este punto que se realizan los procesos de desgasificación y tratamiento térmico. Una vez conectada la celda mediante la válvula de **“entrada de CO”** a la línea de vacío, se coloca una resistencia y recubrimientos aislantes alrededor de la **“zona para el tratamiento térmico”**, se hace vacío mediante la bomba B-01 hasta que alcanza un valor aproximado de  $1 \times 10^{-2}$  Torr y se cambia a la bomba turbomolecular. Una vez iniciada la desgasificación se inicia el programa para el tratamiento térmico; el cual consiste en una rampa de calentamiento de **5 °C/min** hasta alcanzar **450 °C** y se mantiene a esa temperatura durante **2 horas**.

Después del periodo de dos horas, la temperatura desciende hasta 100 °C y se quitan de la celda la resistencia y los recubrimientos aislantes; la temperatura continúa descendiendo hasta llegar a temperatura ambiente, en todo lo descrito anteriormente no se interrumpe el vacío.

Finalmente, sin interrumpir el vacío se cierra la válvula de **“entrada de CO”** de la celda y se desconecta del punto A. Para trasladar la celda al punto B, se desliza el

portamuestras con la pastilla a la zona de infrarrojo, se coloca la celda de manera vertical y se conecta al punto B.

Por otra parte, en el punto A se coloca el recipiente que contiene al CO. Por último, se lleva a cabo la adsorción de CO y la toma de espectros en el punto B. Los espectros fueron obtenidos utilizando el espectrofotómetro IR de la marca THERMO SCIENTIFIC modelo NICOLET 6700.

## 2.4.2 Descripción del procedimiento al equilibrio

Para facilitar la explicación de este procedimiento, es necesario que se defina el volumen 1, 2 y 3 denotados como  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$ , respectivamente.

El volumen  $V_1$  es el espacio confinado por las válvulas V-01, V-03, V-09, V-08 y la válvula de **“entrada de CO”** de la celda cuando están cerradas; su valor es de 218.5 mL.

El volumen  $V_2$  es el volumen de la celda hasta la válvula de **“entrada de CO”**. El valor de este volumen ya considera el espacio que ocupa el portamuestras y es de 257 mL. Finalmente, el volumen  $V_3$  es la suma de los dos anteriores.

El volumen 2, que ya contiene a la pastilla sulfurada, debe cumplir con las siguientes condiciones previas al inicio del experimento de adsorción:

- Debe tener una presión de vacío conocida, denominada presión remanente.
- Debe estar colocada en el punto B en posición para la toma de espectros.
- La zona donde se encuentra la pastilla debe estar sumergida en un baño de nitrógeno líquido.

Los pasos del procedimiento son los siguientes:

1. Una cantidad pequeña de CO a una presión conocida es introducida al volumen  $V_1$ .

2. Se abre la válvula de “**entrada de CO**” que separa  $V_1$  de  $V_2$  y el CO ocupa  $V_3$ . En este paso se observa el cambio de presión y se espera a que no cambie para registrar la presión al equilibrio que se alcanza en  $V_3$ . El tiempo para alcanzar el equilibrio es variable entre ciclo y ciclo.
3. Se toma un espectro de la muestra cuando se ha alcanzado el equilibrio.
4. Se aíslan  $V_1$  y  $V_2$  cerrando la válvula de “**entrada de CO**”. Ahora la presión remanente en  $V_2$  es la presión al equilibrio que se alcanzó.

Hasta el punto 4 es considerado un ciclo. Se realizarán 13 ciclos y en cada uno la cantidad de CO que se introduce en  $V_1$  se irá aumentando gradualmente hasta llegar a una presión de 1 Torr. Las presiones, en Torr, para cada ciclo son las siguientes: 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8 y 1.

Después del último ciclo, se abre la válvula de “**entrada de CO**” y se introduce gas en el volumen  $V_3$  (es decir, no se aíslan  $V_1$  de  $V_2$ ) hasta alcanzar una presión estable de 1 Torr; a esta condición se le denomina “1 Torr al equilibrio”.

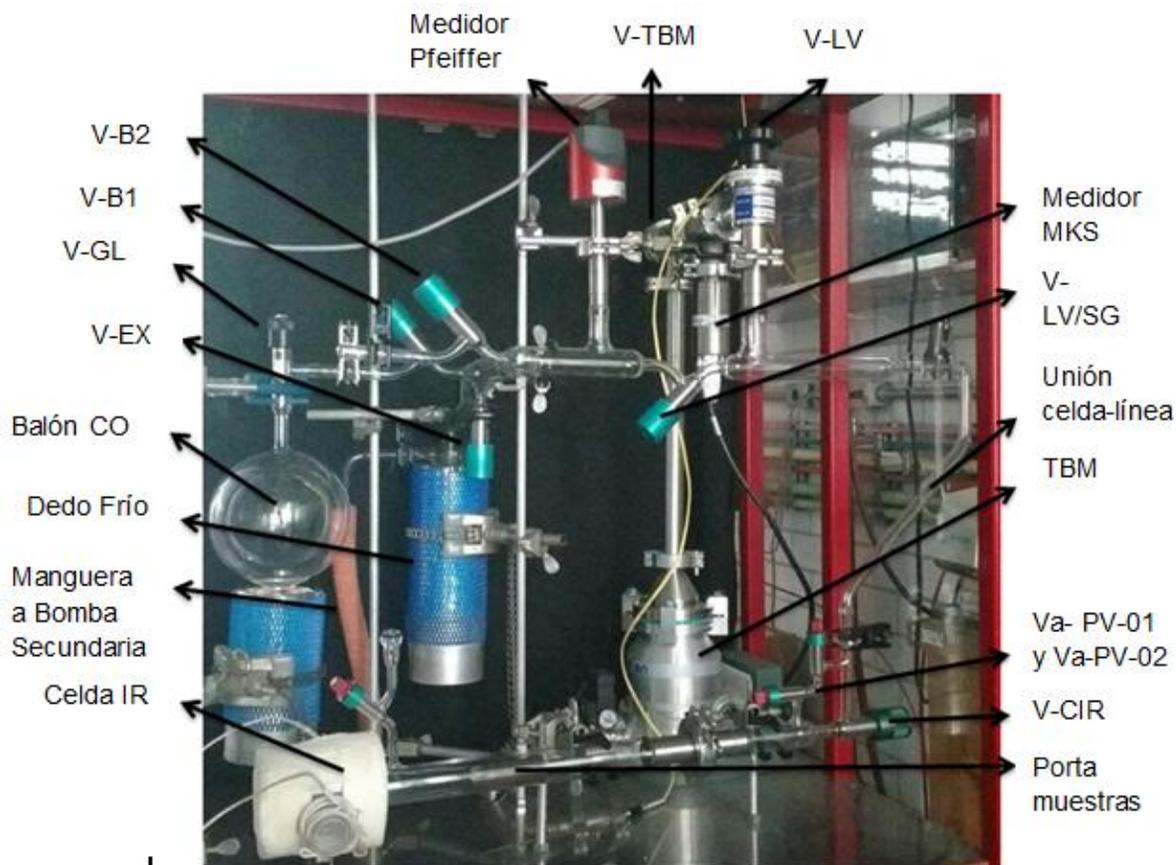
Al final, en el “1 Torr al equilibrio” los sitios de adsorción del catalizador han sido saturados; esto se puede corroborar ya que el espectro no sufre modificaciones en la intensidad de cualquiera de sus contribuciones.

Para culminar, la celda es desgasificada, separada de la línea de vacío, se extrae el portamuestras de la celda y se retira la pastilla. Finalmente, se mide el área de la pastilla y se pesa para posteriormente efectuar los cálculos correspondientes.

### **2.4.3 Procedimiento por pulsos. Descripción de la línea de vacío**

Los experimentos de infrarrojo con adsorción de CO por pulsos se llevaron a cabo en una línea de vacío diferente. Es debido a esto que también es necesario describir brevemente el funcionamiento de la línea de vacío. Posteriormente, se detallará el procedimiento utilizado para la adsorción de CO y la toma de espectros.

En la figura 2.16 se muestra una fotografía de la línea de vacío; se indican los componentes de la misma mediante flechas unidas a las claves asignadas.



**Figura 2.16** Componentes de la línea de vacío

Primero, se establecerá la división entre componentes de la línea de vacío y componentes adicionales. Los componentes de la línea son aquellos necesarios para que opere de manera adecuada al generar vacío. Por otro lado, los componentes adicionales son aquellos que se acoplan a la línea de vacío para realizar experimentos de adsorción de CO.

Los componentes adicionales son la celda IR, que tiene las válvulas Va-PV-01, Va-PV-02 y V-CIR integradas; el balón de CO, que tiene la válvula V-GL integrada; la unión celda-línea y el porta muestras.

La línea de vacío opera mediante dos bombas. La primera bomba que se describe es la bomba secundaria que es una bomba mecánica marca Welch modelo 8905 y permite alcanzar presiones de vacío de alrededor de  $6 \times 10^{-4}$  Torr. La bomba está conectada a la línea de vacío mediante la manguera a bomba secundaria, el dedo frío y la válvula V-EX. El dedo frío condensa las moléculas de aceite de la bomba mecánica para evitar que el medidor MKS se ensucie.

La segunda es una bomba de tipo turbomolecular marca Adixen modelo ATP 80 (TBM) que a su vez está conectada a otra bomba mecánica (bomba primaria). Si bien la bomba primaria no participa directamente en la generación de vacío en la línea es necesaria para el buen funcionamiento de la bomba TBM. Con la bomba TBM es posible alcanzar presiones de hasta  $5.3 \times 10^{-7}$  Torr cuando la válvula V-LV está cerrada. La bomba turbomolecular está conectada a la línea mediante la válvula V-TBM, el medidor MKS y la válvula V-LV.

Cuando se hace el cambio de utilizar la secundaria a utilizar la bomba TBM es necesario que se cierre la válvula V-EX y se abre la válvula V-TBM. El mayor vacío generado por la bomba TBM podría jalar el aceite de la bomba mecánica o bien las moléculas de aceite que se atrapan en el dedo frío si se omite este paso, y por lo tanto ensuciar el medidor MKS.

La línea cuenta con dos medidores de presión: el medidor Pfeiffer y el MKS. Los medidores están separados por la válvula V-LV/SG; esto permite que los medidores puedan trabajar conjuntamente, al medir la presión de toda la línea, o por separado, al medir la presión por segmentos divididos por V-LV/SG cuando está cerrada.

El medidor de la marca Pfeiffer modelo CMR 362 efectúa las mediciones mediante la variación de la capacitancia. El medidor MKS de la marca Kurt J. Lesker modelo 972B de rango amplio combina los principios Pirani y de cátodo frío para efectuar las lecturas de presión. Estos principios de medición están descritos en el Anexo 1.

Las válvulas V-B1 y V-B2 aíslan las zonas donde puede colocarse el balón de CO, según convenga. La línea se aísla con tapones de vidrio cuando no tiene ningún componente adicional en las zonas de acoplamiento. En las tablas 2.4 y 2.5 se resumen tanto los componentes de la línea como los componentes adicionales, respectivamente.

**Tabla 2.4** Componentes de la línea de vacío.

Componente de la Línea	Clave
Válvula a TBM	V-TBM
Válvula línea de vacío	V-LV
V. Línea de vacío- sistema de gases	V-LV/SG
Válvula balón primario	V-B1
Válvula balón secundario	V-B2
Válvula extracción de gases	V-EX
Dedo Frío	--
Medidor MKS	--
Medidor Pfeiffer	--
Bomba Secundaria	--
Bomba Primaria	--
Bomba Turbomolecular	TBM

**Tabla 2.5** Componentes adicionales a la línea de vacío para experimentos de adsorción por pulsos.

Componente Adicional	Clave
Celda IR	--
Válvulas del Pequeño Vol. 1 y 2	Va-PV-01 y Va-PV-02
Válvula celda de IR	V-CIR
Balón de CO	--
Válvula del Globo	V-GL
Unión celda-línea	--
Porta muestras	--

#### 2.4.4 Procedimiento por pulsos. Descripción del procedimiento de adsorción de CO por pulsos

En la figura 2.16 se muestran los componentes adicionales, resumidos en la tabla 2.5, acoplados a la línea de vacío. La posición de la celda que se aprecia en la misma imagen es la que debe tener para efectuar el pretratamiento térmico y de desgasificación. El pretratamiento, que se efectúa en alto vacío alcanzando presiones en la línea más la celda de alrededor de  $2 \times 10^{-6}$  Torr, fue programado para calentar la muestra con una rampa de temperatura de **5 °C/min** hasta alcanzar **400 °C** y después mantener esta temperatura durante **2 horas**. Después de este tiempo, se enfría la celda hasta temperatura ambiente.

La celda se aísla cerrando las válvulas del pequeño volumen y la válvula V-CIR al finalizar la desgasificación, y se desconecta de la línea de vacío. Cuando la celda se ha desconectado, se recorre la pastilla de la zona de tratamiento térmico a la zona de toma de espectros IR y se cambia la posición de la celda de horizontal a verticalmente. Al final, la celda se vuelve a conectar a la línea de vacío y se vuelve a generar vacío tanto en la línea como en la celda.

En este punto del experimento, se enfría la muestra con nitrógeno líquido, así como el gas contenido en el globo de CO (mediante el dedo frío que tiene integrado). El proceso de enfriamiento con nitrógeno dura 10 minutos. Finalmente, se aísla la celda cerrando las válvulas que tiene integradas y se da inicio al procedimiento de adsorción por pulsos.

Antes de iniciar con la introducción de pulsos de CO a la celda, se hará un procedimiento para asegurar que en la línea solo se tienen presentes moléculas de CO; estas acciones se han nombrado como “enjuagues”.

El “enjuague” consiste en introducir una cantidad de CO con presión de 4 a 5 Torr en la línea de vacío y en el pequeño volumen de la celda para después desecharlo inmediatamente con la bomba secundaria. Este proceso se repite dos o tres veces antes de introducir los primeros pulsos de CO que tienen una presión muy baja.

Esto se hace para asegurar que solamente hay moléculas de CO en la línea y evitar así una contaminación del catalizador al hacer la adsorción.

A continuación, se describen los pasos del procedimiento de adsorción por pulsos:

1. Se efectúan los enjuagues necesarios.
2. En el pequeño volumen, se coloca la cantidad de CO a la presión que se desea poner en contacto con la muestra.
3. Se aísla el pequeño volumen de la línea con la presión conocida de CO cerrando la válvula Va-PV-01.
4. Se abre la válvula Va-PV-02 para que el CO entre en la celda y se adsorba en la muestra.
5. Se toma el espectro de infrarrojo inmediatamente después de abrir la válvula Va-PV-02.
6. Se vuelve a cerrar la válvula Va-PV-02 y se abre la válvula Va-PV-01

Al final de cada ciclo de 6 pasos queda una cantidad de moles residuales de CO dentro de la celda que va en aumento entre cada ciclo. Se realizan 6 ciclos aumentando progresivamente la presión y después se lleva a la muestra directamente a la saturación alcanzado el Torr al equilibrio.

Sin embargo, como es posible calcular adecuadamente el coeficiente de absorción con los primeros pulsos se optará por solo repetir el ciclo 6 veces, y después llevar al equilibrio. De esta manera no se desperdiciará CO y, debido a que al final también se alcanza la condición de saturación, se podrá calcular el número de sitios totales de adsorción de la fase activa.

Las presiones de CO que corresponden a los primeros 6 pulsos son de 1, 1, 2, 2, 4 y 5 Torr que al irlos sumando representan 1, 2, 4, 6, 10 y 15 Torr. Estas presiones acumuladas considerando que el volumen pequeño es de 1 mL equivalen a 0.05, 0.11, 0.22, 0.32, 0.54 y 0.81  $\mu\text{mol}$  de CO dentro de la celda. La condición al equilibrio consiste en tener la línea y la celda a 1 Torr, además, observar que ninguna banda en el espectro aumente su intensidad con el tiempo. Para llegar a esta condición se debe aislar la celda de la línea de vacío y se debe

colocar en la línea de vacío una presión de CO de 2 Torr. Después, se abren las válvulas del pequeño volumen Va-PV-01 y Va-PV-02 y al expandirse el gas hasta la celda se alcanza una presión de aproximadamente 1.1 Torr. Conforme pasa el tiempo la presión va disminuyendo aún más hasta llegar a 1 Torr al equilibrio.

Después de que se alcanza el equilibrio se toman espectros de la muestra en diferentes posiciones para observar si existe un cambio significativo en el espectro según la zona de incidencia del haz de luz infrarroja. Para finalizar el experimento, se desgasifica la línea junto con la celda, se desconecta la celda de la línea, se extrae la pastilla y se pesa y mide el área.

## CAPÍTULO III

### 3. Resultados y discusión

El objetivo de aplicar esta técnica de análisis por infrarrojo es determinar la cantidad de sitios activos en los catalizadores y estudiar las propiedades electrónicas de los sitios de adsorción de CO [23].

Se estudiará la adsorción de CO desde diferentes enfoques. El primero es determinar la desviación propia del tipo de experimento en la medición del coeficiente de absorción obtenido para cada tipo de sitio, es decir, tanto para la fase Mo-S como para la fase Co-Mo-S. Para conseguirlo, se harán las repeticiones necesarias del experimento de un catalizador promovido.

El segundo enfoque es determinar los valores de coeficientes de absorción de la fase Co-Mo-S en catalizadores con cantidades crecientes de promotor. De observarse un cambio entre los coeficientes, se tendrá el criterio necesario para saber si está o no dentro del rango de desviación experimental [12]. En este caso también se harán repeticiones de los diferentes catalizadores.

El tercero es relacionar la intensidad de las bandas de absorción en sitios Co-Mo-S con el número de sitios activos presentes en el catalizador cuando el contenido de cobalto es incrementado y con el valor del coeficiente de absorción. Si se observa un incremento en la intensidad de las bandas de los sitios Co-Mo-S se podrá discriminar si se debe a un aumento en el número de sitios activos o a uno en el coeficiente de absorción [12, 13].

De presentarse el caso de que sea el coeficiente de absorción el que cambie con el contenido de cobalto se podrían sacar conclusiones respecto a la estructura local de los sitios activos, la cual tiene un papel importante en la hidrodesulfuración de moléculas que tienen impedimento estérico [12].

A continuación se analizan y discuten los resultados experimentales del procedimiento de adsorción de CO al equilibrio y del procedimiento de adsorción de CO por pulsos.

### **3.1 Procedimiento de adsorción de CO al equilibrio**

Este procedimiento sólo se llevó a cabo en catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a que durante el avance de los experimentos se fue perfeccionando el procedimiento para llevar a cabo la adsorción de las moléculas. Sin embargo, fue imposible continuar con el análisis de los catalizadores promovidos debido al fallo del sistema de vacío.

#### **3.1.1 Cálculo de moles de CO adsorbidos por gramo de catalizador y espectros de infrarrojo**

Son necesarias tres condiciones para el cálculo adecuado de las moles adsorbidas en cada ciclo: conocer la presión inicial en el V<sub>2</sub>, introducir una cantidad de gas CO a una presión conocida en el volumen V<sub>1</sub> que sea mayor que la presión inicial en V<sub>2</sub> y conocer la presión de equilibrio que se alcanza en el volumen V<sub>3</sub> al final del ciclo.

