

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES



“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
CoMoW SOPORTADOS EN Al-Mg-Li POTENCIALMENTE
APLICABLES EN LA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES
LIMPIOS”

JAVIER BLANCAS BLANCAS

TUTOR ACADÉMICO:
Dra. DORA ALICIA SOLIS CASADOS

TUTORES ADJUNTOS:
Dr. LUIS ESCOBAR ALARCON
Dr. FERNANDO GONZALEZ ZAVALA

INDICE

RESUMEN	3
INTRODUCCIÓN	4
HIPÓTESIS	6
OBJETIVOS	6
Objetivo General	6
Objetivos Particulares	6
CAPITULO I ANTECEDENTES	7
CAPITULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	11
CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION	24
CAPITULO IV CONCLUSIONES	34
BIBLIOGRAFIA	35
APENDICES	37

RESUMEN

En este trabajo se presenta resultados sobre el efecto de la adición de tungsteno (W) en catalizadores CoMo soportados en Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ y en óxidos basados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ sobre las propiedades de los catalizadores CoMo.

En esta tesis en el capítulo I se presenta la introducción, los antecedentes, la hipótesis y los objetivos con los cuales se pretende dar a conocer una idea general del problema de la contaminación ambiental debida al uso excesivo de combustibles fósiles sin un adecuado tratamiento, además del proceso de hidrodesulfuración como una medida para reducir las emisiones de uno de estos contaminantes causantes del efecto invernadero.

En el capítulo II se presenta la metodología seguida para la síntesis y caracterización de estos catalizadores proponiendo la adición de W en la fase activa para formar el catalizador trimetálico CoMoW, fases activas que se impregnaron en los soportes de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, para analizar el comportamiento catalítico que este catalizador (CoMoW/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$) pueda tener en la remoción del de azufre (S), se usó una molécula modelo representativa de uno de los cortes del petróleo como lo es el dibenzotiofeno (DBT).

En el capítulo III se presentan los resultados de la caracterización física y química realizada a estos catalizadores para lograr explicar su comportamiento catalítico como la conversión lograda y sobre todo la selectividad obtenida, para lo cual se usaron diferentes técnicas de caracterización para determinar las propiedades estructurales y texturales, se emplearon técnicas como la fisisorción de N_2 , Espectroscopia infrarroja (FTIR), Espectroscopia Raman, difracción de rayos x (DRX) y espectroscopia ultravioleta-visible (UV/Vis), se determinó la cantidad y fuerza de los sitios ácidos con la termo desorción de amoníaco (TPD de NH_3), finalmente se evaluó la actividad catalítica para determinar el desempeño de la formulación catalítica en cuanto a la remoción de azufre en una molécula representativa de una fracción de combustible como lo es el DBT.

En el capítulo IV se proporcionan las conclusiones generales de la tesis.

Por último se anexan las referencias bibliográficas y una sección de anexos

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la conciencia sobre la protección del medio ambiente ha incrementado, motivo por el cual las legislaciones actuales referidas a los efluentes gaseosos emitidos al ambiente debido a la combustión de combustibles fósiles son cada vez más exigentes. Así la emisión de óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x) y los óxidos de carbono (CO_x) al ambiente son estrictamente controlados por leyes nacionales e internacionales [1].

En la actualidad la quema de los combustibles en los sectores industrial y automotriz es uno de los factores que ha incrementado la concentración de los gases de tipo efecto invernadero [2].

Los efectos adversos que estos gases provocan son el smog y la lluvia acida esta última producida por la reacción del bióxido de azufre (SO_2) con las partículas del agua presentes en la atmosfera propiciando la formación del ácido sulfúrico (H_2SO_4), este ácido se precipita a la tierra en forma de lluvia causando un gran daño en los seres humanos y al medio ambiente en general.

El azufre se encuentra combinado con otros compuestos químicos que si no se eliminan al estar presentes en la combustión de los automóviles o máquinas que utilicen combustibles fósiles causaría corrosión y envenenamiento en los motores y al mismo tiempo contaminaría al ambiente.

La exposición a la contaminación ambiental, específicamente de SO_x se ha atribuido al incremento en el parque vehicular que circula por el país, los expertos de los institutos nacionales de salud pública, de enfermedades respiratorias y de ecología plantean que con la eliminación del azufre de los combustibles empleados por vehículos automotores y máquinas de combustión interna podrían evitarse alrededor de 50 mil muertes prematuras, 165 mil casos de bronquitis crónica y la pérdida de 78 millones de días laborales [3].

La necesidad de mejorar las condiciones ambientales ha obligado a diversos países a esforzarse por mejorar la calidad de los combustibles, estableciendo normas regulatorias para las emisiones y la calidad de los mismos combustibles cada vez más estrictas.

Uno de los primeros logros en la regulación de la calidad en los combustibles fue la prohibición de la venta de combustibles que contenían plomo y actualmente las regulaciones apuntan a la disminución del contenido de azufre en los combustibles de acuerdo a las normas mexicanas actuales como la NOM-086-SEMARNAT-SENERTSCFI-2005 (especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental) donde se plantea reducir el contenido del azufre en los combustibles como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1: Contenido de azufre planteado por la norma NOM-086-SEMARNAT-SENERTSCFI-2005 [4]

Tipo de combustible	Concentración actual (ppm de S)	Concentración esperada a mediano plazo (ppm de S)
Gasolina Magna	500	80
Gasolina Premium	300	80
Diesel	500	15

El azufre es un compuesto natural que se encuentra en el petróleo crudo, en diferentes proporciones según el tipo de crudo, la profundidad a la cual es extraído y del yacimiento del cual se extrae.