El gas introducido en V<sub>1</sub> se expandirá debido a que la presión en V<sub>1</sub> es mayor que en V<sub>2</sub>. Se puede calcular la presión en V<sub>3</sub> mediante la siguiente ecuación:

$$P_{calc} = \frac{P_1V_1 + P_2V_2}{V_3} \dots (3.1)$$

Esta presión calculada no toma en cuenta la adsorción de las moléculas de CO en el catalizador, por lo que al comparar los valores de la presión calculada “P<sub>calc</sub>” con la presión medida al llegar el equilibrio “P<sub>eq</sub>” se observa una diferencia. Este Δ de

presiones se ocupa para calcular el número de moles de CO adsorbidas en el catalizador mediante la ecuación del gas ideal:

$$n = \frac{\Delta P V_3}{RT} \dots (3.2)$$

En la tabla 3.1 se muestra un ejemplo del cálculo de moles de CO adsorbidas por gramo de catalizador:

**Tabla 3.1** Cálculo de  $\mu$ moles de CO adsorbidas/g de catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, experimento E-01

Número de ciclo	P <sub>1</sub> en V <sub>1</sub> [Torr]	P <sub>eq</sub> en V <sub>3</sub> [Torr]	P <sub>calc</sub> en V <sub>3</sub> [Torr]	$\Delta P$ [Torr]	Moles de CO ads.	Moles de CO ads. Acum.	$\mu$ moles de CO ads. /g Cat.
0		0.0001					
1	0.01	0.0035	0.0047	0.0012	3.1E-08	3.1E-08	2.0
2	0.02	0.0091	0.011	0.0020	5.1E-08	8.2E-08	5.4
3	0.03	0.017	0.019	0.0014	3.5E-08	1.2E-07	7.7
4	0.04	0.024	0.028	0.0040	1.0E-07	2.2E-07	14.4
5	0.05	0.031	0.036	0.0051	1.3E-07	3.5E-07	23.0
6	0.07	0.033	0.049	0.0154	3.9E-07	7.4E-07	48.9
7	0.08	0.042	0.055	0.0132	3.4E-07	1.1E-06	71.0
8	0.10	0.048	0.069	0.0210	5.4E-07	1.6E-06	106.4
9	0.20	0.083	0.118	0.0354	9.1E-07	2.5E-06	166.0
10	0.30	0.146	0.183	0.0371	9.5E-07	3.5E-06	228.5
11	0.50	0.262	0.309	0.0471	1.2E-06	4.7E-06	307.8
12	0.80	0.482	0.510	0.0277	7.1E-07	5.4E-06	354.4
13	1.01	0.687	0.725	0.0376	9.6E-07	6.3E-06	417.7

Las  $\mu$ moles de CO adsorbidas por gramo de catalizador son el resultado de sumar las moles que se adsorben en cada ciclo. Por lo tanto, el número de moles acumuladas va en aumento durante los 13 ciclos del experimento; este comportamiento progresivo concuerda con el aumento en la intensidad de los espectros de infrarrojo.

El procedimiento de cálculo se utilizó para los cinco experimentos de adsorción al equilibrio. En la tabla 3.2 se resumen los resultados de las  $\mu\text{moles}$  de CO adsorbidas por gramo de catalizador:

**Tabla 3.2**  $\mu\text{moles}$  de CO adsorbidas por gramo de catalizador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para los 5 experimentos al equilibrio.

E01 $\mu\text{moles}$ de CO ads. /g cat.	E02 $\mu\text{moles}$ de CO ads. /g cat.	E03 $\mu\text{moles}$ de CO ads. /g cat.	E04 $\mu\text{moles}$ de CO ads. /g cat.	E05 $\mu\text{moles}$ de CO ads. /g cat.
0	0	0	0	0
2.0	1.3	2.6	-9.6	2.5
5.4	2.5	8.5	-6.9	4.3
7.7	4.1	12.0	-2.6	6.3
14.4	7.7	19.2	5.6	14.7
23.0	11.6	28.1	23.2	23.2
48.9	17.9	52.9	46.2	51.2
71.0	26.4	70.3	70.3	83.0
106.4	49.2	104.4	97.9	115.9
166.0	78.2	159.9	142.1	172.4
228.5	124.8	208.5	199.1	240.5
307.8	182.0	270.5	265.8	340.0
354.4	252.4	351.2	347.3	460.2
417.7	321.6	424.6	434.2	577.0

En la tabla 3.2 se aprecian variaciones grandes en la determinación del número de moles entre cada experimento a pesar de que todos los experimentos de adsorción de CO al equilibrio se llevaron a cabo para el catalizador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  del mismo lote y de que las cantidades de CO en los ciclos es similar.

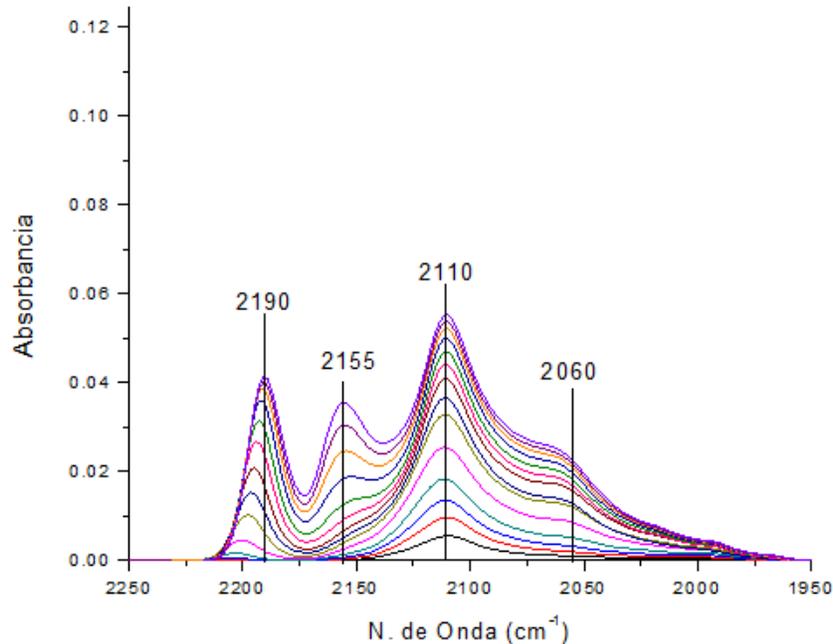
Esto queda evidenciado para el experimento E04 donde se aprecia que los valores de las moles para los primero tres ciclos son negativos. Este comportamiento indica que al principio del experimento ocurrió una desorción y que a partir del 4 ciclo se comenzó con la adsorción de moléculas de CO. Sin embargo, en la gráfica 3.4 se aprecia que en realidad existe una adsorción de CO desde el primer ciclo ya que se observa la banda correspondiente a los sitios MoS.

Una explicación lógica para este comportamiento es que el detector D-01 hiciera una determinación errónea de la presión para los primeros ciclos del experimento y que consecuentemente repercutió en un cálculo erróneo de las moles adsorbidas en el catalizador, sin embargo, esta explicación se descarta debido a que no se tienen pruebas experimentales que indiquen que el medidor estaba fallando. Un ejemplo que hubiera indicado un fallo en la determinación de la presión es que el medidor hubiera dado saltos grandes de presión sin motivos aparentes mientras se llevaban a cabo las adsorciones.

Otra explicación para esta variación en la determinación del número de moles surge al comparar al tipo de experimento con el tipo de información que se requiere extraer. Es decir, la medición de sitios de adsorción en el catalizador es del orden de  $1 \times 10^{-6}$  moles mientras que las presiones de CO en el sistema son medidas en Torr. Por lo anterior, puede pensarse que debido a que el cálculo de las moles en el catalizador es muy fino las pequeñas variaciones registradas por el medidor en realidad son muy significativas en el cálculo de las moles adsorbidas.

Aun con estas consideraciones se pueden apreciar algunas similitudes entre ciclos de diferentes experimentos conforme se desarrolla la adsorción de CO.

Pero no solamente en la medición del número de moles adsorbidas hay variaciones considerables. También en la forma y tamaño de los espectros se observan variaciones. En la gráfica 3.1 se presenta el espectro obtenido para el experimento E05. Todos los espectros fueron normalizados a  $5 \text{ mg/cm}^2$ , y se presentan todos en la misma escala.

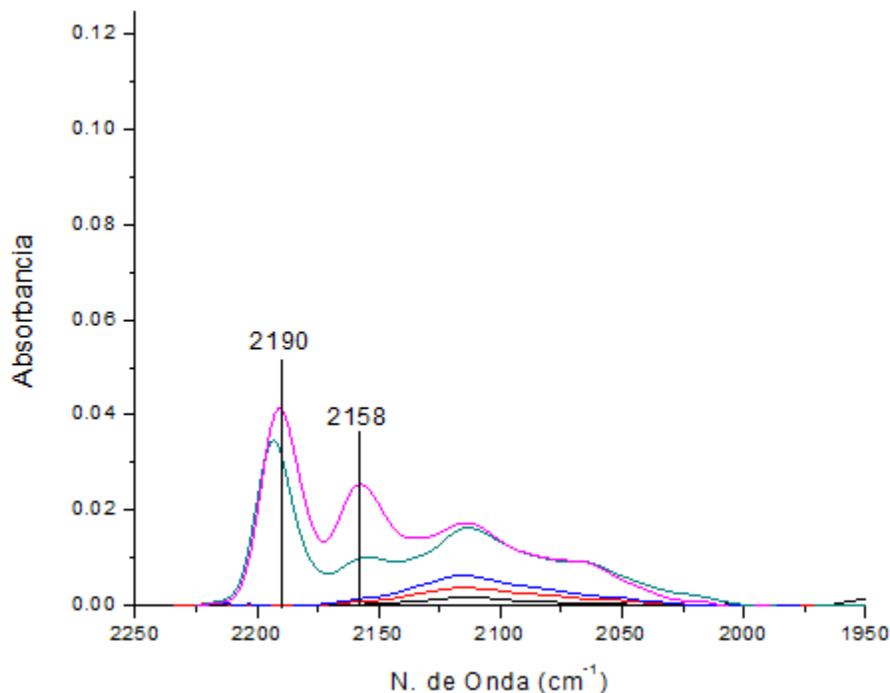


**Gráfica 3.1** Espectro IR de CO adsorbido en catalizador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  experimento E05

La gráfica 3.1 muestra el comportamiento típico que siguen los espectros de infrarrojo durante el experimento. Se aprecia que la intensidad de las bandas de absorción va en aumento mientras se van adsorbiendo más moléculas de CO en el catalizador. También, puede apreciarse que al inicio del experimento solo se adsorbe CO en los sitios Mo-S, mientras que al final ya hay contribuciones de los sitios  $\text{Al}^{3+}$  (banda en  $2190\text{ cm}^{-1}$ ) y OH (banda en  $2155\text{ cm}^{-1}$ ).

Este tipo de espectro es el esperado para todos los experimentos del catalizador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ya que en los primeros pulsos solo se observa adsorción en los sitios MoS, además la intensidad del último espectro concuerda con la de la mayoría de los experimentos.

En el experimento E01 se obtuvo el espectro que se muestra en la gráfica 3.2. En este se observa que, si bien la intensidad de las bandas va en aumento, la forma final es diferente a la mostrada en la gráfica 3.1.

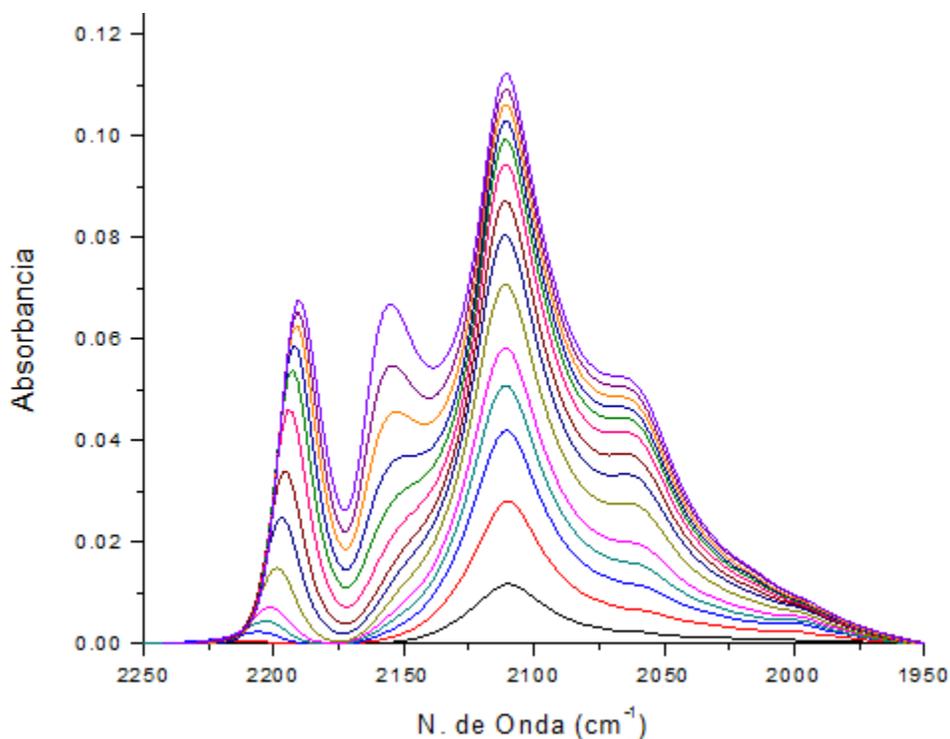


**Gráfica 3.2** Espectro IR de CO adsorbido en catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, experimento E01

Al final del experimento, la banda a 2190 cm<sup>-1</sup> asignada a los sitios Al<sup>3+</sup> y la banda a 2158 cm<sup>-1</sup> asignada a los sitios OH son mayores que las bandas asignadas a los sitios Mo-S. Este comportamiento del espectro resulta extraño, ya que para realizar los experimentos se trabajó con el mismo lote de catalizador y en los experimentos subsecuentes se observó un comportamiento como el reportado en la Gráfica 3.1.

Para explicar lo que se observa en el espectro del experimento E01, se propone que en ese caso el haz de infrarrojo estaba posicionado durante el análisis en una zona en donde no había fase activa debido a una mala distribución.

Otro aspecto interesante para el análisis en esta serie de experimentos es la intensidad de los espectros del experimento E03, los cuales se muestra en la gráfica 3.3.

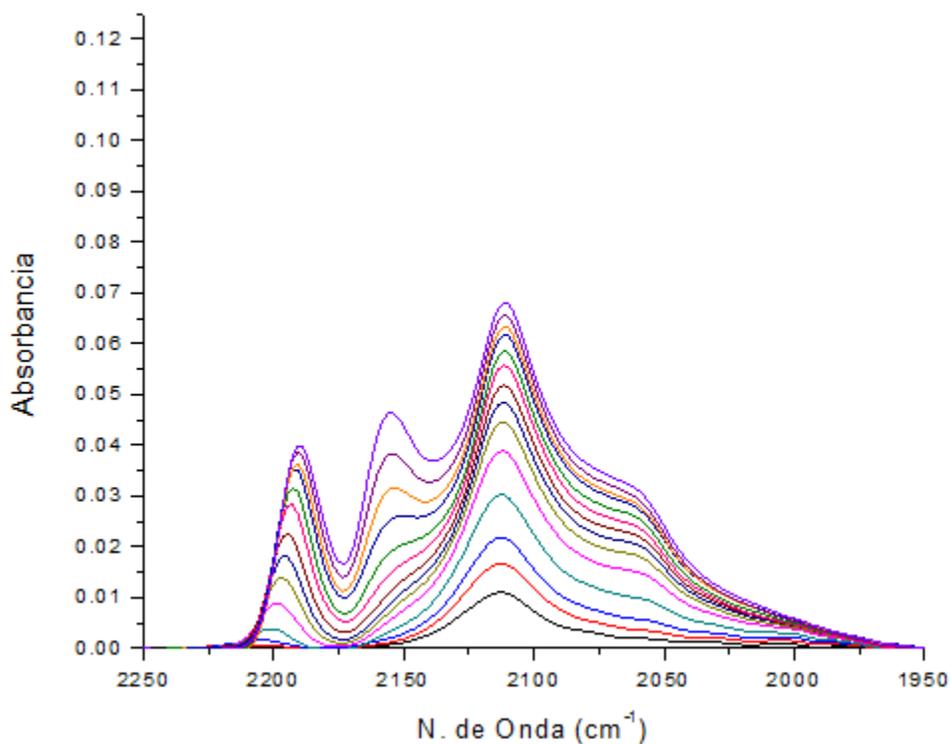


**Gráfica 3.3** Espectro IR de CO adsorbido del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, experimento E03.

El espectro de la gráfica 3.3 (experimento E03) es visiblemente más intenso que el mostrado en la gráfica 3.1 (experimento 05); el primero, aproximadamente 80% más intenso. Se puede pensar que la mayor intensidad se debe a que la pastilla analizada tiene mayor cantidad de catalizador, sin embargo, las pastillas de todos los experimentos tienen áreas y peso similares. Además, los resultados de la tabla 3.2 para el experimento E03 muestran que la cantidad de moléculas de CO adsorbidas fue similar a la de los demás experimentos, prueba de la similitud entre las pastillas.

Otra explicación posible es que el material no haya sido distribuido homogéneamente en esta pastilla provocando que hubiera puntos de mayor y de menor densidad, por tanto, se genera un espectro más intenso si el haz de luz infrarroja incide en un punto de alta densidad. La pastilla tiene una adsorción de moléculas de CO por gramo de catalizador similar a las otras; ya que la masa de catalizador en la pastilla, también, es parecida a las de los demás experimentos.

Por último, para el experimento E04 se obtiene el espectro de la gráfica 3.4. Este tiene una intensidad parecida a la del espectro de la gráfica 3.1 (experimento E05) y se observa que la intensidad de las bandas durante el experimento va creciendo gradualmente hasta llegar al Torr al equilibrio.



**Gráfica 3.4** Espectro IR de CO adsorbido del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, experimento E04

A pesar de que la pastilla tiene un espesor que parece constante y que es de color uniforme, hay diferencias notables en la forma de los espectros obtenidos al posicionar el haz de luz IR en las diferentes zonas de la superficie de la pastilla.

Según lo observado en los resultados, los espectros presentan variaciones importantes dependiendo si el haz se encuentra en un punto de baja o alta densidad de catalizador (como en el caso del experimento E03) o bien si el haz se encuentra en un punto con baja o alta densidad de fase activa (como en el caso del experimento E01).

Todo el análisis previo resalta aspectos importantes para la realización exitosa de los experimentos de adsorción de CO. Como la distribución homogénea del material catalítico al hacer la pastilla, ya que la presencia de zonas de densidad variable afecta directamente a la intensidad del espectro.

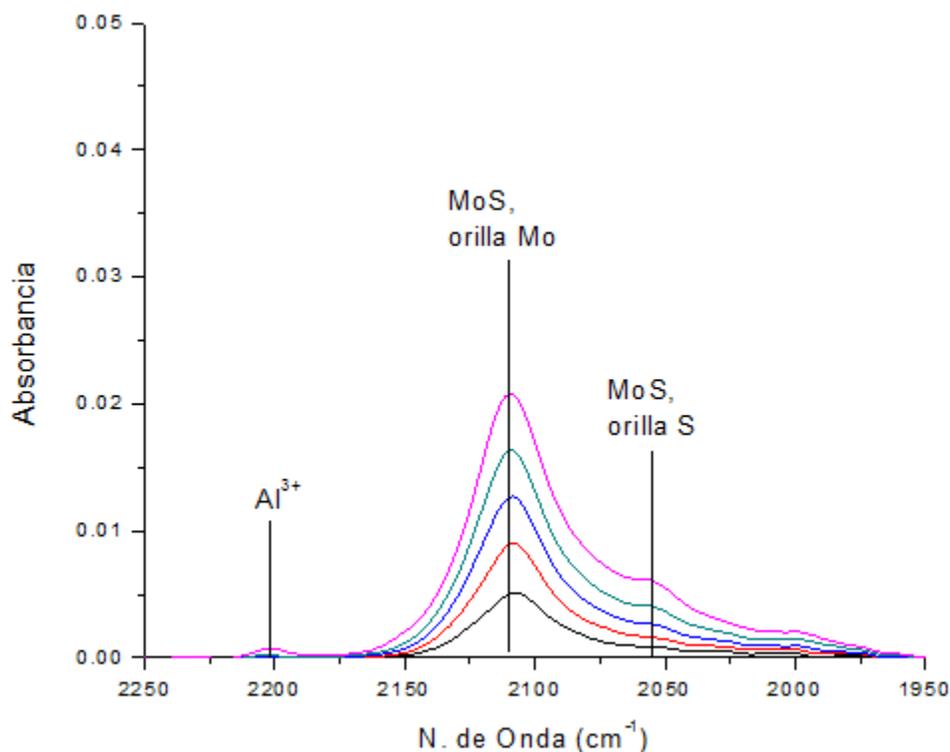
Otro aspecto resalta la importancia de las variaciones de medición de las presiones registradas por el detector con su impacto en la determinación de moles adsorbidas, ya que variaciones pequeñas en la medición de presión pudieran significar variaciones grandes en el cálculo de las moles adsorbidas.

Por tanto, se recomienda que para el correcto desarrollo de los experimentos de adsorción al equilibrio se compruebe con el primer pulso que la zona donde está localizado el haz de infrarrojo presente un espectro del tamaño adecuado comparado con los obtenidos anteriormente. De no ser así se debe mover la pastilla hasta encontrar una zona adecuada.

Por otra parte, al final del experimento mientras la pastilla se encuentra a 1 torr al equilibrio se debe mover la celda para obtener espectros de diferentes zonas que representen a la totalidad de la superficie de la pastilla.

### **3.1.2 Obtención del área bajo la curva de las bandas asignadas a los sitios MoS**

Para calcular el coeficiente de absorción ( $\epsilon$ ) es necesario obtener las áreas bajo la curva de los espectros de infrarrojo obtenidos durante los primeros ciclos de la experimentación. Solo se toman en cuenta los espectros que tengan muy poca o nula participación del soporte para obtener un “ $\epsilon$ ” global representativo de los sitios MoS tanto del borde de azufre como del borde de molibdeno. En la gráfica 3.5 se presenta un espectro con los 5 primeros ciclos del experimento E02.



**Gráfica 3.5** Espectro IR de CO adsorbido del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para los primeros 5 ciclos del experimento E02.

En la gráfica 3.5 las bandas asignadas al Al<sup>3+</sup> son muy pequeñas y pueden ser despreciadas al medir el área bajo la curva de las bandas MoS. Para obtener el valor de dicha área se hace uso de la herramienta “Peak area tool” del programa OMNIC. Los resultados obtenidos para los primeros 5 ciclos de los experimentos E02 hasta E05 se muestran, a continuación, en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3** Área bajo la curva de los experimentos E02 hasta E05 del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para los primeros 5 ciclos.

E02	E03	E04	E05
Área (cm <sup>-1</sup> /g cat.)			
0	0	0	0
22.7	64.6	49.2	30.9
42.8	152.6	81.1	56.3
63.6	231.2	114.6	84.6
85.0	301.1	175.8	119.7
114.6	358.8	241.6	176.7

Estos valores serán utilizados posteriormente para la determinación del coeficiente de absorción y del número de sitios activos totales por gramo de catalizador.

El experimento E01 no se tomó en cuenta debido a que la forma y el desarrollo de los espectros durante el incremento de la presión no muestran un comportamiento similar a los demás experimentos.

### 3.1.3 Cálculo del coeficiente de absorción y sitios totales de adsorción de la fase MoS

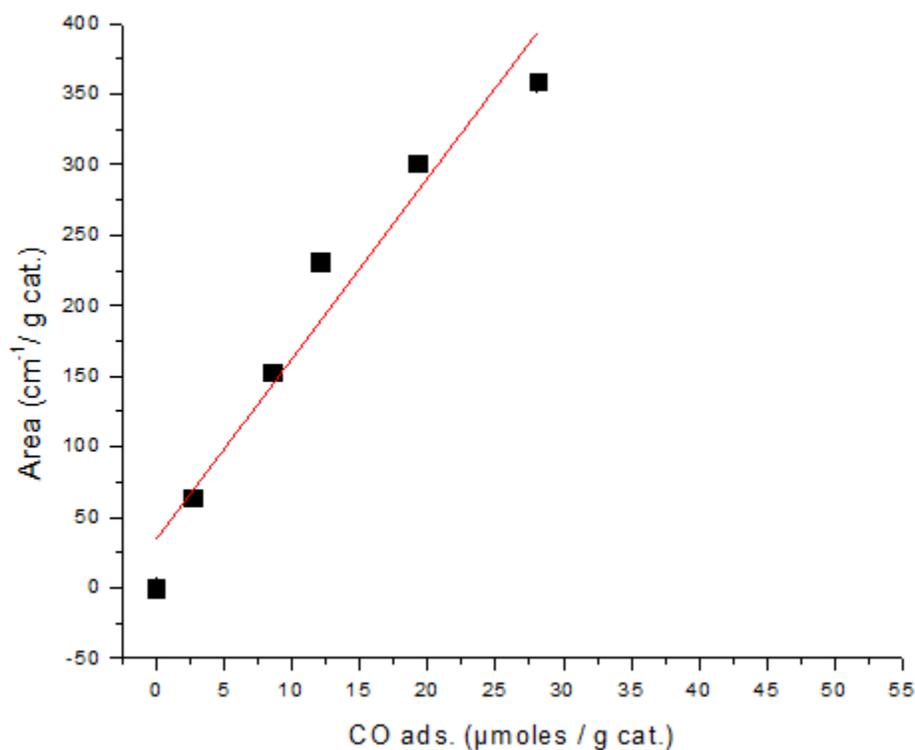
Para calcular el coeficiente de absorción, es necesario conocer las moles de CO adsorbidas por gramo de catalizador y el área bajo la curva de la banda correspondiente a la especie MoS de aquellos espectros donde la participación del soporte sea nula o muy pequeña en cada ciclo del experimento. En la Tabla 3.4 se muestran los resultados para el experimento E03.

**Tabla 3.4.** Moles de CO adsorbidas por gramo de catalizador y área bajo la curva de la banda MoS.

Ciclo	$\mu\text{moles de CO ads. /g cat.}$	Área ( $\text{cm}^{-1}/\text{g cat.}$ )
	0	0
1	2.6	64.6
2	8.5	152.6
3	12.0	231.2
4	19.2	301.1
5	28.1	358.8

A continuación, se grafica el área bajo la curva contra las  $\mu\text{moles de CO adsorbido}$  por gramo de catalizador; se observa que los puntos experimentales siguen una tendencia lineal durante los primeros ciclos elegidos. En el caso presentado en la Gráfica 3.6 (E03) al graficar los 5 primeros ciclos el coeficiente de correlación lineal es de 0.94 mientras que si se grafica otro punto el coeficiente pasa a ser de

0.82. Este comportamiento concuerda con los criterios establecidos para el cálculo del coeficiente de absorción de los sitios MoS ya que, como se observa en la gráfica 3.3, la contribución del soporte en el sexto ciclo ya no puede ser despreciada porque la intensidad de la banda  $\text{Al}^{3+}$  es mayor.



**Gráfica 3.6** Regresión lineal del experimento E03 catalizador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Se obtiene la ecuación de la recta a partir de la regresión lineal. Para este experimento, la ecuación de la recta obtenida es la siguiente:

$$y = 12.8093x + 34.149 \dots \text{(3.3)}$$

La ecuación de Lambert y Beer es equivalente a la ecuación de la recta si consideramos que “y” es igual al área bajo la curva del espectro, “x” equivale a las μmoles de CO ads por gramo de catalizador y la pendiente es igual al producto de “ $\epsilon$ ” por “L”. Finalmente, se obtiene el valor del coeficiente de absorción al multiplicar la pendiente de la recta por el área de la pastilla. En el caso del

experimento E03 el área de la pastilla es igual a 2.11 cm<sup>2</sup>; por tanto, el valor del coeficiente de absorción para este caso es de:

$$\varepsilon_{MoS} = (m)(\text{área pastilla}) = \left(12.8 \frac{cm^{-1}}{\mu mol CO ads.}\right) (2.1 cm^2) = 27.1 \frac{cm}{\mu mol CO ads} \dots (3.4)$$

El mismo procedimiento y los mismos criterios fueron aplicados para los experimentos donde es posible calcular los coeficientes de absorción. Estos se reportan en la tabla 3.5.

**Tabla 3.5** Coeficientes de absorción de los diferentes experimentos para el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del procedimiento al equilibrio

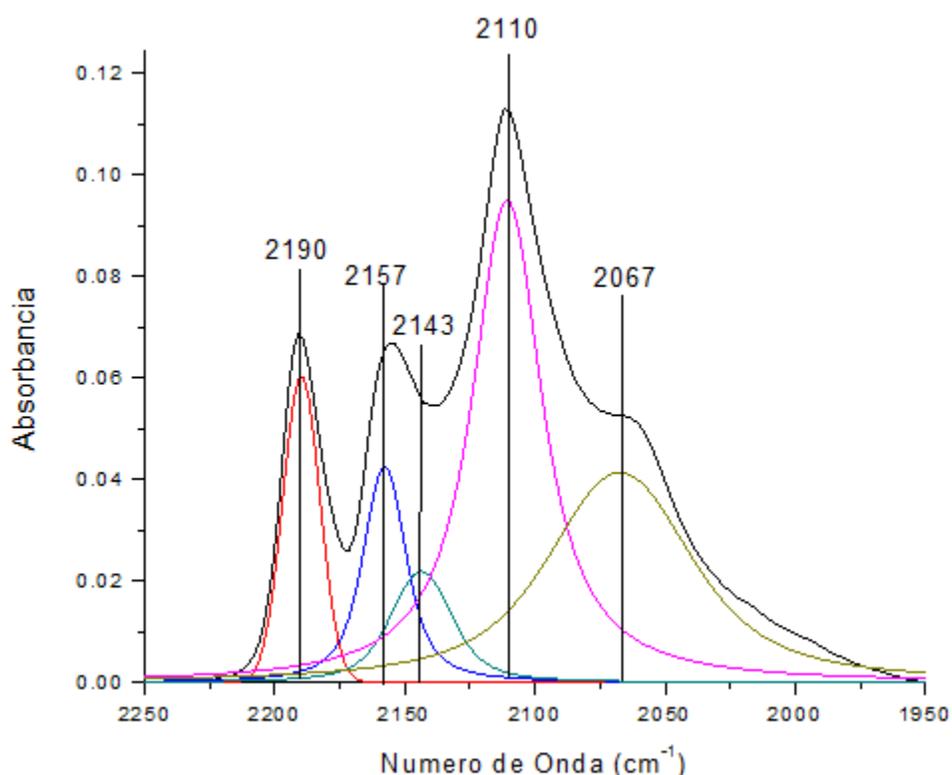
Experimento	Ecuación	R <sup>2</sup>	Área de pastilla (cm <sup>2</sup> )	ε (cm/μmol de CO ads.)
E02	y = 9.3479x + 12.496	0.95	2.2	20.8
E03	y = 12.809x + 34.149	0.95	2.1	27.1
E05	y = 7.8886x + 14.349	0.9	1.8	14.3

Los resultados del coeficiente de absorción de los sitios MoS que se presentan en la tabla 3.5 muestran una gran dispersión. Es pertinente mencionar que el experimento E05 fue sujeto a una serie de modificaciones en el procedimiento de adsorción de CO ya que los ciclos de adsorción fueron más controlados y la toma de espectros de infrarrojo se realizaba después de transcurrido un tiempo establecido. Además, el tratamiento térmico del E05 siguió una rampa de 5 °C/min hasta 400 °C y permanecía en ese punto durante 4 horas, diferente al tratamiento térmico reportado para el procedimiento experimental que siguieron los demás experimentos.

Con las ecuaciones obtenidas del cálculo del coeficiente de absorción se puede calcular el número de sitios totales de la fase MoS disponibles para la adsorción de CO. Para ello, se utilizan los espectros de 1Torr de CO al equilibrio tomados al final de cada experimento. Estos espectros tienen todos los sitios disponibles para la adsorción, tanto en la fase activa como en el soporte, ocupados por moléculas

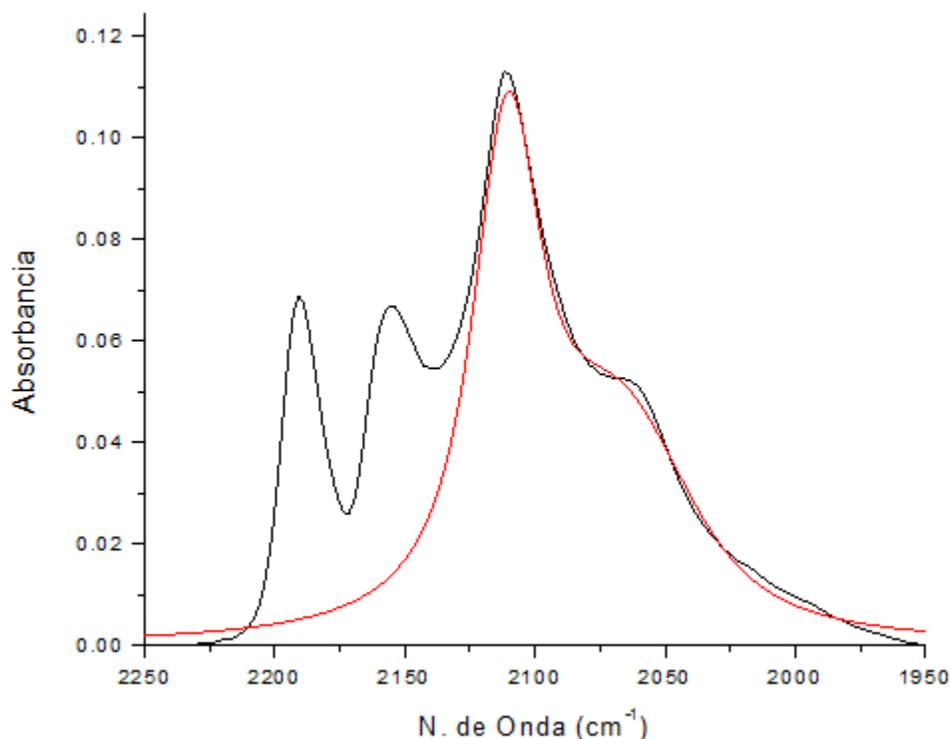
de CO. Esto se puede comprobar tomando espectros en diferentes tiempos y observar que la intensidad de las bandas del espectro no aumenta. A continuación, se presenta el cálculo del número de sitios totales de la fase MoS del experimento E03 como ejemplo del procedimiento aplicado también a los experimentos E02 y E05.

Al espectro del Torr al equilibrio del experimento E03 se le debe aplicar una deconvolución para obtener la contribución por separado de la fase MoS a la del total del catalizador, esto se muestra en la gráfica 3.7.



**Gráfica 3.7** Deconvolución del espectro con adsorción de CO a un Torr al equilibrio del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, experimento E03

Mediante la deconvolución del espectro a Torr al equilibrio se pueden separar todas las contribuciones del espectro, de esta manera las bandas correspondientes a la fase MoS en 2110 cm<sup>-1</sup> y 2067 cm<sup>-1</sup> pueden sumarse y obtener el área bajo la curva, como se ejemplifica en la gráfica 3.8.



**Gráfica 3.8** Banda MoS sumada para la obtención del área bajo la curva, experimento E03

De esta manera se obtiene que el área bajo la curva correspondiente a la fase MoS por gramo de catalizador corresponde a **717.6 cm<sup>-1</sup> / g cat.** Con este valor y utilizando la ecuación obtenida de la regresión lineal para el experimento E03 se puede calcular el número de sitios totales de adsorción de la fase MoS de la siguiente manera:

$$x = \frac{y - 34.149}{12.8093} = \frac{717.6 \frac{cm^{-1}}{g \text{ cat}} - 34.149}{12.8093 \frac{cm^{-1}}{\mu mol \text{ CO ads.}}} = 53.4 \frac{\mu mol \text{ CO ads.}}{g \text{ cat.}} \dots (3.5)$$

De esta forma se obtiene el número de moles adsorbidas totales por gramo de catalizador de la fase MoS para todos los experimentos reportados en la tabla 3.6.

**Tabla 3.6** Cálculo de  $\mu\text{moles}$  de CO adsorbidas totales/g de catalizador para el procedimiento al equilibrio.

Experimento	Ecuación	Área bajo la curva ( $\text{cm}^{-1}/\text{g cat.}$ )	$\mu\text{moles CO ads. Totales / g cat.}$
E02	$x = (y - 12.496) / 9.3479$	339.5	35.0
E03	$x = (y - 34.149) / 12.809$	717.6	53.4
E05	$x = (y - 14.349) / 7.8886$	392.1	47.9

Con los resultados anteriores, no es posible concluir sobre cuál es el coeficiente de absorción y las  $\mu\text{moles}$  de CO adsorbidas totales por gramo para el catalizador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ya que lo reportado en las tablas 3.5 y 3.6 no muestra una tendencia clara.

### 3.1.4 Cálculo del coeficiente de absorción y sitios totales promedio de la fase MoS

Debido a los resultados tan dispersos, se opta por calcular un coeficiente de absorción promedio de los experimentos E01 hasta E04. El experimento E05 no se considera para el cálculo del coeficiente por los cambios durante el desarrollo del experimento ya mencionados.

Primero, se calcula el peso y el área promedio de las pastillas utilizadas en los 4 experimentos:

**Tabla 3.7** Peso y área promedio de pastillas del catalizador sulfurado  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  experimentos E01 hasta E04.

	Masa (mg)	Área ( $\text{cm}^2$ )
E01	15.2	2.2
E02	15	2.2
E03	14.1	2.1
E04	12.3	2.3
Promedio	14.15	2.2

También, se agrupan las presiones de equilibrio en el volumen  $V_3$  y se obtiene el promedio de estas presiones. Para obtener el promedio no se toman en cuenta los valores de presión que estén alejados de la media. Los valores que no se toman en cuenta para el cálculo del promedio se indican con números rojos en la tabla 3.7.

**Tabla 3.7** Presión de equilibrio " $P_{eq}$ " en el volumen  $V_3$  para los experimentos E01 hasta E04 y presión promedio.

Ciclo	E01 Torr	E02 Torr	E03 Torr	E04 Torr	Promedio Torr
0	0.0001	0.0001	0.00015	0.00012	0.00012
1	0.003	0.004	0.003	0.009	0.004
2	0.009	0.011	0.008	0.013	0.010
3	0.017	0.019	0.016	0.019	0.018
4	0.024	0.027	0.023	0.025	0.025
5	0.031	0.035	0.031	0.028	0.031
6	0.033	0.048	0.035	0.036	0.035
7	0.042	0.058	0.046	0.045	0.046
8	0.048	0.064	0.053	0.058	0.056
9	0.083	0.110	0.091	0.104	0.097
10	0.146	0.170	0.161	0.168	0.161
11	0.262	0.289	0.284	0.289	0.281
12	0.482	0.483	0.478	0.486	0.482
13	0.687	0.680	0.682	0.685	0.684

La presión promedio  $P_{eq}$  en el volumen  $V_3$  se utiliza, posteriormente, para calcular las moles de CO adsorbidas en el catalizador como se explicó anteriormente en el apartado 3.1.1. En la tabla 3.8 se presenta el cálculo de moles adsorbidas promedio por gramo de catalizador.

**Tabla 3.8** Cálculo de moles promedio por gramo de catalizador.

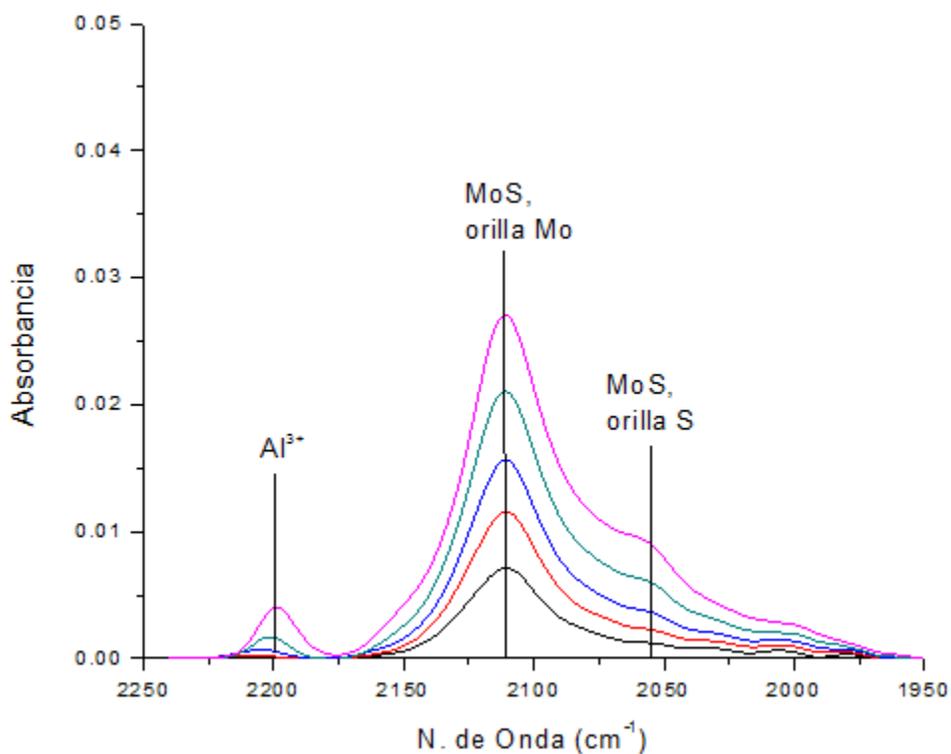
$P_{eq}$ Promedio Torr	$P_{calc}$ Promedio Torr	$\Delta P$ Torr	Moles Promedio	Moles acumuladas Promedio	$\mu$ moles acumuladas Promedio / g cat.
0.00012			0	0	0
0.004	0.005	0.0011	2.87E-08	2.87E-08	2.0
0.010	0.011	0.0010	2.55E-08	5.42E-08	3.8
0.018	0.019	0.0016	3.98E-08	9.40E-08	6.6
0.025	0.028	0.0034	8.80E-08	1.82E-07	12.9
0.031	0.036	0.0052	1.32E-07	3.14E-07	22.2
0.035	0.049	0.0140	3.59E-07	6.73E-07	47.6
0.046	0.056	0.0103	2.63E-07	9.36E-07	66.2
0.056	0.071	0.0153	3.90E-07	1.33E-06	93.8
0.097	0.122	0.0256	6.55E-07	1.98E-06	140.0
0.161	0.191	0.0294	7.53E-07	2.73E-06	193.3
0.281	0.317	0.0364	9.31E-07	3.67E-06	259.0
0.482	0.520	0.0377	9.65E-07	4.63E-06	327.2
0.684	0.725	0.0413	1.06E-06	5.69E-06	401.8

Como se vio anteriormente, los espectros de los experimentos E01 y E03 eran muy distintos en tamaño y forma a los experimentos que mostraron un espectro adecuado, por otra parte el espectro del experimento E05 tiene la forma y tamaño adecuados pero no puede ser considerado debido a los cambios en el procedimiento experimental ya mencionados. Es por este motivo que solo se obtiene el espectro promedio de los experimentos E02 y E04 mediante el programa OMNIC. Para esto, se seleccionan los espectros de interés y se suman con la herramienta “add”, después el espectro resultado es dividido por el número de espectros sumados con la herramienta “multiply”. Por último, se mide el área de las bandas de la fase MoS para los primeros seis ciclos. En la tabla 3.9 se presentan las moles de CO ads por gramo y las áreas de los espectros promedio.