En nuestro país las reservas de hidrocarburos en su mayoría se clasifican como crudo pesado (tipo maya) las cuales presentan un alto contenido de contaminantes tales como azufre, nitrógeno, vanadio y níquel [5].

Por los motivos expuestos en lo referente a la limpieza del crudo se requiere de una serie de tratamientos posteriores a la destilación atmosférica conocidos como procesos de hidrotratamiento (HDT), lo cual ha impulsado el estudio y desarrollo de catalizadores para cada uno de los procesos de HDT con el objetivo de mejorar la calidad de los productos en color, olor; dentro del hidrotratamiento se encuentra la hidrodesulfuración, la cual pretende eliminar el azufre de las moléculas del petróleo, se espera en este proceso remover el azufre de moléculas de diferentes tamaños representativas de cada tipo de combustible como lo es la gasolina, diésel, gasóleo, kerosina, turbosina, etc, una molécula que es de nuestro interés para evaluar la actividad de las formulaciones catalíticas propuestas es la de dibenzotiofeno (DBT) en el que este azufre presenta cierta dificultad para su eliminación.

Tradicionalmente para la remoción de azufre en este tipo de moléculas como lo es la de DBT se usan formulaciones catalíticas convencionales de CoMo o NiMo soportadas en alúmina, con las cuales se lleva a cabo la remoción de azufre, no obstante que estas formulaciones hidrogenan las olefinas y compuestos aromáticos lo que produce la pérdida de octanaje en los combustibles. Por esto es importante desarrollar formulaciones catalíticas que permitan eliminar el azufre de manera selectiva, es decir hidrogenando en menor proporción las moléculas del combustible. Esto último ya ha sido reportado que puede lograrse usando un soporte de baja acidez, no obstante que hay una pérdida en la eficiencia para la remoción del azufre, motivo por el cual en este trabajo se desarrolló una formulación mejorada incorporando una segunda fase activa como lo es el tungsteno (W) a las formulaciones anteriormente reportadas de CoMo soportadas en Al₂O₃, Al₂O₃-MgO y Al₂O₃-MgO-Li₂O para llevar a cabo la remoción de azufre en las moléculas azufradas de manera selectiva, es decir sin hidrogenar en demasía.

Los catalizadores obtenidos se caracterizaron usando diferentes técnicas de caracterización como la fisisorción de N₂, espectroscopia infrarroja (FTIR), espectroscopia Raman, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y UV/Vis, para determinar las propiedades estructurales y texturales, adicionalmente se determinó la cantidad y fuerza de los sitios ácidos en las formulaciones catalíticas usando la técnica de TPD de NH₃, de manera que se pudiera explicar en términos de las características físicas y químicas de las formulaciones catalíticas propuesta el desempeño catalítico obtenido en cuanto a la remoción de azufre y la selectividad del proceso.

HIPOTESIS

- La adición de W para formar el catalizador trimetálico CoMoW incrementará la cantidad de sitios catalíticamente activos para la hidrodesulfuración selectiva de las moléculas del tipo dibenzotiofeno.

OBJETIVO

- Sintetizar y caracterizar catalizadores CoMoW soportados en Al-Mg-Li usando el método de extrusión simple aplicables en la obtención de combustibles limpios.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Caracterizar el catalizador CoMoW soportado en Al-Mg-Li, con baja acidez para remover de manera selectiva el azufre de algunas moléculas representativas de los combustibles (moléculas azufradas).
- Disminuir el contenido y presencia de azufre en combustibles fósiles de acuerdo a las normas Mexicanas.
- Reportar el desempeño catalítico de la fase trimetálica CoMoW en la obtención de combustibles limpios.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

Los altos contenidos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales en forma de compuestos aunados a la alta viscosidad del petróleo pesado, hacen necesario la limpieza de los combustibles, por lo cual se utilizan procesos desarrollados para la tecnología de la refinación del petróleo implementados para satisfacer las demandas ambientales cada vez más estrictas.

El primer proceso que aparece en una refinería es la destilación atmosférica y al vacío, es importante resaltar que la mayoría de los procesos químicos que participan en la industria de la refinación del petróleo hacen uso de catalizadores [6].

El proceso de refinación del petróleo consiste en la separación, transformación y purificación del mismo, con la finalidad de obtener de sus diferentes fracciones para emplearse en las distintas aplicaciones.

La industria de la refinación ha sufrido muchos cambios en las últimas décadas, que exigen la producción de combustibles con un bajo contenido de azufre y nitrógeno. Un factor importante es el tipo de petróleo que se emplea en el proceso de refinación, ya que, mientras más denso sea éste, será mayor el contenido de compuestos azufrados y nitrogenados (tabla 2).

Aceite crudo	Densidad (g/ cm³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Tabla 2. Clasificación del petróleo, American Petroleum Institute (API) [5]

Para su exportación, en México se procesan tres variedades de petróleo crudo:

Maya: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.

Itsmo: Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.

Olmecca: Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

El petróleo mexicano es materia prima de calidad que se encuentra presente en toda la Industria nacional e internacional como lo es en transporte, alimentos, fármacos, fertilizantes, pinturas y textiles entre otros [2].