**Tabla 3.9** Moles de CO ads. Promedio por gramo y áreas de espectros promedio por gramo.

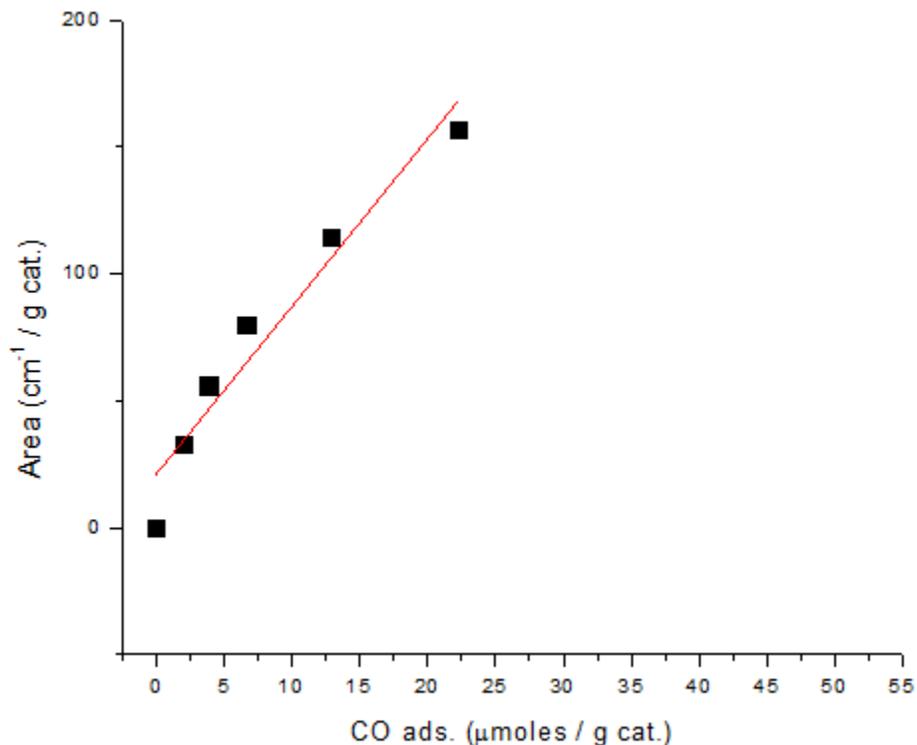
Ciclo	$\mu\text{moles}$ promedio/g cat.	Área promedio/g cat.
0	0	0
1	2.0	33.1
2	3.8	56.0
3	6.6	79.8
4	12.9	114.5
5	22.2	156.7
6	47.6	193.1

Con los datos de la tabla 3.9 se calcula el coeficiente de adsorción. Para calcularlo se toma hasta el quinto ciclo, mostrado en la gráfica 3.9, ya que la fase MoS está desarrollada y la contribución del soporte es pequeña.



**Gráfica 3.9** Espectros promedio de los experimentos E02 y E04, para el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

.La regresión lineal obtenida con los datos promedio se muestra en la gráfica 3.10.



**Gráfica 3.10** Regresión lineal promedio experimentos E01 hasta E04, catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La regresión lineal mostrada en la figura 3.10 tiene un coeficiente de correlación lineal de 0.93 y la ecuación resultante es la siguiente:

$$y = 6.6083x + 20.988 \dots \text{(3.6)}$$

Con la ecuación obtenida es posible calcular tanto el coeficiente de absorción promedio como el número moles de CO adsorbidas totales por gramo de catalizador, reportadas en la tabla 3.10.

**Tabla 310.** Coeficiente de absorción y micro moles de CO adsorbidas por gramo de catalizador promedio de experimentos E01 hasta E04.

Experimento	Ecuación	Área de pastilla promedio (cm <sup>2</sup> )	ε Promedio (cm/μmol de CO ads.)
Promedio	$y = 6.6083x + 20.988$	2.2	14.7
Experimento	Ecuación	Área bajo la curva (cm <sup>-1</sup> / g cat.)	μmoles CO ads. Totales / g cat.
Promedio	$x = (y - 20.988) / 6.6083$	355.3	50.6

Si se compara el resultado obtenido de este promedio de cuatro experimentos con el resultado obtenido para el experimento E05, donde el experimento se llevó a cabo con un procedimiento más controlado, se observa que los resultados son muy similares ya que el coeficiente de absorción promedio es de  $\epsilon_{\text{promedio}} = 14.7$  cm/μmol de CO ads mientras que para el experimento E05 es de  $\epsilon_{\text{E05}} = 14.3$  cm/μmol de CO ads. Con base en los valores de los coeficientes de absorción, no es sorprendente que incluso el número de moles adsorbidas sean similares; para el promedio es de **50.6 μmoles de CO ads totales por gramo** y para el experimento E05 es de **47.9 μmoles de CO ads totales por gramo**. El que estos resultados sean similares indica que el pretratamiento térmico diferente aplicado al experimento E05 no afecta el valor del coeficiente de absorción ni el número de μmoles de CO adsorbido por gramo de catalizador. Por otra parte, se evidencia que para obtener un coeficiente de absorción adecuado con el procedimiento al equilibrio es necesario llevar a cabo 4 experimentos debido a las variaciones en la lectura de la presión que reporta el detector D-01 entre cada ciclo.

Con lo anterior se puede concluir que el coeficiente de absorción de la fase MoS obtenido por el procedimiento al equilibrio es de:  $\epsilon_{\text{MoS}} = 14.5 \pm 0.2$  cm / μmol de CO ads. También se determinó que el número μmoles de CO adsorbidas por gramo de catalizador en promedio es de: 49.3.

A continuación se presenta una tabla de coeficientes de absorción reportados en diferentes artículos para la fase MoS así como el calculado en este trabajo de investigación.

**Tabla 3.11** *Coeficientes de absorción de la fase MoS reportados en la literatura y calculado en la presente investigación.*

Autor	$\varepsilon$ (cm / $\mu\text{mol}$ CO ads.)
Maugé, F. y col [23]	$16 \pm 4$
Castillo Villalón, P. y col [12]	$10.4 \pm 1$
Calculado	$14.5 \pm 0.2$

El resultado obtenido mediante este procedimiento concuerda con el reportado por Maugé, lo que garantiza la validez de este coeficiente de absorción.

### 3.2 Procedimiento de adsorción de CO por pulsos

Antes de realizar los experimentos de adsorción mediante este procedimiento fue necesario realizar pruebas y observar el comportamiento del sistema para determinar qué impedía su buen funcionamiento.

Gracias a este periodo de pruebas, se identificaron y se solucionaron diversos problemas que afectaban al funcionamiento de la línea. Algunos de estos merecen ser mencionados como el cambio de las uniones esféricas de los componentes que se acoplan a la línea ya que no permitían el aislamiento del sistema, se encontró que el gas de CO estaba contaminado y se estableció un método de purificación, también, que el medidor Pfeiffer reporta una lectura en Torr mientras que la presión real está en deciTorr, y que arriba de 20 Torr el medidor MKS reporta una presión de CO errónea.

Después de este periodo de pruebas, el sistema quedó en condiciones óptimas para realizar los experimentos de adsorción de CO. A continuación, se presentan

los resultados y el análisis de los experimentos realizados para el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y para los catalizadores promovidos con cobalto CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relaciones (Co/Co + Mo): 0.1, 0.3 y 0.4.

### 3.2.1 Cálculo de moles de CO adsorbidos

El cálculo de las moles de CO adsorbidas por gramo de catalizador en la adsorción por pulsos es más directo en comparación con el método al equilibrio. Para esto, se sabe el valor preciso del volumen pequeño, 1 mL, en el que el CO con una presión definida es introducido en cada ciclo. Como la presión y el volumen son conocidos, se calculan las moles de CO introducidas a la celda mediante la ecuación del gas ideal:

$$n = \frac{P V}{RT} \dots (3.7)$$

La cantidad de moles introducidas a la celda va aumentando al finalizar cada ciclo, por lo que es posible calcular las moles acumuladas y, recordando que la muestra se encuentra a temperatura de nitrógeno líquido, se asume que estas moles se adsorben en el catalizador. Una prueba de que se puede suponer que todas las moles introducidas se adsorben en el catalizador es la relación lineal que se encuentra entre el área bajo la curva del espectro obtenido y la cantidad de CO en la celda durante los primeros pulsos de CO.

Finalmente, las moles adsorbidas son divididas por la masa del catalizador en gramos y se obtienen las moles de CO adsorbidas por gramo de catalizador. En la tabla 3.12 se muestra un ejemplo del cálculo de las moles adsorbidas por gramo de catalizador. Solo se calculan los primeros 6 pulsos ya que en los espectros IR se aprecia una baja o nula adsorción de CO en el soporte.

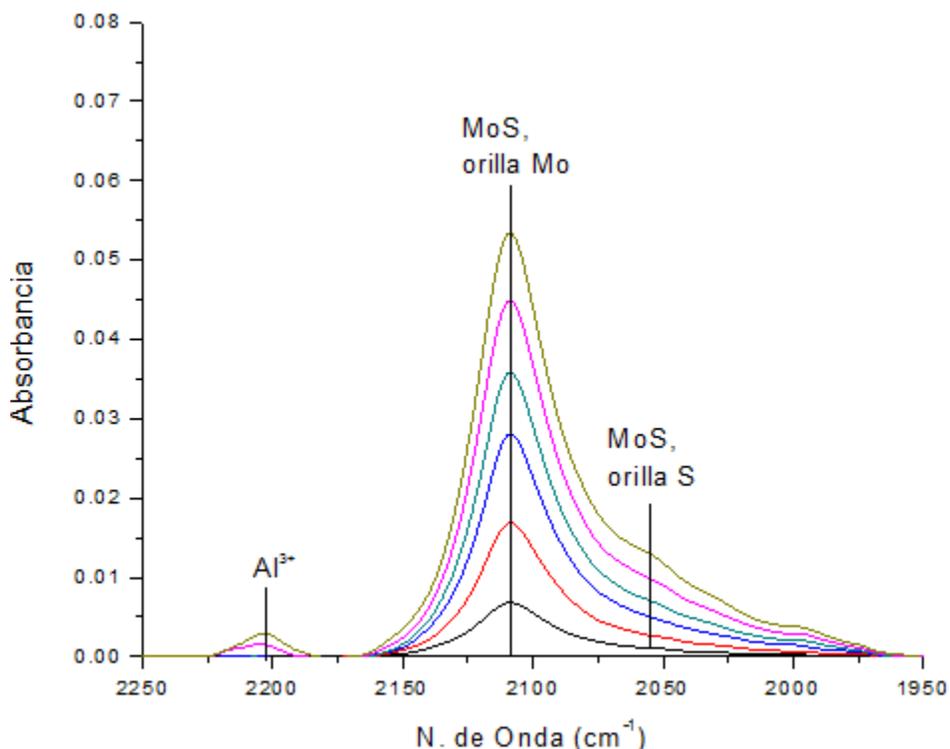
**Tabla 3.12** Cálculo de CO adsorbido por gramo de catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, experimento E09 primera adsorción.

# Pulso	Pulso de CO acumulado (Torr)	mol de CO	μmol de CO	Peso pastilla (g)	CO ads (μmoles de CO/g cat)
					0
1	0.95	5.1E-08	0.05	0.012	4.2
2	2.05	1.1E-07	0.11	0.012	9.1
3	3.94	2.1E-07	0.21	0.012	17.4
4	5.85	3.2E-07	0.32	0.012	25.8
5	10.29	5.5E-07	0.55	0.012	45.4
6	15.13	8.1E-07	0.81	0.012	66.8

### 3.2.2 Obtención del área bajo la curva para el catalizador no promovido Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En el procedimiento de adsorción de CO por pulsos, también, es necesario obtener el área bajo la curva de los pulsos donde la contribución del soporte sea nula o no significativa. En la gráfica 3.11, que se muestra a continuación, se observan los primeros 6 pulsos del experimento E09 a los cuales se les midió el área bajo la curva con la herramienta “Peak area tool” del programa OMINC.

Los valores del área bajo la curva se utilizan, de igual manera que en los experimentos de adsorción de CO al equilibrio, para calcular el coeficiente de absorción de los sitios MoS.



**Gráfica 3.11** Primeros 6 pulsos del espectro IR del experimento E09.

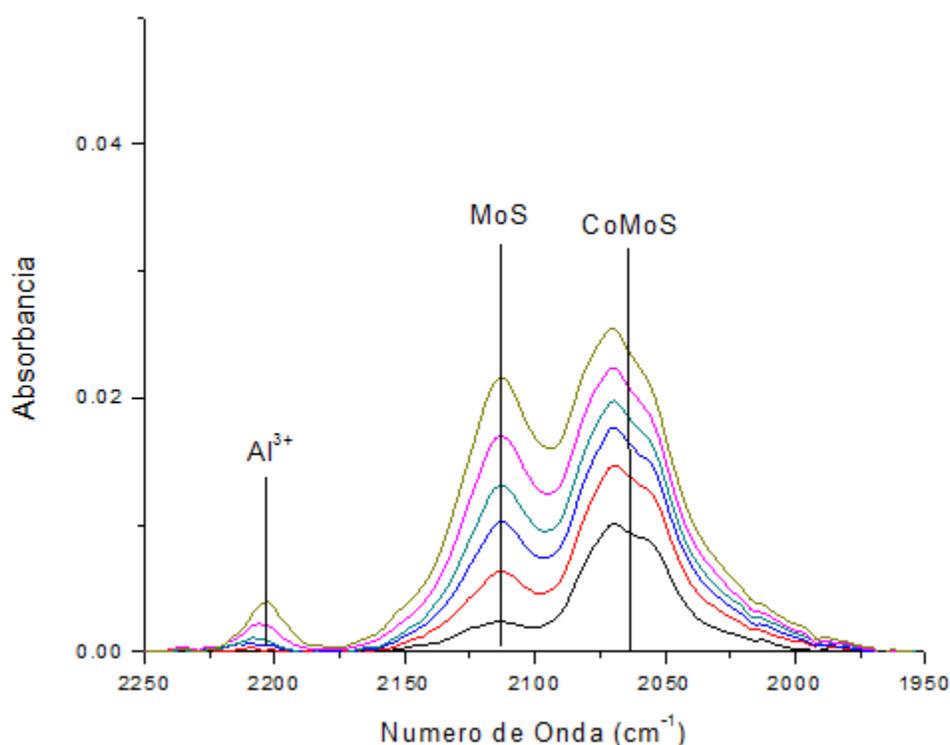
### 3.2.3 Obtención del área bajo la curva para los catalizadores promovidos CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relaciones 0.1, 0.3 y 0.4

En el espectro IR del catalizador de sulfuro de molibdeno promovido con cobalto se obtienen la banda asociada a los sitios CoMoS y la banda asociada a los sitios MoS (ver Gráfica 3.12). La aparición de la banda MoS, así como la intensidad de la misma durante los primeros 6 pulsos de CO dependen de la relación entre las fases CoMoS/MoS. Es decir, la banda asociada a los sitios MoS será menos intensa mientras más sitios CoMoS haya en la fase activa.

Para determinar el coeficiente de absorción de los sitios CoMoS, al igual que en los catalizadores no promovidos, es necesario obtener el área bajo la curva de la banda CoMoS. Sin embargo, el pico asociado a los sitios MoS se encuentra junto al de los sitios CoMoS; esto dificulta la obtención del área correspondiente a los últimos. La manera por la cual se obtienen dichas contribuciones por separado es

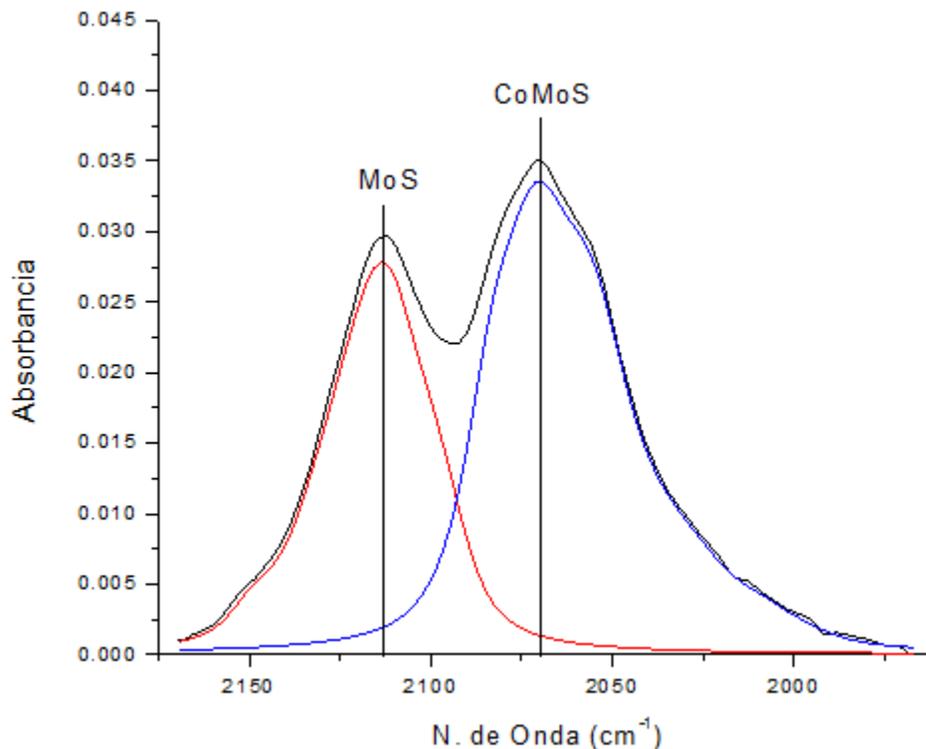
mediante una deconvolución del espectro. Las deconvoluciones se llevan a cabo mediante la herramienta "Peak Resolve" del programa OMNIC y una vez obtenidas las deconvoluciones, se miden las áreas de cada resultante con la herramienta "Peak area tool" del mismo programa.

La gráfica 3.12 corresponde al espectro del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.1. En ella, es apreciable que la banda asociada a los sitios MoS tiene una contribución visible desde el primer pulso y que al ir aumentando las moles de CO adsorbido su intensidad llega a ser casi tan alta como la de los sitios CoMoS.