1.1 HIDROTRATAMIENTO

En el petróleo se encuentran todo tipo de contaminantes y debido las diferentes fracciones de petróleo se envían a las unidades de procesamiento en la refinería, estos contaminantes pueden tener efectos perjudiciales en los equipos, catalizadores y la calidad final del producto.

El proceso de hidrotratamiento forma parte de la refinación del petróleo, ya que es una de las operaciones más importantes durante la refinación, ha tomado gran importancia ya que a partir de este se cuentan con fracciones del petróleo con una menor cantidad de impurezas como el azufre (SOx), nitrógeno (NOx) y algunos metales como el Vanadio (V), una de las condiciones de operación de este proceso es que ocurre a altas presiones y temperaturas.

El Hidrotratamiento (HDT), se lleva a cabo en presencia de H₂ y de un catalizador, dentro del hidrotratamiento se encuentra la hidrorefinación y la hidroconversión.

- Hidrorefinación; en este proceso se lleva a cabo la remoción de compuestos de azufre, nitrógeno, metales pesados. Los cuales se llevan a cabo bajo los siguientes procesos; hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesmetalización (HDM).
- Hidroconversión; en este proceso se modifica la estructura y peso molecular de los componentes crudos tratados. Hidrocraqueo (HCK), hidrogenación (HID), isomerización (ISOM) y la desaromatización (DA).

En el proceso de hidrotratamiento (HDT) se lleva a cabo la hidrodesulfuración (HDS), proceso que elimina los compuestos que contienen azufre contenidos en los compuestos organoazufrados, como el tiofeno, dibenzotiofeno, la hidrodesnitrogenación (HDN), proceso que elimina los compuestos que contienen nitrógeno contenidos en compuestos organonitrogenados, como la piridina, la hidrodesoxigenación (HDO), proceso que elimina los compuestos que contienen oxígeno contenidos en moléculas organoxigenadas, como el furano y la hidrogenación o deshidroaromatización (HDI), proceso que elimina los compuestos aromáticos mediante la saturación de los anillos aromáticos con hidrógeno, como el benceno. El empleo de los catalizadores adecuados es la clave para lograr de una manera selectiva esa eliminación

La importancia de remover el azufre de los hidrocarburos radica en que se pueden evitar problemas como:

- Corrosión en tuberías y equipo de proceso
- Disminución de la calidad de productos terminados
- Contaminación atmosférica cuando se emplean como combustibles.

1.2 HIDRODESULFURACIÓN (HDS)

Es la reacción más importante dentro del proceso de hidrotratamiento ya que en el contenido de azufre en el petróleo crudo es mayor respecto a los demás

componentes por lo general los compuestos de azufre presentes en el petróleo son los mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos benzotiofenos y dibenzotiofenos, es un proceso que elimina el azufre de una molécula que lo contenga, haciéndola reaccionar con hidrogeno en presencia de un catalizador, obteniendo como producto H_2S .

La hidrodesulfuración (HDS) de la molécula de dibenzotiofeno (DBT) generalmente se lleva a cabo a través de dos rutas de reacción; la desulfuración directa (DSD) y la hidrogenación (HID).

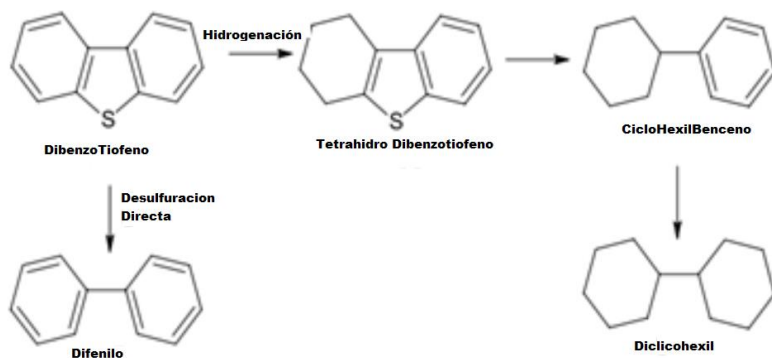


Figura 2: rutas de reacción para la Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno (DBT)

La desulfuración directa es una ruta de reacción más rápida que la ruta de hidrogenación, y tiene como producto principal la obtención del bifenilo (BF), en la ruta de hidrogenación el dibenzotiofeno conserva el átomo de azufre pero hidrogena uno de los anillos aromáticos en la molécula para producir el tetrahidrobentotiofeno (THDBT) posteriormente este producto se hidrogena rápidamente llevándose a cabo la ruptura del enlace C-S y la eliminación del átomo de azufre de la molécula para producir ciclohexilbenceno, posteriormente se da una hidrogenación lenta y se obtiene el dicitclohexilo.

1.3 MOLÉCULAS AZUFRADAS REFRACTARIAS

Una molécula azufrada, se denomina refractaria, cuando tiene una baja reactividad en el proceso de HDS. La reactividad de las moléculas azufradas decrece mientras más grande y compleja es la molécula a tratar, ya que, el azufre está más impedido para tener contacto con el sitio activo del catalizador. La reactividad de los compuestos azufrados de 1 a 3 anillos disminuye en el siguiente orden: tiofenos>benzotiofenos>dibenzotiofenos (figura 3).

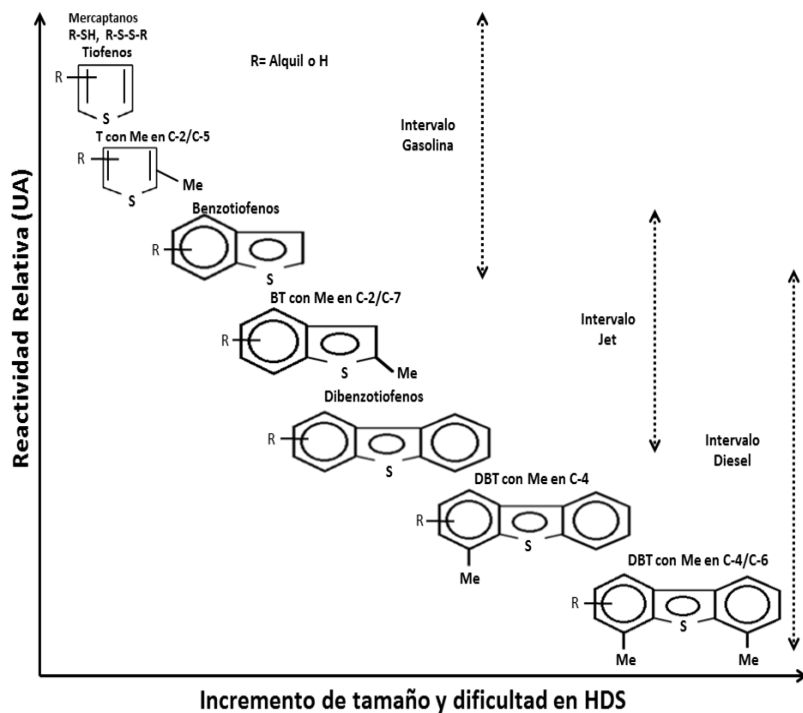


Figura 3: Reactividad de varios compuestos orgánicos azufrados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) en relación al tamaño de anillo y la posición de los sustituyentes [7].

En la figura 3 se puede observar la relación que existe entre el tipo y el tamaño de las moléculas azufradas, que son representativas de los combustibles con respecto a la reactividad en la reacción de hidrodesulfuración (HDS).

1.4 Catalizadores

Son materiales que influyen en la rapidez de una reacción, es decir, el catalizador acelera una reacción y al terminarla se regenera, saliendo del sistema reaccionante prácticamente sin sufrir ninguna alteración. Los catalizadores están descritos en forma de tres componentes elementales; fase activa, soporte y promotor (figura 4).

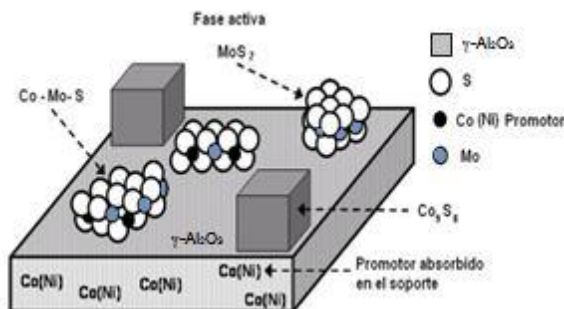


Figura 4: Representación esquemática de diferentes fases presentes en un catalizador típico Ni (Co) Mo soportado en γ -alúmina, donde la fase activa es el (MoS_2), el promotor es (Co o Ni) [4].

Como se puede observar en la ilustración 2, además de la fase activa (MoS_2) y el promotor (Co o Ni), durante la etapa de activación del catalizador se pueden formar

otras fases en el soporte, como Co-Mo-S (fase activa promovida), sulfuros del promotor (Co_9S_8), o el promotor introducido en la estructura del soporte de γ -alúmina [8].

1.4.1 SOPORTE

Es un material inerte de área superficial alta ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$) sobre la cual se depositarán la fase activa y el promotor. Debe poseer ciertas características que ayuden a incrementar la dispersión de las fases depositadas y por consecuencia, aumentar la velocidad de la reacción [9].

Características importantes en el soporte:

- Poseer área específica grande (mayor a $100 \text{ m}^2/\text{g}$)
- Tamaño de poros de tipo meso-porosos (con diámetro de poro entre 2-50 nm) para poder llevar a cabo la difusión de reactivos y productos.
- Estabilidad a las condiciones de reacción (temperatura, presión, etc.)
- Tener buena resistencia mecánica.

1.4.2 FASE ACTIVA

Es la parte principal de cualquier catalizador, ya que es responsable de la actividad catalítica del mismo al proveer los sitios que son catalíticamente activos para una reacción determinada y su sola presencia, puede llevar a cabo a ciertas condiciones, la reacción química a estudiar.

Para las reacciones de HDT, se utilizan metales de transición sulfurados, para proveer de sitios catalíticamente activos. Los metales nobles (Ru, Os, Rh, Pt y Pd), en su estado sulfurado, presentan una mayor actividad catalítica en las reacciones de HDS de compuestos orgánicos sulfurados. El alto costo que tienen los metales nobles, ha impedido que estos sean considerados en el proceso de HDS [10].

Por esta razón, a nivel industrial, el MoS_2 y el WS_2 promovidos con Ni o Co, son mayormente empleados como fase activa de los catalizadores para HDS [4].

1.4.3 PROMOTOR

Es un componente que mejora las características del catalizador al ser incorporado en pequeñas cantidades al soporte o a la fase activa. Existen dos tipos de promotores:

1.- Los promotores electrónicos, ayudan al catalizador a incrementar su actividad catalítica.

2.- Los promotores texturales le brindan una mayor estabilidad a la fase activa.