**Gráfica 3.12** Espectro IR de adsorción de CO del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R=0.1

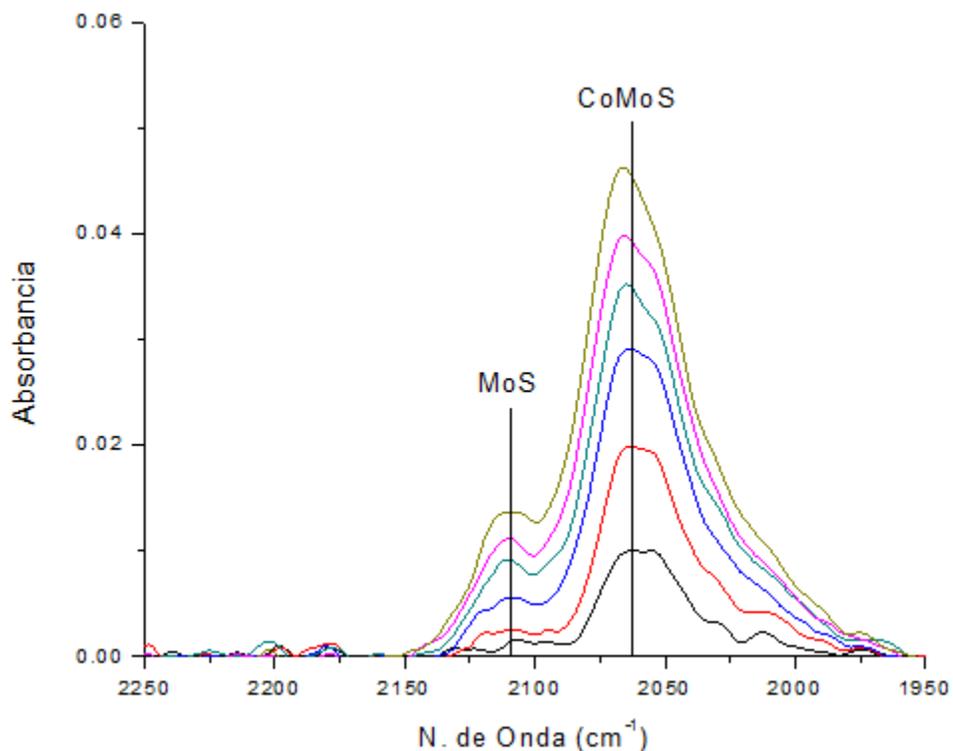
Es evidente que es necesario aplicar una deconvolución desde el primer pulso para obtener el área bajo la curva correspondiente únicamente a los sitios CoMoS. En la gráfica 3.13, se ilustra el resultado de la deconvolución del sexto pulso del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R=0.1 iluminado de color verde que es el más intenso en la gráfica 3.12.



**Gráfica 3.13** Deconvolución del sexto pulso del catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  relación 0.1

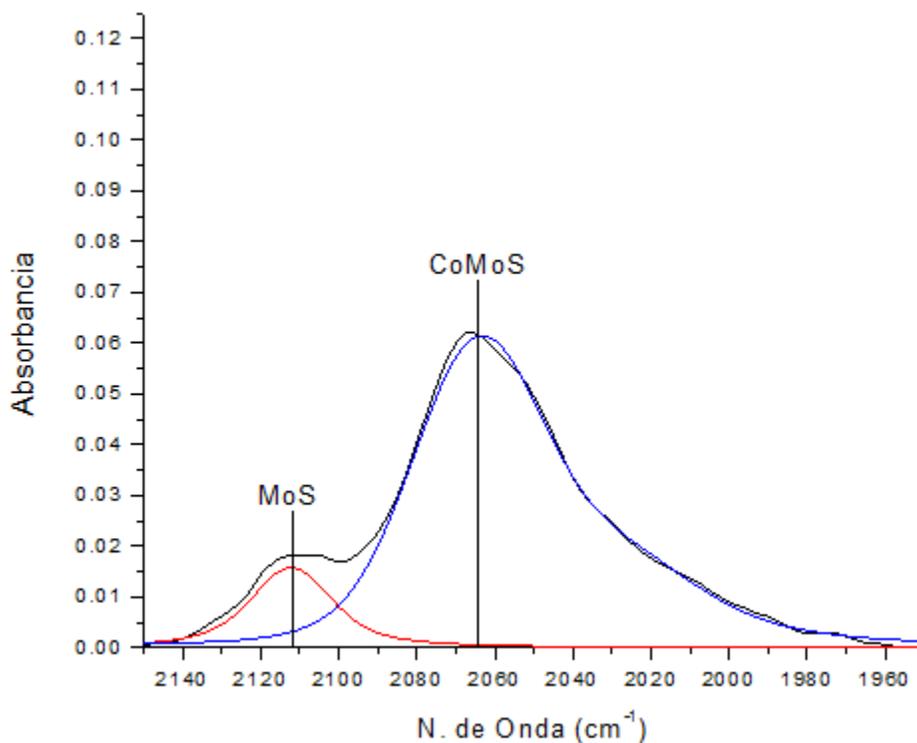
Se aprecia que el pico asignado a la fase CoMoS queda bien definido como resultado de la deconvolución con lo cual, finalmente, es posible calcular el coeficiente de absorción de esta fase.

Para el caso del catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  relación 0.3, correspondiente a la gráfica 3.14, la intensidad de la banda asociada a la fase MoS es menor que en el caso anterior. Sin embargo, la aparición de la banda en  $2110\text{ cm}^{-1}$  ocurre desde el primer pulso aun cuando se tiene mayor cantidad de sitios CoMoS en la fase activa. Aunque, la banda MoS es de baja intensidad para los primeros pulsos no puede ser ignorada. Por tanto, resulta indispensable hacer las deconvoluciones pertinentes que permitan obtener el área bajo la curva asignada a los sitios CoMoS.



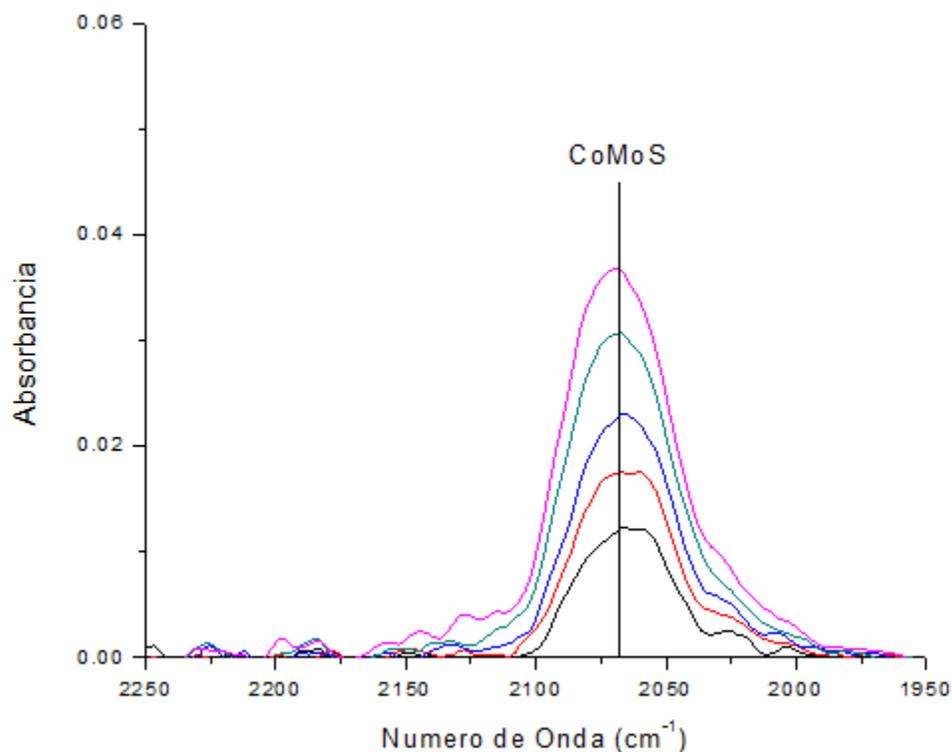
**Gráfica 3.14** Espectro IR de CO adsorbido del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.3

En la gráfica 3.15 se presenta la deconvolución del sexto pulso para ilustrar los resultados obtenidos en las demás deconvoluciones de esta muestra de catalizador.



**Gráfica 3.15** Deconvolución del sexto pulso de CO del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.3

Por último, en el caso del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.4 la carga de metal promotor es tan alta que durante los primeros 6 pulsos de CO la banda asociada a los sitios MoS no aparece en el espectro. En la gráfica 3.16 se muestran las bandas de los sitios CoMoS para estos pulsos. En consecuencia, no es necesario hacer deconvoluciones en el espectro ya que el área bajo la curva de las bandas CoMoS se pueden obtener directamente con la herramienta “Peak area tool” de OMNIC



**Gráfica 3.16** Espectro IR de CO adsorbido del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.4.

En la tabla 3.13 se reportan los resultados de las áreas bajo la curva por gramo de catalizador, para las bandas de interés según el catalizador, en los primeros pulsos de todos los experimentos realizados por el método de adsorción de CO por pulsos.

**Tabla 3.13** Área bajo la curva de los diferentes experimentos obtenidos por el método de adsorción de CO por pulsos

# Pulso	MoS E09 1ads (cm <sup>-1</sup> /g)	MoS E09 2ads (cm <sup>-1</sup> /g)	CoMoS R03 E10 (cm <sup>-1</sup> /g)	CoMoS R03 E11 (cm <sup>-1</sup> /g)	CoMoS R01 E12 (cm <sup>-1</sup> /g)	CoMoS R01 E13 (cm <sup>-1</sup> /g)	CoMoS R04 E14 (cm <sup>-1</sup> /g)	CoMoS R04 E15 (cm <sup>-1</sup> /g)
	0	0	0	0	0	0	0	0
1	30.2	48.2	43.8	44.9	51.0	43.0	56.1	56.3
2	79.5	96.9	91.6	78.6	79.1	75.3	89.0	87.2
3	140.4	144.0	148.0	155.7	98.7	116.9	117.5	95.7
4	185.9	177.3	188.9	201.6	112.1	144.8		139.6
5	241.4	231.2	215.1	246.4	132.1	180.3	165.3	153.4
6	299.5	272.2	253.5	288.9	146.4	191.4	208.7	198.0

### **3.2.4 Cálculo del coeficiente de absorción y $\mu$ moles de CO adsorbidas totales por gramo del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

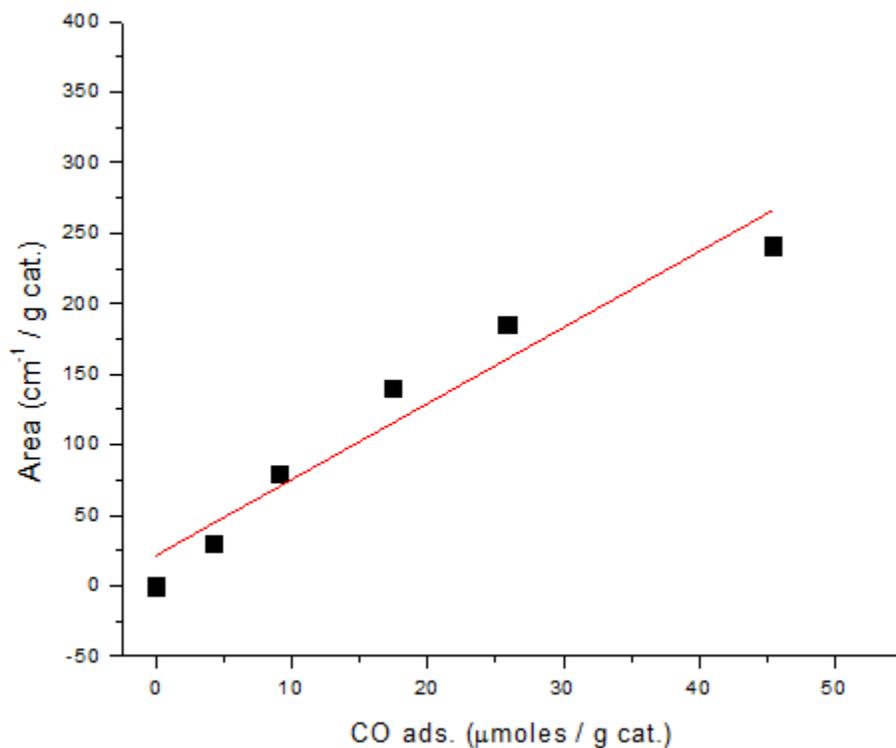
En este experimento se llevó a cabo dos veces el método de adsorción de CO por pulsos. A la primera vez que se desarrolló el método se le denomina la primera adsorción (1a ads.). Después de que se alcanzó el Torr al equilibrio al finalizar la primera adsorción, se interrumpió el enfriamiento en la zona de toma de espectros y se aplicó vacío en la celda. El vacío fue aumentando mientras subía la temperatura de la celda hasta que alcanzó la temperatura ambiente donde ya no se apreciaron grandes variaciones en la presión.

Se cambió de posición la celda para que el haz de infrarrojo incidiera en otra zona de la superficie de la pastilla después de un tiempo aproximado de dos horas desde que se interrumpió el enfriamiento. Se tomaron espectros de la pastilla desgasificada para comprobar que la superficie no tuviera moléculas de CO adsorbidas pero nunca se pudo limpiar completamente la superficie ya que se siguió observando una pequeña señal de CO adsorbido en los sitios promovidos.

Finalmente, cuando la banda era muy pequeña se inició de nuevo el método de adsorción de CO por pulsos al cual se le denomina como segunda adsorción (2a ads.) y al finalizar la segunda adsorción también se finaliza el experimento E09.

Para la primera adsorción del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se toma hasta el quinto pulso para hacer el cálculo del coeficiente de absorción y de las moles de CO adsorbidas totales por gramo. El motivo para tomar hasta el quinto pulso para efectuar los cálculos es que en ese punto del experimento la banda correspondiente a los sitios MoS del borde de molibdeno está bien desarrollada y la banda del borde de azufre es más notoria y se quiere calcular un coeficiente de absorción global que represente a ambas contribuciones. Por otro lado la contribución del soporte al espectro IR en el quinto pulso sigue siendo muy pequeña por lo que se puede despreciar la adsorción de CO en el soporte.

Para el cálculo del coeficiente de absorción se construye una gráfica que en el eje de las abscisas tiene los valores de las moles de CO adsorbidas por gramo y en el de las ordenadas, los valores de las áreas bajo la curva por gramo hasta el quinto pulso como se aprecia en la figura 3.17:



**Gráfica 3.17.** Regresión lineal del experimento E09 catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> primera adsorción.

La gráfica 3.17 sigue una tendencia lineal con un factor de correlación lineal  $R^2$  de 0.92 y es posible asignarle una ecuación que represente su comportamiento, además, la ecuación obtenida de la regresión lineal se puede relacionar con la ley de Lambert-Beer como se vio anteriormente.

La ecuación obtenida se presenta a continuación:

$$y = 5.3857x + 21.468 \dots (3.8)$$

Se calcula el coeficiente de absorción a partir de la ecuación 3.8 multiplicando la pendiente por el área de la pastilla que es de 1.96 cm<sup>2</sup> y se obtiene un  $\epsilon_{\text{MoS}} = 10.6$  **cm/μmoles de CO adsorbidas.**

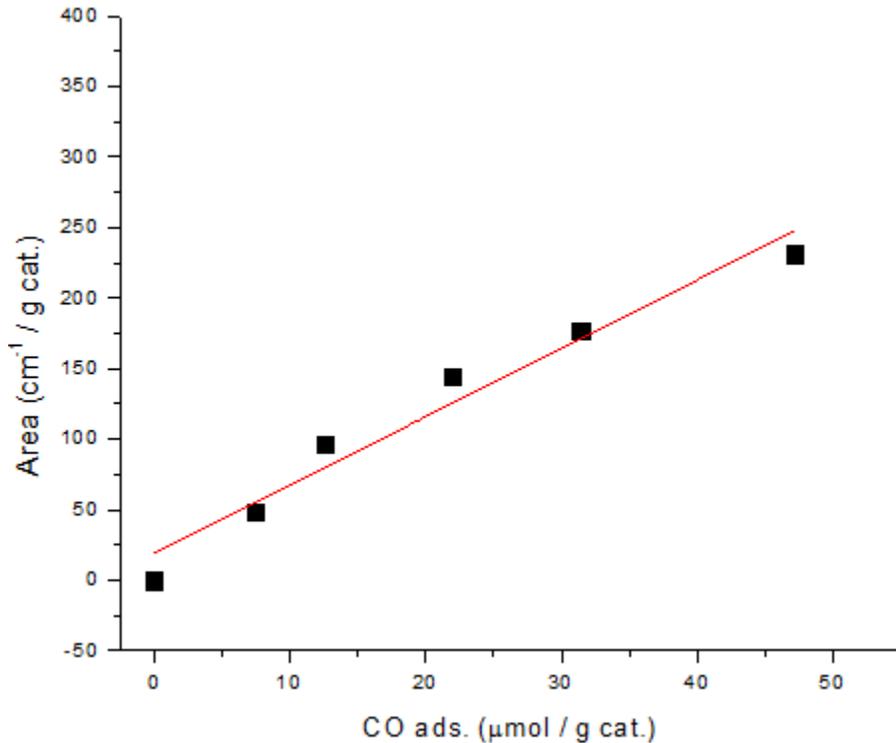
También, se calculan las μmoles de CO adsorbidas totales por gramo de catalizador. Para esto, se hace una deconvolución del espectro obtenido a 1 Torr al equilibrio para separar la contribución de las bandas asignadas a los sitios MoS de las demás señales. A las bandas de la fase MoS resultantes se les mide el área bajo la curva con la herramienta “Peak area tool” de OMNIC y se divide entre el peso de la pastilla. Para esta adsorción se determinó que el área bajo la curva por gramo tiene un valor de 795.08 cm<sup>-1</sup>/g. Este valor se sustituye en la ecuación 3.8 por la “y” y se despeja “x” de la siguiente manera:

$$x = \frac{795.08 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{g cat.}} - 21.468}{5.3857 \frac{\text{cm}^{-1}}{\mu\text{mol de CO ads.}}} = 143.6 \frac{\mu\text{mol de CO ads.}}{\text{g cat.}} \dots (3.9)$$

Por lo tanto, como se ve en la ecuación 3.9 **las μmoles de CO adsorbidas totales por gramo en la fase activa del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en su primera adsorción son 143.6.**

Para la segunda adsorción en el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se toma en cuenta que la superficie tenía adsorbidas una cantidad de moléculas de CO remanentes de la primera adsorción. El número de moles adsorbidas previo al inicio de la segunda adsorción se determinó y se consideró para realizar los cálculos correspondientes.

Para la gráfica de área contra moles adsorbidas de CO de la segunda adsorción en el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también se toman los 5 primeros pulsos del experimento debido a que presentó un comportamiento similar al de la primera adsorción.



**Gráfica 3.18** Regresión lineal del experimento E09 catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> segunda adsorción.