Los metales de transición, (Ni y Co), son usados para promover los catalizadores de HDS, ya que al combinarse con algunas fases activas como el MoS_2 o el WS_2 , dan como resultado un catalizador con una alta actividad catalítica para las reacciones de HDS [10].

1.4.4 SITIOS CATALÍTICAMENTE ACTIVOS

Algunos investigadores, diferenciaron entre los sitios que promueven el rompimiento de los enlaces C-S vía (DSD) y en los sitios en los que se lleva a cabo la (HID), señalando que para el caso de la HID se requiere una vacancia asociada con un grupo SH con un átomo de hidrógeno adsorbido en un átomo de Mo, mientras que para la DSD se necesitan dos vacancias asociadas con un azufre aniónico (ilustración 3).

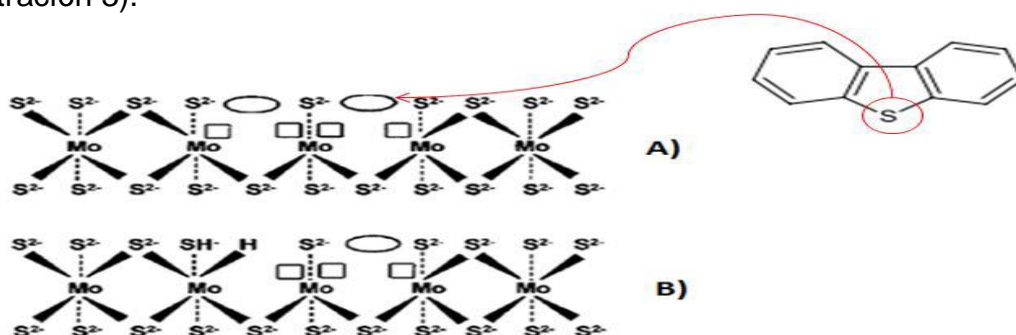


Figura 5: sitios activos; A) DSD con dos vacancias de azufre y B) HID con una vacancia [11]

Actualmente el desarrollo de nuevas formulaciones a base de CoMo usando soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ con una baja acidez han adquirido un gran interés para los investigadores, quienes ya han reportado su uso en la remoción de azufre (S) contenido en compuestos orgánicos conservando su estructura inicial y sin cambios debidos a la hidrogenación (HID) y craqueo (CK) de la molécula [11].

La modificación del catalizador CoMo/alúmina con la adición de óxido de magnesio ha sido propuesta para llevar a cabo la HDS en forma selectiva usando moléculas modelo tales como tiofeno y dibenzotiofeno [9]. Por otra parte la magnesia contenida en el soporte presenta baja estabilidad textural y estructural sobre todo cuando esta se expone al medio ambiente, debido a la naturaleza higroscópica de la magnesia al transformarse de la fase Periclasa a Brucita (MgO a $\text{Mg}(\text{OH})_2$), lo cual lleva a un colapso en la superficie específica accesible, ya que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ presenta área superficial de aproximadamente $10 \text{ m}^2/\text{g}$ [8,9].

Tratando de obtener nuevas formulaciones catalíticas con más sitios activos, se propone en este trabajo el uso de un catalizador trimetálico, tomando los antecedentes, a un soporte que ya se ha estudiado $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, a este se le adicionara una tercer fase metálica como el W para obtener formulaciones catalíticas CoMoW/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, para incrementar los sitios activos.

CAPITULO II

METODOLOGIA

Se describe el procedimiento de síntesis para la obtención de soportes y catalizadores, al igual que las técnicas físico-químicas empleadas para la caracterización de estos materiales.

2.1 PREPARACIÓN DE SOPORTES

2.1.1 SOPORTE DE Al_2O_3

Los soportes se prepararon usando pseudoboehmita Catapal B (AlOOH) proporcionada por la compañía Sasol de manera gratuita, con la cual se formó un gel usando una solución al 5% de ácido fórmico (HCOOH) y agua. La pasta formada se extruyó en un dispositivo tipo pistón con un embolo que dosifico la pasta. Los sólidos obtenidos en forma de pellet posteriormente se secaron a 100°C por 12 horas para eliminar los residuos de ácido fórmico y exceso de agua, posteriormente se trataron térmicamente a 500°C por 4 horas para llevar a cabo la deshidroxilación obteniendo así el soporte de alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

2.1.2 SOPORTE DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Este se preparó usando pseudoboehmita Catapal B (AlOOH) Sasol, con la cual se formó una pasta usando solución al 5% de ácido fórmico (HCOOH) y agua, se le adicionó etóxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ Aldrich con 98% de pureza, en proporción tal que se tuviera 5% en peso de MgO .

La pasta se extruyó en un dispositivo tipo pistón con un embolo que dosifico la pasta. Los sólidos obtenidos en forma de pellet posteriormente se secaron a 100°C por 12 horas para eliminar suavemente los residuos de ácido fórmico y agua, posteriormente se trataron térmicamente a 500°C por 4 horas para llevar a cabo la deshidroxilación para obtener el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

2.1.3 SOPORTE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$

Los soportes obtenidos anteriormente $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ fueron impregnados con una solución acuosa de hidróxido de litio Aldrich de 5% en peso de Li_2O , luego se procedió a dar un secado suave a 100°C por 12 horas, posteriormente el tratamiento térmico de los extruidos a 500°C por 4 horas para obtener las formulaciones que se denotaron como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$.

2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES CoMoW

Se preparó una solución con bajo contenido de agua 6:1 de hidróxido de amonio-agua (12 ml.) con esta se disuelve el trióxido de molibdeno (MoO_3) Fermont a una temperatura de 60 °C, posteriormente se adicionó el metatungstato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{XH}_2\text{O}$) Aldrich, y el carbonato de cobalto Aldrich, agitando lentamente hasta lograr la completa disolución de los precursores. A esta solución se le adicionaron 3 g de ácido cítrico para formar los complejos de citratos metálicos en la solución y evitar que precipiten por la alta concentración en que están.

2.2.1. IMPREGNACIÓN

Se determinó el volumen de impregnación usando el método de mojado incipiente; determinado con 1 g de cada soporte e impregnarlo con agua, para medir cuál es el volumen de líquido que llena los poros de estos materiales.

De esta manera a cada soporte se le adiciono el volumen requerido de la solución trimetálica, usando la técnica de impregnación por volumen de poro. Los sólidos impregnados se dejaron madurar por 12 h, para que las fases activas impregnadas se difundan al interior del poro hasta alcanzar el equilibrio.

Los sólidos impregnados se someten a secado suave a 100°C por 12 h hasta que el solvente se evapora, una vez secos los pellets se tratan térmicamente a 500°C por 4 h para obtener los catalizadores en fase oxido.

2.3 CARACTERIZACION FISICOQUIMICA DE CATALIZADORES.

Para entender la interacción de las fases activas Mo y W, con su promotor basado en Co, así como la interacción de estos con el soporte se han empleado diferentes técnicas de caracterización, mencionadas en la tabla 2.

Tabla 2: Técnicas de caracterización Físico-Químicas aplicadas al catalizador

Propiedad de Análisis	Determinación	Técnica
Textural	Área superficial (BET) Distribución del tamaño de poro (BHJ) Y volumen de poro total	Fisorción de N_2
Estructural	Fases cristalinas. Vibraciones de enlace Grupos funcionales	Difracción de Rayos-X Espectroscopia Raman Espectroscopia FTIR
Superficial	Morfología	Microscopia electrónica de Barrido.

	Composición química	Microscopia electrónica de Transmisión
Acidez	Cantidad y fuerza de sitios ácidos	TPD de NH ₃
Óptica	Energía de banda prohibida	Espectroscopia de Reflectancia Difusa

2.3.1. FISISORCIÓN DE N₂

La fisisorción de N₂ determina el área superficial específica con el método de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), diámetro promedio de poros (D_p) y volumen total de poros (V_p). La fisisorción consiste en depositar un gas en el sólido por acción de las fuerzas de Van der Waals, esto se lleva a cabo a temperaturas bajas (-195.8°C) y presión baja (menor a 1 atm). El área superficial (S_{BET}) se calcula aplicando el modelo de BET (Brunauer-Emmett-Teller) con la fisisorción de nitrógeno, que se ha convertido en el procedimiento estándar más ampliamente utilizado para la determinación de la superficie específica de los materiales porosos. Para estimar el tamaño de poro se usa el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) clasifica a los poros de acuerdo a su tamaño como ultramicroporos (tamaño <0.7 nm), microporos (tamaño <2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (tamaño >50 nm) y de acuerdo al tipo de poro (figura 6) la IUPAC los clasifica como poros cerrados (a), poros abiertos (b, c, d, e, f), poros discontinuos (b, f), poros continuos (e), poros cilíndricos (c, f), poros de entrada angosta (b), poros en forma de embudo (d) y poros en forma de rendija (g). Por lo general la isoterma de adsorción se ajusta a uno de los seis tipos de isoterma que la IUPAC ha clasificado, en la figura 2 se muestran las isotermas más comunes [12-14].