La ecuación de la recta para la segunda adsorción con un coeficiente de correlación lineal R<sup>2</sup> de 0.95 se presenta a continuación:

$$y = 4.8465x + 18.9408 \dots \text{(3.10)}$$

Por lo tanto, al multiplicar la pendiente de la ecuación 3.10 por el área de la pastilla, que es la misma que en la primera adsorción, se obtiene un coeficiente de absorción de  $\epsilon_{\text{MoS}} = \mathbf{9.5 \text{ cm}/\mu\text{mol de CO adsorbidas}}$ . Además, al sustituir el valor del área bajo la curva de la banda asignada a los sitios MoS a 1 Torr al equilibrio que es de 662.13 cm<sup>-1</sup>/g en la ecuación 3.10 se obtiene las **μmoles de CO adsorbidas totales por gramo en la fase activa del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la segunda adsorción es de 132.7.**

Comparando los resultados de la primera y la segunda adsorción se determina que el valor del coeficiente de absorción de la fase activa para catalizador

Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es **de  $\epsilon_{\text{MoS}} = 10 \pm 0.5 \text{ cm}/\mu\text{moles de CO adsorbidas}$ , y que las  $\mu\text{moles de CO adsorbidas totales por gramo de catalizador en promedio son 138.2}$ .**

Por otra parte, para la determinación de las  $\mu\text{moles de CO adsorbidas}$  en la fase MoS de los catalizadores promovidos se utiliza la ecuación promedio proveniente de las ecuaciones para la primera y la segunda adsorción que es representativa del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cual se muestra a continuación:

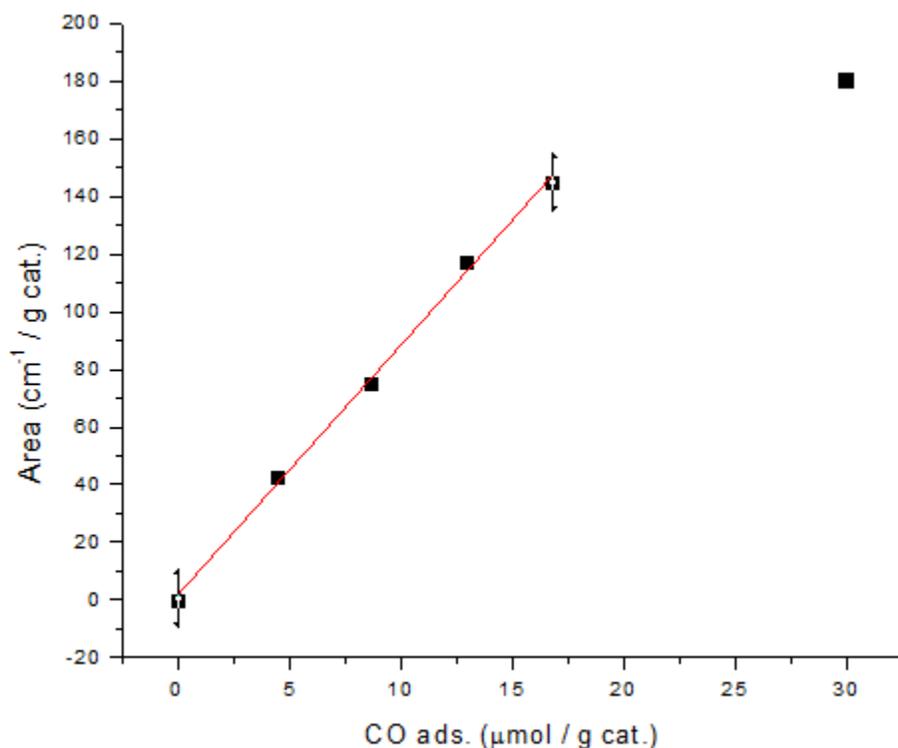
$$y = 5.1161x + 20.2045 \dots (3.11)$$

### **3.2.5 Cálculo del coeficiente de absorción y $\mu\text{moles de CO adsorbidas totales para el catalizador CoMo/Al}_2\text{O}_3$ relación 0.1.**

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.1 que corresponden a los experimentos E12 y E13.

Para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> experimento E13 se construye la gráfica de área bajo la curva de la banda asignada a los sitios CoMoS por gramo contra  $\mu\text{moles de CO adsorbido en sitios CoMoS por gramo}$ , sin embargo, se deben tomar en cuenta condiciones adicionales que no se presentan para el catalizador no promovido.

Como se demostró en la sección de la determinación del área bajo la curva de esta muestra, se deben aplicar deconvoluciones desde el primer pulso para separar las contribuciones de la fase MoS de las de la fase CoMoS. Esto implica que desde el primer pulso una cantidad de moléculas de CO se adsorben en la fase MoS por lo que es necesario calcular la cantidad de moléculas que se adsorbieron en estos sitios. Este valor se calcula utilizando la ecuación 3.11 pero en "y" se sustituye el valor del área bajo la curva por gramo de los sitios MoS en cada pulso. Una vez determinadas las moles de CO adsorbidas en la fase MoS se restan de las moles adsorbidas en el catalizador. Por lo tanto, se obtiene la gráfica 3.19 que es representativa de la fase CoMoS.



**Gráfica 3.19** Regresión lineal del experimento E13 Catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R01.

Distinto a lo que sucedía con los catalizadores no promovidos, las muestras de estos catalizadores no siguen una tendencia lineal hasta el quinto pulso. Este comportamiento puede ser resultado de que las contribuciones de la fase MoS cada vez son más importantes al ir incrementando los pulsos de CO

Como se aprecia en la gráfica 3.19, para este catalizador con relación 0.1 el comportamiento lineal de la adsorción en la fase CoMoS solo se sigue hasta el cuarto pulso.

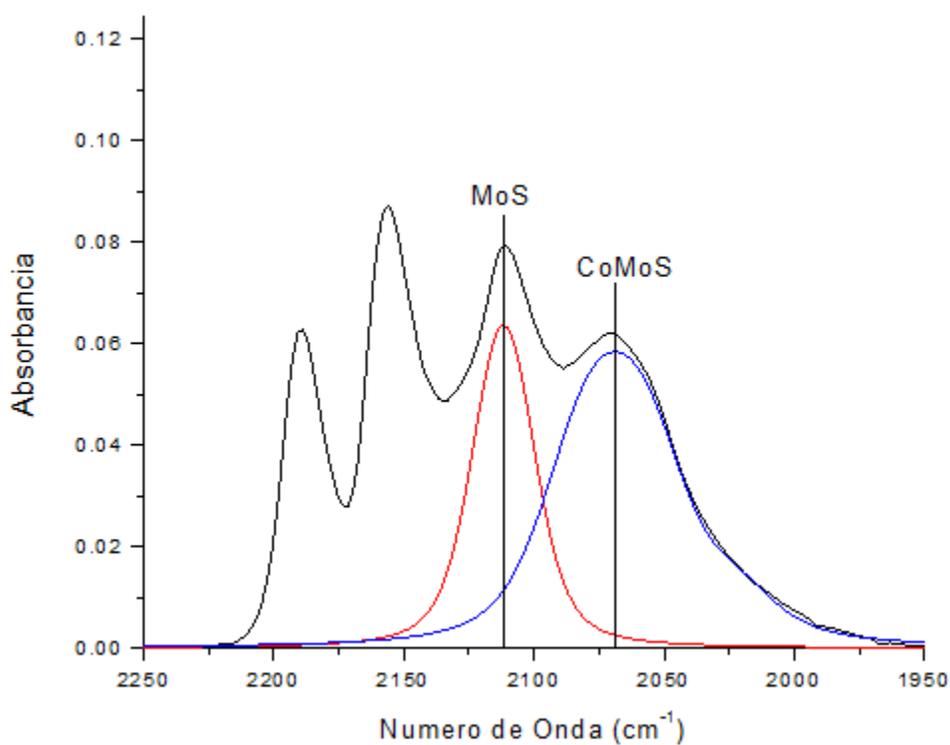
La ecuación obtenida para este experimento es la siguiente:

$$y = 8.915x + 0.724 \dots (3.12)$$

**El coeficiente de absorción para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.1 experimento E13** obtenido de multiplicar la pendiente de la ecuación 3.12 por el

área de la pastilla, con un valor de  $1.79 \text{ cm}^2$ , **es de  $\epsilon_{\text{CoMoS}} = 16 \text{ cm}/\mu\text{moles de CO}$**  adsorbidas.

El siguiente paso es determinar las  $\mu\text{moles de CO}$  adsorbidas totales por gramo de catalizador. Para esto se toma el espectro correspondiente al Torr al equilibrio y se aplica una deconvolución para separar las señales de la fase CoMoS y de la fase MoS del resto. La deconvolución se aprecia en la gráfica 3.20.



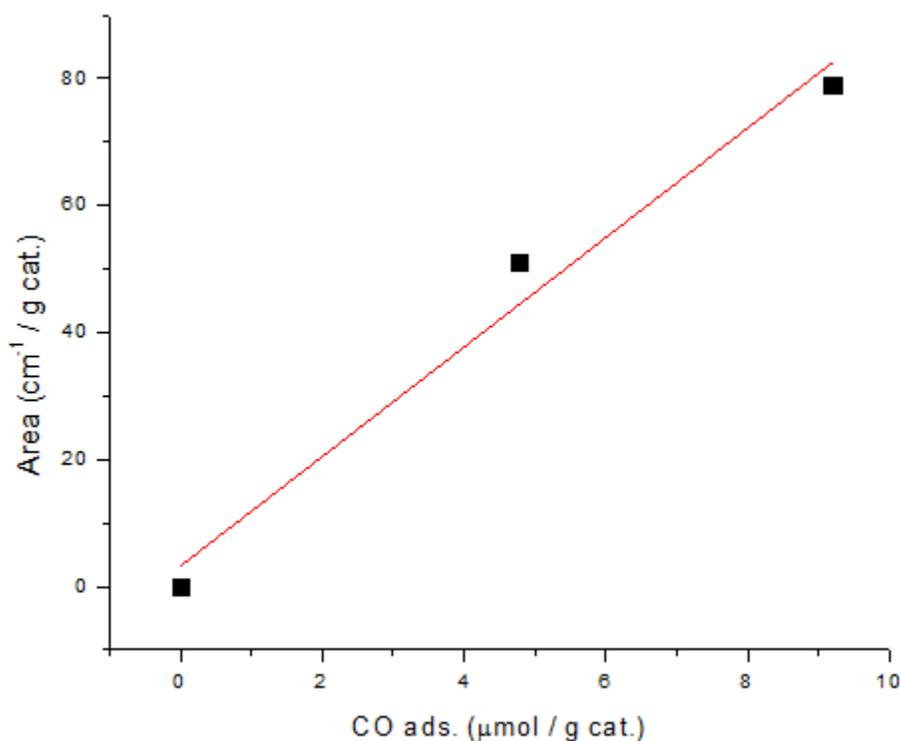
**Gráfica 3.20** Deconvolución del espectro de adsorción de CO del experimento E13 catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R01.

A continuación se mide el área bajo la curva correspondiente a la fase CoMoS con la herramienta “Peak area tool” y se divide por la masa del catalizador que es de 0.0134 g. El resultado para la fase CoMoS es un área bajo la curva por gramo de  $493.88 \text{ cm}^{-1}/\text{g}$ . Este resultado se sustituye por “y” en la ecuación 3.12 y se obtiene que las  **$\mu\text{moles de CO adsorbidas totales por gramo en la fase CoMoS para el experimento E13 son de 55.3.$**

Finalmente, para obtener las moles de CO adsorbidas totales por gramo en la fase activa del catalizador es necesario saber cuánto CO se adsorbió en la fase MoS. Por lo tanto, se mide el área bajo la curva de la banda MoS al torr al equilibrio y se obtiene un valor de  $308.43 \text{ cm}^{-1}/\text{g}$ . Al sustituir este valor por la “y” en la ecuación 3.11 representativa de la fase MoS se calcula que **las  $\mu\text{moles de CO adsorbidas totales por gramo en la fase MoS del catalizador CoMoS/Al}_2\text{O}_3$  experimento E13 son 53.3.** Por lo tanto las  **$\mu\text{moles de CO adsorbidas totales por gramo en la fase activa de este catalizador son 108.6.$**

Para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.1 en el experimento E12, también, se restan las moles de CO que se adsorbieron en la fase MoS de las totales para obtener una gráfica (de área por gramo contra moles de CO adsorbidas) representativa de la fase CoMoS.

Sin embargo, para este experimento solo fue posible conseguir un comportamiento lineal hasta el segundo pulso. Como se aprecia en la gráfica 3.21.



**Gráfica 3.21** Regresión lineal, experimento E12 del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R01.

La ecuación obtenida a partir de esta gráfica es la siguiente:

$$y = 8.635x + 3.167 \dots (3.13)$$

La ecuación 3.13 tiene una pendiente con valor similar a la de la ecuación 3.12. El coeficiente de absorción para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.1 experimento E12 se calcula multiplicando la pendiente de la ecuación 3.13 por el área de la pastilla (1.8 cm<sup>2</sup>) y tiene un valor de  $\epsilon_{\text{CoMoS}} = 15.5 \text{ cm}/\mu\text{moles de CO adsorbidas}$ .

También para este experimento se hace la deconvolución del espectro al Torr al equilibrio y se separan las contribuciones de los sitios CoMoS y los sitios MoS. El área bajo la curva obtenida para la banda CoMoS en este caso es de 386.29 cm<sup>-1</sup>/g y al sustituir este valor por “y” en la ecuación 3.13 se obtiene que las  $\mu\text{moles de CO adsorbidas totales por gramo en la fase CoMoS del catalizador CoMo/Al}_2\text{O}_3$  relación 0.1 experimento E12 son 44.4.

Para la banda asociada a los sitios MoS, el área bajo la curva es de 210.16 cm<sup>-1</sup>/g y al sustituir este valor en la ecuación en la ecuación 3.11 se obtiene que las  $\mu\text{moles de CO adsorbidas totales por gramo del catalizado CoMo/Al}_2\text{O}_3$  relación 0.1 experimento E12 en la fase MoS son 35. Y que las  $\mu\text{moles de CO adsorbidas totales por gramo en la fase activa son 79.4}$ .

Finalmente, si se comparan los resultados obtenidos en ambos experimentos se pueden determinar el coeficiente de absorción y las moles de CO adsorbidas por gramo para este catalizador. Esta información se resume en la tabla 3.14.

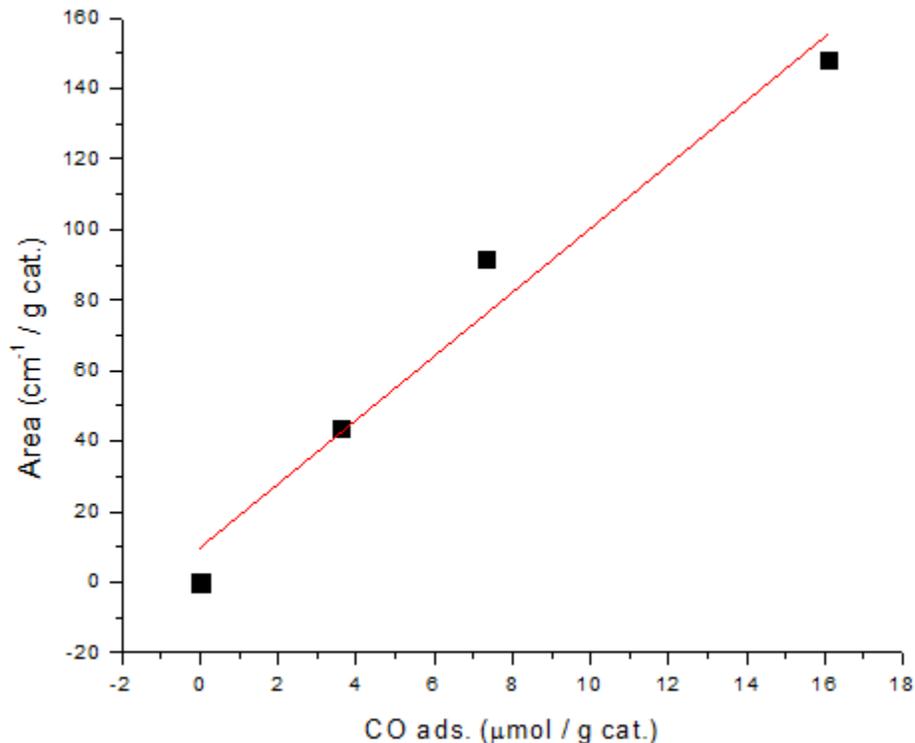
**Tabla 3.14** Resultados del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.1.

Muestra	Coefficiente de Absorción cm / $\mu\text{mol}$ de CO ads.	Ads. en sitios MoS $\mu\text{moles}$ de CO ads. /g cat.	Ads. en sitios CoMoS $\mu\text{mol}$ de CO ads. /g cat.	Ads. en fase activa $\mu\text{mol}$ de CO ads. /g cat.
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R01	$15.8 \pm 0.2$	44.2	49.8	94

### 3.2.6. Cálculo del coeficiente de absorción y $\mu\text{moles}$ de CO adsorbidas totales para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.3.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.3 correspondientes a los experimentos E10 y E11.

La gráfica 3.22 obtenida para este catalizador en el experimento E10 es representativa de la fase CoMoS ya que las contribuciones debidas a la fase MoS ya fueron restadas tanto en el área bajo la curva como en la adsorción de CO en el catalizador para los primeros pulsos. Se puede apreciar, también, que para este experimento fue posible seguir una linealidad hasta el tercer pulso debido a la contribución creciente de la fase MoS al ir aumentando los pulsos de CO.



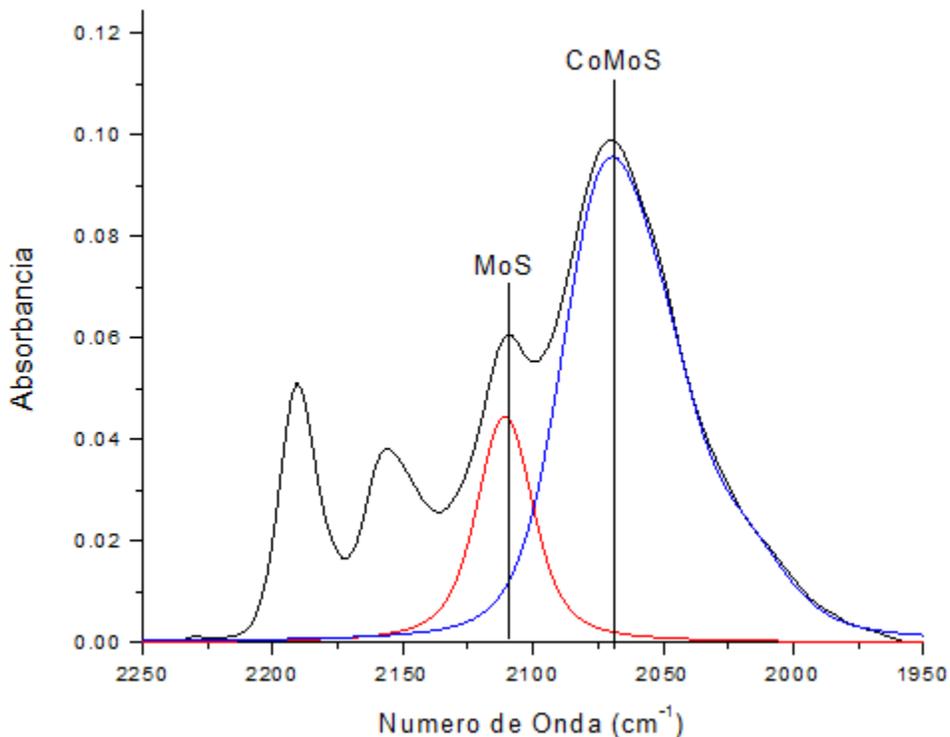
**Gráfica 3.22** Regresión lineal, experimento E10 Catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R03.

La ecuación obtenida para este catalizador en el experimento E10 se presenta a continuación:

$$y = 9.049x + 9.819 \dots (3.14)$$

El coeficiente de absorción para este experimento al multiplicar la pendiente de la ecuación 3.14 por el área de la pastilla (2.06 cm<sup>2</sup>) es de  $\epsilon_{\text{CoMoS}} = \mathbf{18.6 \text{ cm}/\mu\text{moles de CO adsorbidas.}}$

Al igual que en los dos casos anteriores, se hace la deconvolución del espectro obtenido a 1 Torr al equilibrio para separar las contribuciones de las fase MoS y CoMoS del resto. La deconvolución se presenta a continuación en la gráfica 3.23.

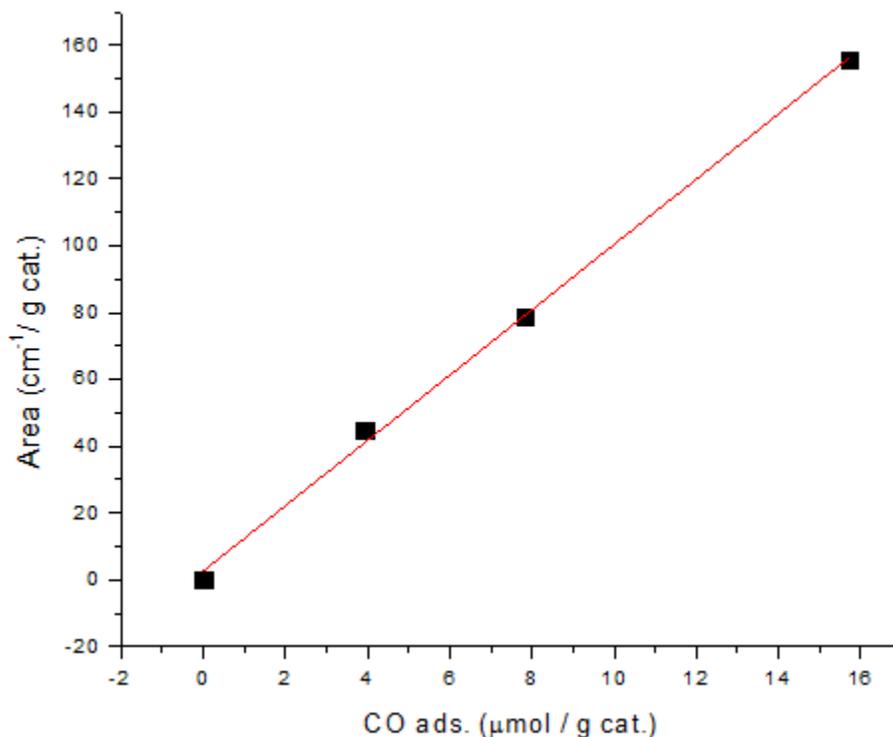


**Gráfica 3.23.** Deconvolución del espectro del experimento E10 catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R03.

El área bajo la curva de la banda asignada a los sitios CoMoS para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.3 en este experimento es de 557.10 cm<sup>-1</sup>/g. Sustituyendo este valor en la ecuación 3.14 se obtiene que **las μmoles de CO adsorbidas totales por gramo para esta muestra son 60.5.** Por otra parte, el área bajo la curva de la banda asignada a los sitios MoS de este mismo catalizador es de 154.28, y sustituyendo este valor en la ecuación 3.11 representativa de la fase MoS se obtiene que **las μmoles de CO adsorbidas totales por gramo son 24.7.**

Por lo tanto, **las μmoles de CO adsorbidas totales en la fase activa por gramo del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.3 son 85.2.**

Por otra parte, la gráfica 3.24 obtenida para el mismo catalizador pero en el experimento E11 también sigue una linealidad hasta el tercer pulso. Esta gráfica, al igual que la 3.22, es representativa solamente de la fase CoMoS.



**Gráfica 3.24** Regresión lineal experimento E11 catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R03.

La ecuación obtenida en este experimento es la siguiente:

$$y = 9.773x + 2.675 \dots (3.15)$$

El coeficiente de absorción del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.3 experimento E11 obtenido de multiplicar la pendiente de la ecuación 3.15 por el área de la pastilla (1.9 cm<sup>2</sup>) es de  $\epsilon_{\text{CoMoS}} = 18.6 \text{ cm}/\mu\text{moles de CO adsorbidas}$ .

Repitiendo el procedimiento para el cálculo de las μmoles de CO adsorbidas tanto en la fase CoMoS como en la fase MoS, se obtienen los siguientes resultados:

**Las μmoles de CO adsorbidas totales por gramo del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.3 en la fase CoMoS son 67.** Además, **las μmoles de CO adsorbidas totales por gramo pero de la fase MoS son 29.** Finalmente, **las μmoles de CO adsorbidas en la fase activa del catalizador son 96.**

Los resultados obtenidos para este experimento se resumen a continuación en la tabla siguiente:

**Tabla 3.15** Resultados del catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  relación 0.3.

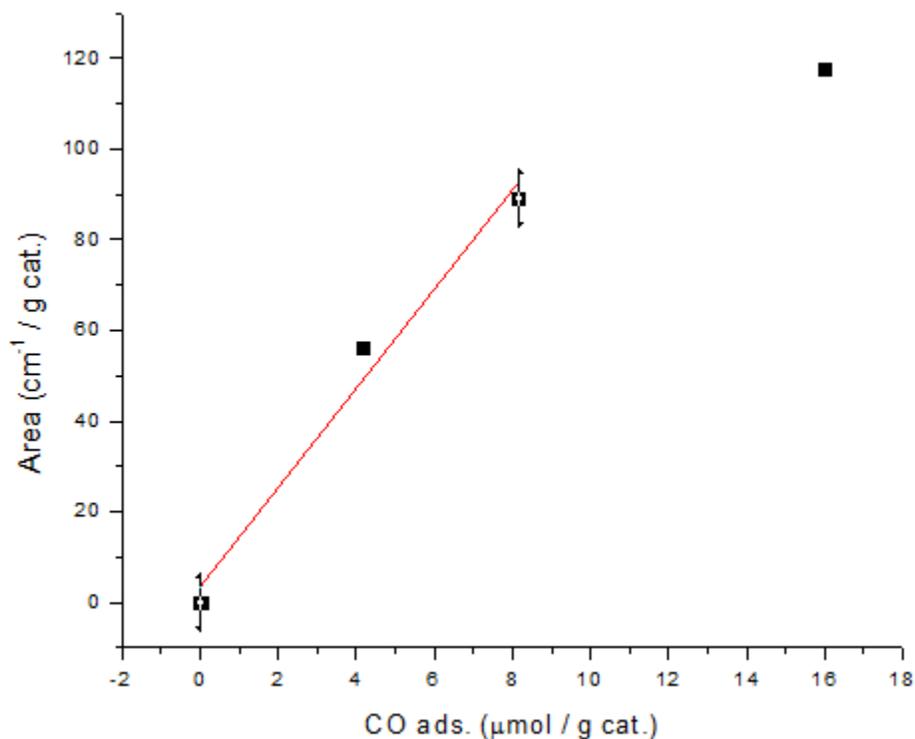
Muestra	Coefficiente de Absorción cm / $\mu\text{mol}$ de CO ads.	Ads. en sitios MoS $\mu\text{mol}$ de CO ads. /g cat.	Ads. en sitios CoMoS $\mu\text{mol}$ de CO ads. /g cat.	Ads. en fase activa $\mu\text{mol}$ de CO ads. /g cat.
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R03	18.6	26.8	63.8	90.6

### 3.2.7 Cálculo del coeficiente de absorción y $\mu\text{moles}$ de CO adsorbidas totales para el catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ relación 0.4.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  relación 0.4 que es la última muestra con la que se trabaja en esta investigación.

Para realizar la gráfica 3.25 de área contra moles de CO adsorbidas representativa de la fase CoMoS para el catalizador con relación 0.4 en el experimento E14, no fue necesario aplicar una deconvolución ni calcular las moles de CO que se adsorben en la fase MoS ya que como vimos anteriormente según los espectros de infrarrojo no hay ninguna adsorción de CO en estos sitios durante los primeros 6 pulsos.

Aun así, en la gráfica 3.25 se sigue una linealidad solamente durante los dos primeros pulsos.



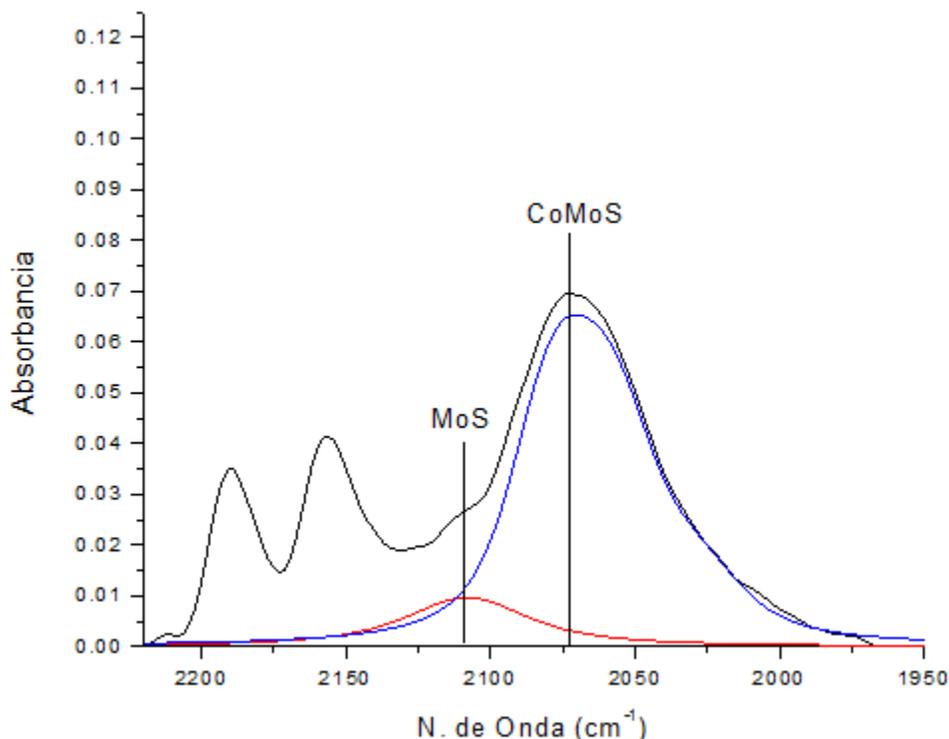
**Gráfica 3.25** Regresión lineal, experimento E14 catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R04.

La ecuación que se obtiene para este catalizador se muestra a continuación:

$$y = 10.937x + 3.482 \dots (3.16)$$

Por lo tanto el coeficiente de absorción obtenido de la multiplicación de la pendiente de la ecuación 3.16 por el área de la pastilla (2.01 cm<sup>2</sup>) es de  $\epsilon_{\text{CoMoS}} = 22 \text{ cm}/\mu\text{moles de CO adsorbidas}$ .

Análogamente a los catalizadores anteriores, para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.4, también, es necesario hacer la deconvolución del Torr al equilibrio. Esta se muestra a continuación en la gráfica 3.26



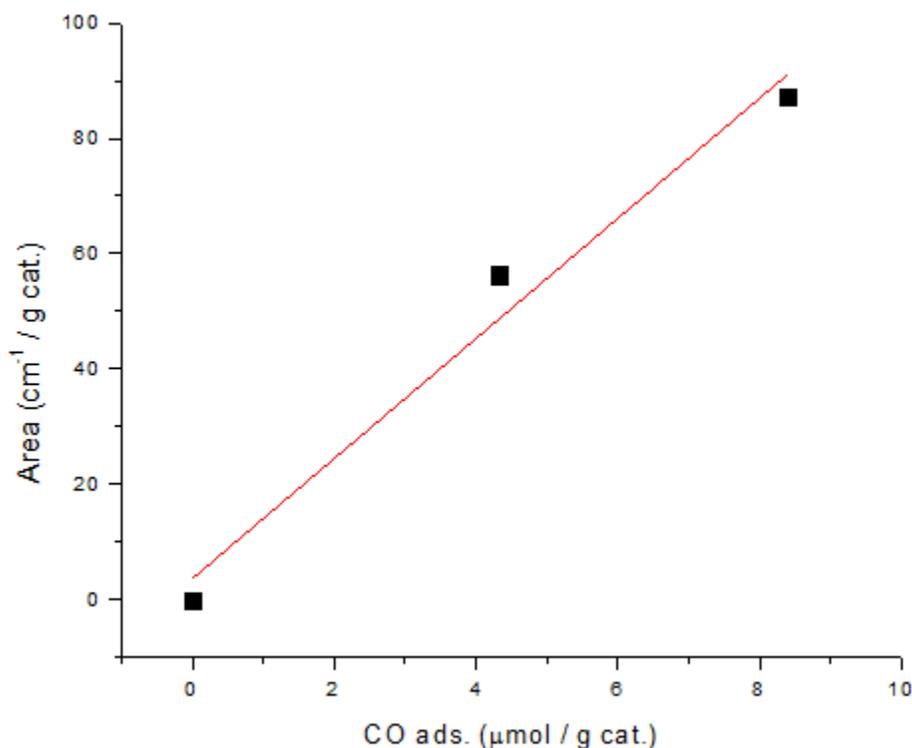
**Gráfica 3.26** Deconvolución del espectro del experimentos E14 catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Las áreas bajo la curva de las bandas correspondientes a los sitios CoMoS y a los sitios MoS son 451.88 cm<sup>-1</sup>/g y 45.36 cm<sup>-1</sup>/g respectivamente.

Sustituyendo el valor del área bajo la curva de los sitios CoMoS en la ecuación 3.16 se obtiene que las **µmoles de CO adsorbidas totales por gramo del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.4 en el experimento E14 son 41.**

Mientras que el área bajo la curva asignada a los sitios MoS se sustituye en la ecuación 3.11 y se obtiene que el valor de las **µmoles de CO adsorbidas totales en estos sitios por gramo en el mismo catalizador es 4.4.** Finalmente, las **µmoles de CO adsorbidas totales en la fase activa por gramo son 45.4.**

Continuando con el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.4 pero ahora para el experimento E15, se obtiene la gráfica representativa de la fase CoMoS que se presenta a continuación.



**Gráfica 3.27** Regresión lineal, experimento E15 catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R04.

La ecuación obtenida para el experimento E15 se presenta a continuación

$$y = 10.413x + 3.672 \dots (3.17)$$

Por lo tanto, se determinó que el coeficiente de absorción del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.4 tiene un valor para el experimento E15 de  $\epsilon_{\text{CoMoS}} = 19.4$  cm/μmol de CO.

Después de la deconvolución correspondiente al espectro del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.4 para el experimento E15 se determina que las áreas bajo la curva correspondientes a la fase CoMoS y a la fase MoS son de 430.23 cm<sup>-1</sup>/g y 54.16 cm<sup>-1</sup>/g respectivamente.

Sustituyendo el valor del área bajo la curva de la banda de sitios CoMoS en la ecuación 3.17 se encontró que las μmoles de CO adsorbidas en la fase CoMoS totales por gramo para este catalizador en el experimento E15 son 41.

Finalmente, **se encontró que las  $\mu$ moles de CO adsorbidas totales por gramo en la fase MoS son 6.1 para este experimento** y que **las  $\mu$ moles de CO adsorbidas totales por gramo en la fase activa son 47.1**

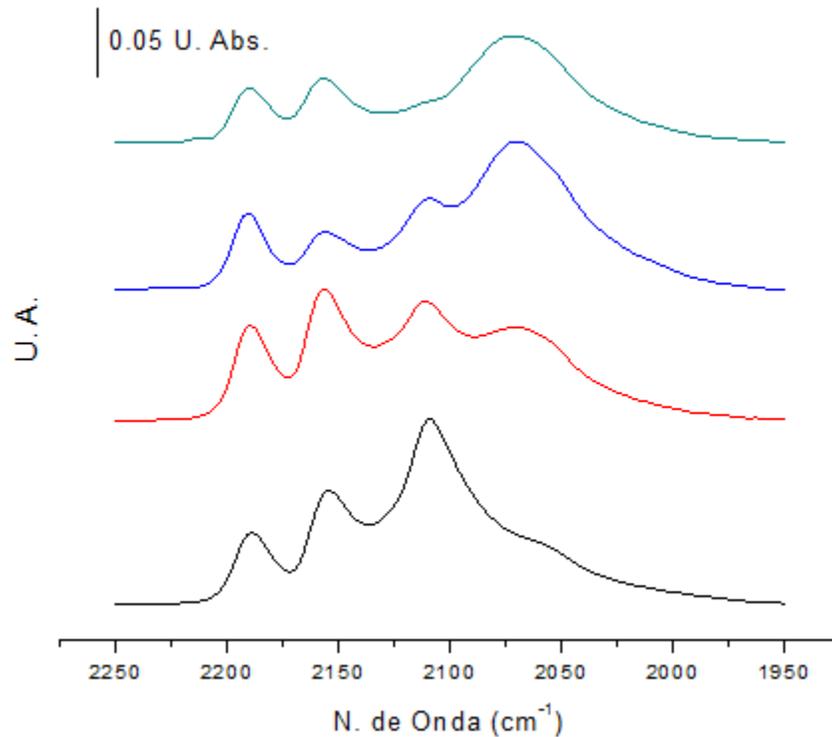
Los resultados obtenidos representativos del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.4 se presentan en la tabla 3.16.

**Tabla 3.16** Resultados del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.4.

Muestra	Coefficiente de Absorción cm / $\mu$ mol de CO ads.	Ads. en sitios MoS $\mu$ mol de CO ads. /g cat.	Ads. en sitios CoMoS $\mu$ mol de CO ads. /g cat.	Ads. en fase activa $\mu$ mol de CO ads. /g cat.
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R04	20.7 $\pm$ 1.3	5.3	41	46.3

### 3.2.8 Análisis de los resultados del procedimiento de adsorción de CO por pulsos

A continuación, se presentan los espectros de infrarrojo tomados cuando la pastilla está en contacto con 1 Torr de CO en la gráfica 3.28 para fines del análisis.



**Gráfica 3.28** Espectro IR de CO adsorbido en catalizadores sulfurados a 100 K y a 1 Torr. **(A)** Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **(B)** CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R01, **(C)** CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R03 y **(D)** CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R04

En los espectros de la figura 3.28 se puede apreciar para el caso de los catalizadores promovidos que la banda asociada a los sitios Al<sup>3+</sup> decrecen mientras mayor sea el contenido de cobalto en la fase activa. Esto indica que hay una mayor cobertura del soporte por la fase activa cuando la carga de cobalto es mayor.

También, puede observarse que la intensidad de la banda asociada a los sitios MoS decrece y la intensidad de la banda asociada a los sitios CoMoS crece mientras se va aumentando la carga de cobalto en la fase activa.

Para complementar el análisis, se resumen los resultados obtenidos de todas las muestras mediante este procedimiento en la tabla 3.17.

**Tabla 3.17** Resultados de los experimentos de adsorción de CO por pulsos.

Muestra	Coefficiente de Absorción cm / $\mu\text{mol}$ de CO ads.	Ads. en sitios MoS $\mu\text{moles}$ de CO ads. /g	Ads. en sitios CoMoS $\mu\text{moles}$ de CO ads. /g	Ads. en fase activa $\mu\text{moles}$ de CO ads. /g	% MoS
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 $\pm$ 0.5	138.2		138.2	100
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R01	15.8 $\pm$ 0.2	44.2	49.8	94	47
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R03	18.6	26.8	63.8	90.6	29.6
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R04	20.7 $\pm$ 1.3	5.3	41	46.3	11.4

Se considera que el coeficiente de absorción de la fase MoS es el mismo tanto en el catalizador promovido como en el catalizador no promovido. Con los resultados reportados en la tabla 3.17 se puede apreciar que el decremento en la intensidad de la banda asociada a los sitios MoS de la figura 3.28 se debe a la disminución en la cantidad de los mismos.

Como se reporta en la tabla 3.17, el valor del coeficiente de absorción de los sitios MoS es menor que el coeficiente de absorción obtenido para los sitios CoMoS. Sin embargo, que el valor del coeficiente de absorción de los sitios CoMoS sea mayor está relacionado con la mayor densidad electrónica que los sitios promovidos pueden ceder al CO con respecto a los no promovidos. Es decir, el enlace carbono-oxígeno del CO se debilita al recibir mayor densidad electrónica proveniente de los sitios CoMoS hacia los orbitales  $\pi^*$  del CO y el valor del coeficiente de absorción aumenta. Por esto mismo, la banda de los sitios CoMoS se desplaza a un menor número de onda que la banda de los sitios MoS [12].

Por otra parte, Castillo Villalón y col. en [12] reportan un coeficiente de absorción de la fase CoMoS para un catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.3 de  $\epsilon_{\text{CoMoS}} = 17.1 \pm 3.6$  cm /  $\mu\text{moles}$  de CO ads. Este resultado concuerda con el obtenido en esta investigación de  $\epsilon_{\text{CoMoS}} = 18.6$  cm /  $\mu\text{moles}$  de CO ads para un catalizador con la

misma relación cobalto-molibdeno por lo que los cálculos de los coeficientes de absorción se consideran correctos.

Los resultados obtenidos muestran que el coeficiente de absorción de la fase CoMoS va aumentando cuando la proporción de sitios CoMoS es mayor respecto a la cantidad de los sitios MoS. Sin embargo, este comportamiento parece que no tiene que ver con un incremento en la densidad electrónica en los sitios promovidos ya que no hay un cambio en la localización de la banda asociada a los sitios CoMoS que justifique el aumento del coeficiente de absorción para los catalizadores promovidos.

Para profundizar más en el análisis de las similitudes y diferencias entre los diferentes sitios CoMoS, Castillo Villalón en la referencia [12] calcula la constante de adsorción  $K'$  que es indicativa de la fuerza de adsorción entre la molécula de CO y los sitios de activos. Lo que concluye con el cálculo de esta constante es que catalizadores con diferente grado de promoción tienen una fuerza de adsorción similar. Lo anterior indica que los sitios de adsorción entre catalizadores con diferente grado de promoción son parecidos y sigue sin cambiar el coeficiente de adsorción a mayor grado de promoción.

Por otro lado, Travert y col. en la referencia [26] propone diferentes estructuras locales para los sitios activos en los catalizadores promovidos con cobalto dependiendo si el borde del cristal de sulfuro de molibdeno alcanzó o no la promoción completa. Por tanto, para un cristal MoS completamente promovido, donde los átomos de molibdeno en los bordes han sido reemplazados por átomos de cobalto en su totalidad, se encontró que los átomos de cobalto expuestos están tetra-coordinados con estructura tetraédrica en el borde de azufre y estructura cuadrada plana en el borde de molibdeno. Para un cristal no promovido completamente, se encontró que en la orilla de azufre el molibdeno y el cobalto están tetra-coordinados con estructura tetraédrica; mientras que en la orilla de molibdeno, el molibdeno puede estar tetra y pentacoordinado y el cobalto está tetra-coordinado con estructura pseudo-tetraédrica.