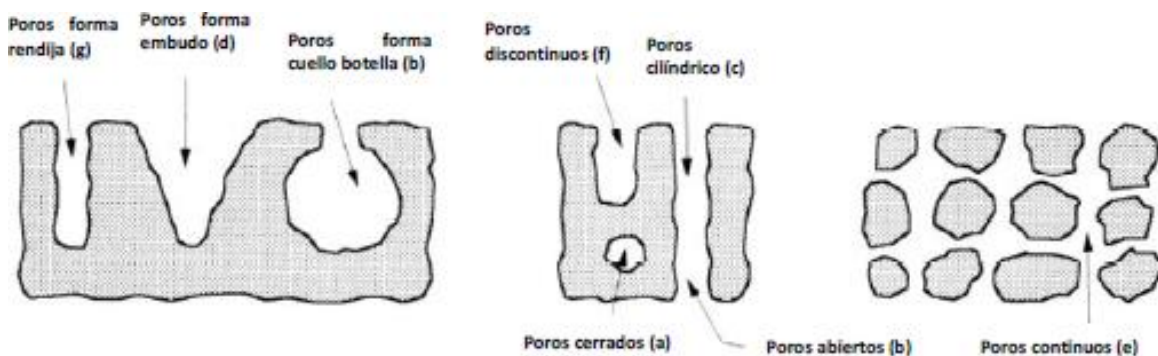


Figura 6: Tipos de poros

Existen 4 tipos de Isotermas

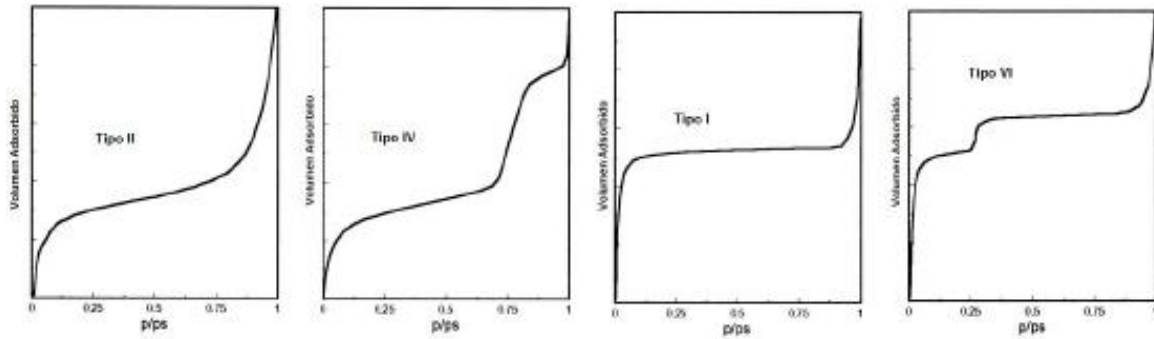


Figura 7: Tipos de Isothermas de adsorción de N₂

- TIPO I: Sólido Microporoso.
- TIPO II: Sólido Macroporoso
- TIPO IV: Sólido Mesoporoso
- TIPO VI: Sólido Ultramicroporoso uniformes.

Con la forma de la histéresis se puede determinar la forma de los poros, ya que existe una clasificación por la IUPAC de los ciclos de histéresis, que están relacionados con la forma y el tamaño de los poros, al igual que la uniformidad mostrando un comportamiento distinto para cada curva como se observan en la siguiente figura [12-14].

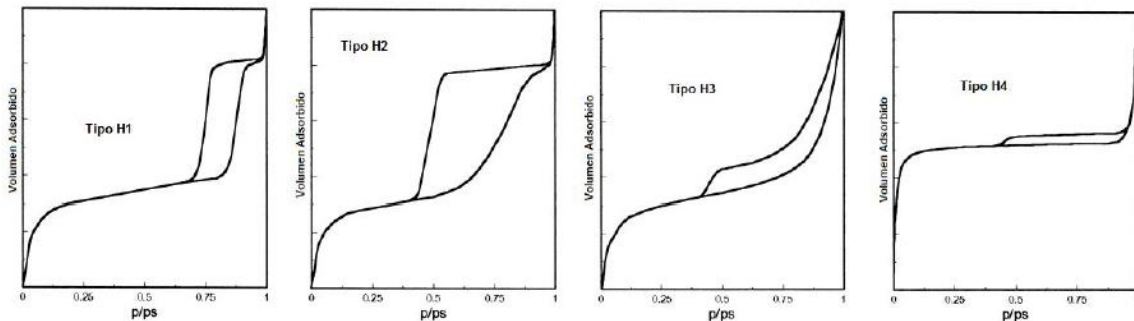


Figura 8: Tipos de ciclos de histéresis en Isothermas de adsorción de N₂

La clasificación de los ciclos de histéresis es la siguiente:

- Tipo H1: poros cilíndricos de forma y tamaño uniforme.
- Tipo H2: poros cilíndricos de forma y tamaño no uniforme.
- Tipo H3: poros en forma de rendija con forma y tamaño uniforme
- Tipo H4: poros en forma de red con forma y tamaño uniforme.

2.3.1.1 DETERMINACIÓN DEL ÁREA ESPECÍFICA DE BET

Para medir el área específica de un sólido por el método de BET primero se determina la cantidad adsorbida de nitrógeno que corresponde al volumen de la

monocapa (V_m) [1-3]. El V_m se obtiene usando la ecuación de BET en su forma lineal (ecuación 1).

$$\frac{P}{V_{ad}(P^0-P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)P}{V_m \cdot C \cdot P^0} \dots \dots (\text{ecuación 1})$$

Dónde:

P = Presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas

P_0 = Presión de saturación del gas en equilibrio con el líquido

V_{ad} = Volumen del gas adsorbido (STP)

V_m = Volumen de la monocapa

C = Constante K/K_1 en la que;

K = Es la constante de equilibrio del sistema N_2 (gas) \rightarrow N_2 (líquido)

K_1 = Es la constante de la formación de la primera capa adsorbida.

De la pendiente y la ordenada al origen de la gráfica $P/V_{ad}(P_0-P)$ vs P/P_0 se obtiene los valores de V_m y C .

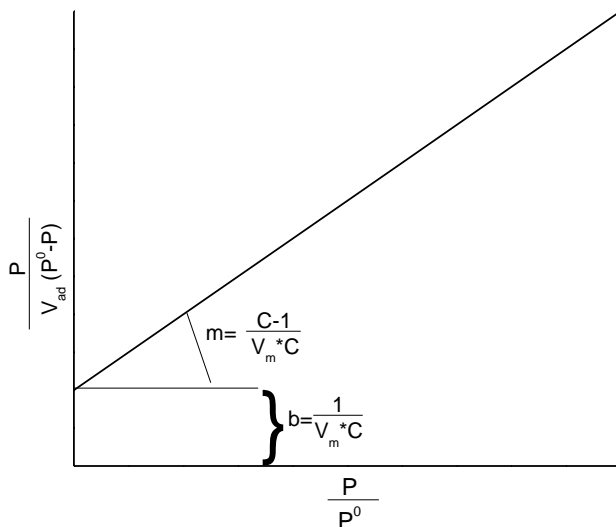


Figura 9: Representación lineal de la ecuación de BET.