Lo anterior resulta importante ya que Castillo Villalón y col. [12] reportan que a mayor grado de promoción se encuentran más regiones con sitios CoMoS en el borde de molibdeno que es donde una estructura de tipo cuadrada plana puede obtenerse. También, se propone que el aumento en el coeficiente de absorción debido al aumento en el grado de promoción es causado por un incremento en la proporción de los átomos de cobalto con estructura local cuadrada plana.

Por lo tanto, el incremento en el coeficiente de absorción del CO adsorbido en los sitios CoMoS con estructura cuadrada plana puede explicarse por una mayor proyección del dipolo dinámico a lo largo de la normal en una superficie constituida por átomos de cobalto y azufre localizados en el mismo plano. En contraste, en la geometría tetraédrica o pseudo-tetraédrica la adsorción de CO es perpendicular y está restringida por los átomos de azufre que rodean al sitio activo [12].

Por otra parte, Dujardin y col en la referencia [27] reportan la siguiente tabla.

**Tabla 3.18** Cuantificación de sitios de adsorción mediante IR de CO adsorbido. *Tabla obtenida de la referencia [27].*

Catalizador	Cantidad de sitios detectados despues de sulfuración (mmol/g)		
	No promovidos	Promovidos con Co	Totales
Mo <sub>9</sub> /Al	0.126		0.126
Co <sub>1</sub> Mo <sub>9</sub> /Al	0.1	0.018	0.118
Co <sub>3</sub> Mo <sub>9</sub> /Al	0.077	0.033	0.11
Co <sub>5</sub> Mo <sub>9</sub> /Al	0.074	0.039	0.113

Como se aprecia en la tabla 3.18, Dujardin reporta que la cantidad de sitios promovidos aumenta conforme aumenta la carga de cobalto en la fase activa, sin embargo, cuando se pone más de 3 % en peso de cobalto la cantidad de estos sitios se mantiene constante.

Para el caso de la presente investigación, la máxima cantidad de sitios promovidos la presenta el catalizador con 2.18 % en peso que corresponde a una relación Co /

(Co + Mo) de 0.3 y al agregar más cobalto la cantidad de sitios decrece como se ve en la tabla 3.17.

La principal diferencia entre el cálculo de los sitios activos realizado por Dujardin y col (27) y el realizado en esta investigación es que el primero considera que el coeficiente de absorción de los sitios CoMoS es constante y tiene un valor de  $\epsilon_{\text{CoMoS}} = 43 \pm 12 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ . Mientras tanto, aquí se comprobó que el coeficiente de absorción aumenta cuando aumenta la cantidad de cobalto en la fase activa.

Finalmente, tanto Dujardin y col en [27] como Toledo y col en [24] reportan que la máxima actividad de los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la HDS se presenta cuando estos tienen una relación Co / (Co + Mo) igual a 0.3 para las moléculas de tiofeno y dibenzotiofeno.

Estos resultados se pueden relacionar con los obtenidos para esta investigación reportados en la tabla 3.17 ya que, si bien, el coeficiente de absorción para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.4 es el mayor para toda la serie de catalizadores reportados, lo que implica una mayor proporción de sitios activos con geometría cuadrada plana, también es el catalizador con menor número de sitios disponibles para la adsorción tanto en la fase MoS como en la fase CoMoS. Esto sugiere que si bien los sitios activos están favorecidos para la HDS de moléculas más impedidas estéricamente la disminución de los sitios activos totales provoca una disminución en la actividad catalítica. Mientras que para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación 0.3 se encuentran la mayor cantidad de sitios promovidos para toda la serie de catalizadores y esto concuerda con la mayor actividad catalítica reportada en otras investigaciones.

# CAPÍTULO IV

## 4. Conclusiones

- Un coeficiente de absorción determinado mediante el procedimiento de adsorción de CO al equilibrio está sujeto a grandes variaciones por lo que para obtener un valor confiable son necesarias muchas repeticiones del experimento.
- El coeficiente de absorción determinado por el procedimiento de adsorción de CO por pulsos es más preciso ya que se obtiene un mismo valor en varios experimentos
- El aumento en el coeficiente de absorción cuando el nivel de promoción aumenta se debe al incremento en la proporción de átomos de cobalto con estructura cuadrada plana en la fase CoMoS.
- La cuantificación adecuada de los sitios de adsorción de la fase CoMoS debe tomar en consideración las variaciones del coeficiente de absorción cuando el nivel de promoción cambia.
- El catalizador CoMoS relación 0.3 presenta el número máximo de sitios promovidos. Esto concuerda con la máxima actividad catalítica reportada en investigaciones anteriores

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Diagnóstico de la industria de petrolíferos en México. Secretaría de Energía: Dirección General de Petrolíferos. 2016. Disponible en: [http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/92090/DGP\\_Diagn\\_stico\\_petrol\\_feros\\_Mayo\\_2016\\_FINAL.pdf](http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/92090/DGP_Diagn_stico_petrol_feros_Mayo_2016_FINAL.pdf). 10/01/2017
- [2] Manual para el curso de elaboración y usos de inventarios de emisiones. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. 2005. Disponible en: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/457/contaminantes.pdf>. 13/01/2017
- [3] NOM-EM-005-CRE-2015. Disponible en: <http://www.gob.mx/cre/prensa/emite-la-cre-norma-de-emergencia-nom-em-005-cre-2015-especificaciones-de-calidad-de-los-petroliferos>. 08 de Mayo del 2017
- [4] B.S. Clausen, H. Topsøe , F. E. Massoth, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Catalysis- Science and Technology, vol. 11, Springer, Berlin, 1996. P.P. 1
- [5] Delgado, J (2016). Estudio de la promoción de catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante la variación en la relación de promotor y su efecto en la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT. (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México. México.
- [6] E. S. Kadantsev y P. Hawrylak. Electronic structure of a single  $\text{MoS}_2$  monolayer (2012). Solid State Communications, 152, 909-913.
- [7] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe , E. Laegsgaard y F. Besenbacher. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted  $\text{MoS}_2$ -based hydrotreating catalysts (2007). Journal of Catalysis, 249, 220-233.

- [8] H. Topsøe , R. G. Egeberg y K. G. Knudsen. Future challenges of Hydrotreating Catalyst Technology. Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2004, 49 (2), 568.
- [9] M. J. Ledoux, O. Michaux, G. Agostini y P. Panissod. CoMo Sulfide Catalysts Studies by Metal Solid NMR: The Question of the Existence of the Chemical Synergy (1985). *Journal of Catalysis*, 96, 189-201.
- [10] J. T. Miller, C. L. Marshall y A. J. Kropf. (Co)MoS<sub>2</sub>/Alumina Hydrotreating Catalysts: An EXAFS Study of the Chemisorption and Partial Oxidation with O<sub>2</sub> (2001). *Journal of Catalysis*, 202, 89-99.
- [11] S. M. A. M. Bouwens, F. B. M. van Zon, M. P. van Dijk, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen y D. C. Koningsberger. On The Structural Differences Between Alumina-Supported CoMoS Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported CoMoS Type II Phases Studied by XAFS, MES and XPS (1994). *Journal of Catalysis*, 146, 375-393.
- [12] P. Castillo, J. Ramírez y R. Castañeda. Relationship between the hydrodesulfurization of thiophene, dibenzothiophene, and 4, 6-dimethyl dibenzothiophene and the local structure of Co in Co-Mo-S sites: Infrared Study of Adsorbed CO (2012). *Journal of Catalysis*, 294, 54-62.
- [13] Smith, B., (2011), *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Boca Raton, Estados Unidos de América, 2<sup>da</sup> edición, Taylor and Francis Group; CRC Press.
- [14] Belskaya, O., Danilova, I., Kazakov, M., Mironenko, R., Lavrenov, A. y Likhobov, V. FTIR spectroscopy of adsorbed probe molecules for analyzing the surface properties of supported Pt (Pd) catalysts, *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, Prof. Theophanides Theophile (Ed.), ISBN: 978-953-51-0537-4, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science->

engineering-and-technology/ftir-spectroscopy-of-adsorbed-probe-molecules-for-analyzing-the-surface-properties-of-supported-pt-p\_25/03/2017

[15] N. Y. Topsøe , A. Tuxen, B. Hinnemann, J. V. Lauritsen, K. G. Knudsen, F. Besenbacher, H. Topsøe . Spectroscopy, microscopy and theoretical study of NO adsorption on MoS<sub>2</sub>, and Co-Mo-S hydrotreating catalysts. (2011). Journal of Catalysis, 279, 337-351.

[16] M. S. Rana, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ancheyta, L. Cedeño y S. K. Maity. Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent (2007). Journal of Catalysis, 246, 100-108.

[17] W. D. Farrow. Basic vacuum principles and measurement (2009). Specialty Gas Report, 38-41. Estados Unidos de América.

[18] Mks Technology for productivity, (2005). 979B Atmosphere to Vacuum Transducer, Operation and Maintenance Manual. Disponible en: [www.mksinst.com/hpshome.html](http://www.mksinst.com/hpshome.html)\_01/04/2017

[19] Kurt J. Lesker Company, (2012). 972B Wide Range Vacuum Pressure Transducer RS232 / RS485 / Display, Operation and Installation Manual. Disponible en: [www.lesker.com](http://www.lesker.com)\_01/04/17

[20] L. Talavera y M. Farías, (1995). El vacío y sus aplicaciones. Distrito Federal, México, 1<sup>a</sup> edición, Fondo de Cultura Económica. Disponible en: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/131/htm/elvacio.htm>\_05/04/2017

[21] H. Topsøe , B. Hinnemann, J. K. Norskov, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, P. L. Hansen, G. Hytoft, R. G. Egebeg, K. G. Knudsen. The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts (2005). Catalysis Today, 107-108, 12-22.

- [22] A. Villarreal, J. Ramírez, L. Cedeño, P. Castillo, A. Gutiérrez. Importance of the sulfidation step in the preparation of highly active NiMo/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts (2015). *Catalysis Today*, 250, 60-65.
- [23] F. Maugé, J. C. Lavalley. FT-IR study of CO adsorption on sulfide Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unpromoted or promoted by metal carbonyls: Titration of sites (1992). *Journal of Catalysis*, 137, 69-76.
- [24] A. Toledo (2015). Estudio del efecto promotor de cantidades crecientes de Co en el catalizador de hidrodesulfuración CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México. México.
- [25] A. Romero, A. Gutiérrez, J. Ramírez. Analysis of the promotion of CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalysts prepared from a reduced H-P-Mo heteropolyacid Co salt (2011). *Journal of Catalysis*, 280, 230-238.
- [26] A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen. CO adsorption on CoMo and NiMo sulfide catalysts: a combined IR and DFT study (2006). *J. Phys. Chem. B*, 110, 1261.
- [27] C. Dujardin, M. A. Lélías, J. van Gestel, A. Travert, J. C. Duchet, F. Maugé. Towards the characterization of active phase of (Co) Mo sulfide catalysts under reaction conditions – Parallel between IR spectroscopy, HDS and HDN tests (2007). *Applied Catalysis*, 322, 46-57.
- [28] F. Dumeignil, J. F. Paul, E. Veilly, E. W. Qian, A. Ishihara, et al... Description of coordinatively unsaturated sites regeneration over MoS<sub>2</sub>-based HDS catalysts using 35S experiments combined with computer simulations. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier, 2005, 289(1), pp. 55-58.
- [29] D. Romualdo (2016). Análisis de la promoción en catalizadores de HDS, NiMo soportados en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados con agente quelante. (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México. México.

# ANEXO I

## 1. El vacío

Para realizar los experimentos de adsorción de moléculas sonda, es necesario mantener en alto vacío la celda donde se llevan a cabo. Lo anterior con el objetivo de evitar que el catalizador interaccione con el oxígeno atmosférico. Si esto llega a suceder, el catalizador es desactivado debido a que el oxígeno bloquea los sitios activos.

Como reportan Talavera y Farías en la referencia [20], según la Sociedad Americana de Vacío (1958) “el vacío se refiere a un cierto espacio lleno con gases a una presión total menor que la presión atmosférica”. Dependiendo de las presiones alcanzadas el vacío se clasifica en:

- 1) Bajo y mediano vacío: Es aquel que comienza desde un poco menos de 760 Torr hasta  $10^{-2}$  Torr. Aquí, la composición de los gases residuales, partiendo de aire a una atmósfera, es variable [20].
- 2) Alto vacío: Las presiones oscilan en el rango de  $10^{-3}$  Torr y hasta  $10^{-7}$  Torr. El componente principal de los gases residuales, partiendo del aire a una atmósfera, es agua [20].
- 3) Ultra alto vacío: El rango de presiones que alcanzan esta clasificación comienza en  $10^{-8}$  Torr y hasta  $10^{-16}$  Torr. El componente que predomina en los gases remanentes, bajo estas condiciones de presión y partiendo del aire a una atmósfera, es hidrógeno [20].

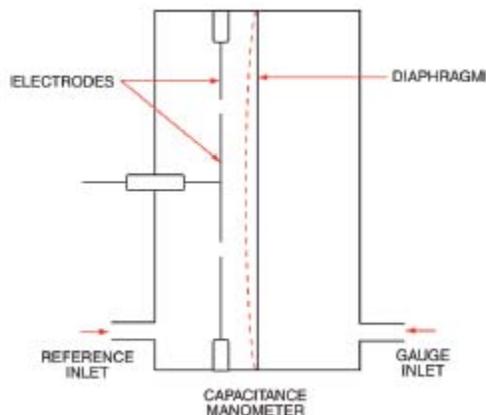
### 1.1 Medidores de presión para líneas de vacío.

El grado de vacío alcanzado en un sistema es medido mediante manómetros. Los manómetros pueden ser sensibles a la composición del gas o no, dependiendo del

principio por el que funcionen. Los tipos de manómetros que conciernen a esta investigación son por capacitancia, Pirani, Penning y de cátodo frío.

### 1.1.1 Manómetro por capacitancia

Este medidor contiene un diafragma que puede ser de metal o de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y paralelo a este un electrodo fijo, ilustrado en la figura A. Un lado del diafragma está expuesto al sistema en vacío; el lado contrario, a una presión de referencia. La presión en el sistema comprime o permite la expansión del diafragma, y estos movimientos provocan un cambio en la capacitancia que proporciona, entonces, la lectura de presión correspondiente [17].

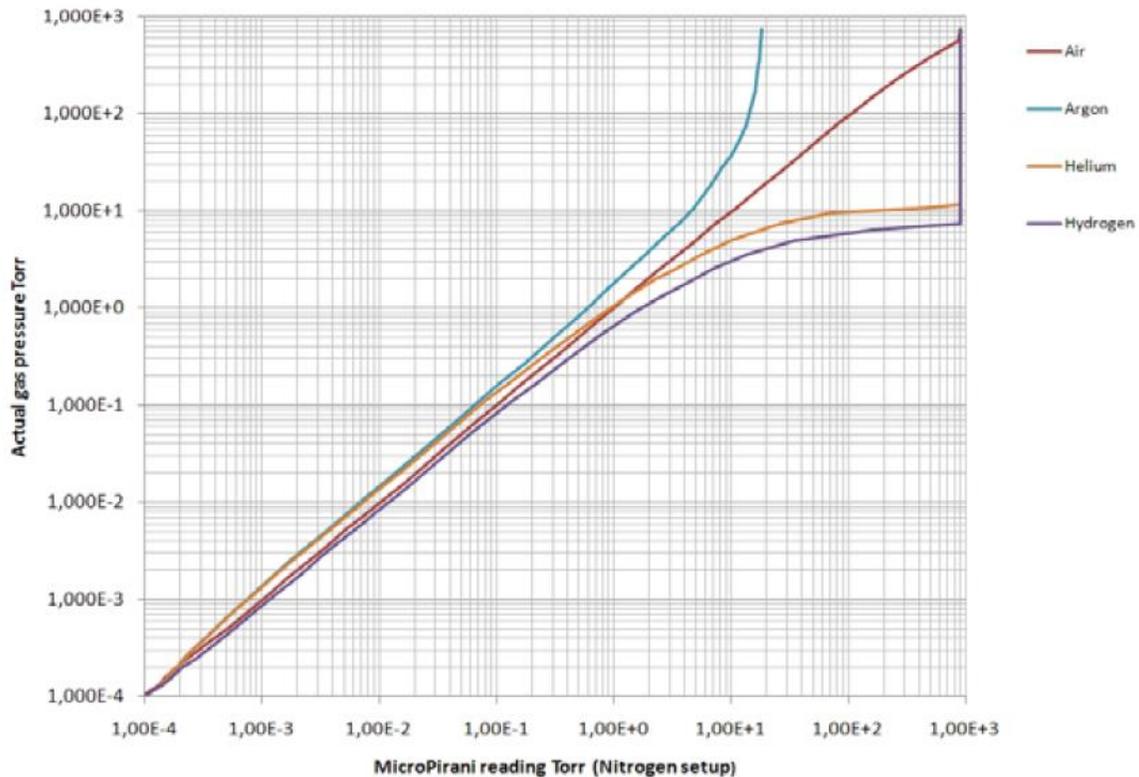


**Figura A** Manómetro por capacitancia [17].

Este manómetro no depende del tipo de gas, ya que mide la presión como función de la capacitancia entre el diafragma y el electrodo. De hecho, este puede ser muy resistente a los gases corrosivos o reactivos dependiendo de los materiales con los que se construya. Las presiones de operación de estos manómetros, comúnmente, están entre 760 Torr y hasta  $1 \times 10^{-4}$  Torr [17].

### 1.1.2 Manómetro Pirani

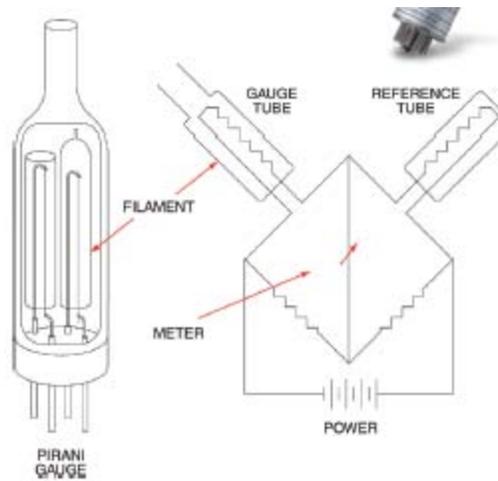
Este tipo de manómetro está basado en la conductividad térmica de los gases, por lo tanto, depende del tipo y la composición del gas. Comúnmente, estos sensores están calibrados con aire [17, 18, 19]. Un ejemplo de la desviación en la lectura de la presión al cambiar el tipo de gas se ilustra en la gráfica I.



**Gráfica I** Dependencia del tipo de gas en la lectura de presión en el manómetro Pirani [17].

Dentro de este medidor se tiene un puente de Wheatstone donde uno de sus filamentos está puesto dentro del sistema de vacío y el otro dentro de un gas de referencia. Estos filamentos son calentados mediante una corriente eléctrica y se compara la cantidad de corriente necesaria para mantener la temperatura en ambos. La transferencia de calor es considerable y la corriente requerida es mayor cuando grandes cantidades de gas están presentes cerca del alambre. El manómetro mediante la lectura de la corriente eléctrica reporta la presión del

sistema [17, 20]. En la figura B, se presenta un manómetro de tipo Pirani y un puente de Wheatstone.



**Figura B** Manómetro Pirani y puente de Wheatstone [17].

### 1.1.3 Manómetro Penning o de cátodo caliente

Este sensor utiliza electrones termiónicos, que son electrones emitidos de un filamento caliente, para crear iones en un volumen definido. Los electrones al pasar a través del gas forman iones por medio de las colisiones con las moléculas. Los iones, después, son acelerados hacia el electrodo colector donde crean una corriente. La medición de la corriente es proporcional a la densidad del gas; la cual está directamente relacionada con la presión [18].

### 1.1.4 Manómetro de cátodo frío

Este manómetro utiliza un ánodo de alto voltaje, un cátodo y un imán permanente. Los electrones son acelerados hacia el ánodo y ionizan las moléculas mediante colisiones. El campo magnético desvía los electrones ocasionando que estos se muevan en espiral hacia el ánodo. Con este movimiento en espiral se aumenta la probabilidad de ionización de las moléculas, y por consiguiente, crear una corriente eléctrica que es función de la presión [19].