Resolviendo ambas ecuaciones m y b respectivamente para el volumen del gas correspondiente a la monocapa se obtiene la siguiente ecuación 2.

$$V_m = \frac{1}{b+m} \dots \dots (\text{ecuación 2})$$

Conociendo el V_m se determina el área específica S_{BET} mediante la siguiente ecuación

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot \alpha}{V} \dots \dots (\text{ecuación 3})$$

Dónde:

S_{BET} = Área superficial (m^2/g).

α = Área transversal de la molécula de nitrógeno ($16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$).

N_A = Número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol).

V_m = Volumen de una monocapa completa de N_2 a STP (ml/g).

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

2.3.1.2 DISTRIBUCIÓN DE POROS (MÉTODO BJH)

La distribución del diámetro promedio de poros se determina utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH), donde se supone que los poros son cilíndricos, con una misma longitud, y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas, es retenida por el adsorbente mediante dos mecanismos: la adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los poros [12-14].

El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio r_c de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. Puede suceder que el poro de radio r_c no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor (t), y el espacio libre que queda en el poro está dado por el radio libre (r), el cual es igual a:

$$r = r_c - t \dots \dots (\text{ecuación 4})$$

A su vez el radio libre se relaciona con la presión del gas que está en contacto con las moléculas condensadas por medio de la ecuación de Kelvin modificada con el espesor de las capas de N_2 adsorbido en la ecuación 5.

$$r_c - t = - \frac{2 * T * \omega * \cos \theta}{R * T * \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)} \dots \dots (\text{ecuación 5})$$

Dónde:

τ = Tensión superficial del adsorbato (para la fase líquida del nitrógeno es igual a 8850 erg/cm^2).

ω = Volumen molar del nitrógeno líquido ($34.65 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

θ = Ángulo de contacto (para el caso de la desorción es igual a cero).

T = Temperatura (77.2 K).

R = Constante universal de los gases ($8.314 \times 10^7 \text{ erg/ (mol K)}$).

Asimismo se ha encontrado una relación semi-empírica entre el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa (ecuación de Halsey, (ecuación 6), para obtener el valor de t empleado en el método de BJH:

$$t = 3.54 * \left(\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)} \right)^{\frac{1}{8}} \dots \dots (\text{ecuación 6})$$

Las ecuaciones (5) y (6) permiten medir el volumen adsorbido de nitrógeno a varios valores de P/P^0 , con dichos valores se determinan los volúmenes de poros que corresponden a distintos diámetros y se construye la curva de distribución de volumen de poros por tamaño.

Las mediciones se realizan en dos etapas: En la primera etapa se desgasifica la muestra a someter a la prueba, a una temperatura de 270°C y a presión de vacío del orden de 10^{-4} torr. Esta etapa de desgasificación dura 3 horas para eliminar cualquier rastro de gases adsorbidos en la superficie de las muestras a medir.

La segunda etapa consiste en realizar la medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de nitrógeno. Esto se realiza sumergiendo el portamuestras en un baño de nitrógeno líquido a una temperatura de -195.8°C. Posteriormente se baja la presión relativa a $P/P^0 = 0.01$, en donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y P^0 es la presión de saturación del gas en el equilibrio con el líquido. Posteriormente se introduce N_2 gaseoso, tomando los puntos de la isoterma de adsorción cuando la presión dentro del portamuestras se estabiliza. Una vez tomados los puntos pedidos de la isoterma de adsorción el aparato disminuye la presión, tomando los puntos de la isoterma de desorción. La isoterma de adsorción-desorción de N_2 se construye a partir de los datos de volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa P/P^0 . La forma de la gráfica varía dependiendo del tamaño de los poros y del tipo de interacción adsorbato-adsorbente [12-14].

2.3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de alta energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende de 10^{-5} Å hasta 100 Å; sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional se limita en su mayor parte, a la región de 0.1 Å a 25 Å [11].

La difracción de los rayos X ocurre cuando el espacio entre las capas de átomos (de la muestra a analizar) es aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y los centros de dispersión están distribuidos en el espacio de una manera regular. La forma en que los rayos X son reflejados da información estructural sobre la muestra o identificar las fases cristalinas presentes (DRX de polvos). W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se muestra en la figura 5, donde se observa como una porción del haz es dispersa por la capa de átomos de la superficie y la que atraviesa es dispersada en las capas inferiores del material.

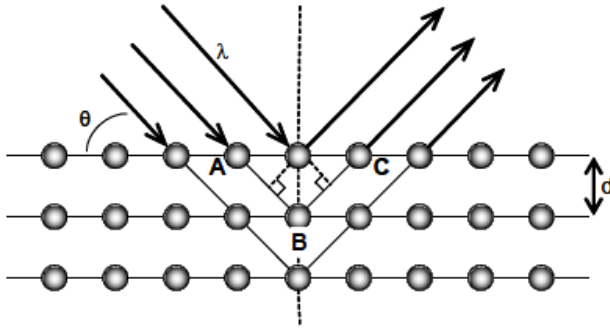


Figura 10: Representación de la Ley de Bragg.

Cabe señalar que los rayos X solo son reflejados por el cristal solo si se satisface la condición de que el ángulo de incidencia cumpla con la ecuación de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)} \dots\dots(\text{ecuación 7})$$

Dónde:

θ = El ángulo entre el plano y el haz incidente.

N = Es un número entero (1, 2, 3,...)

d_{hkl} = Distancia interplanar (espacio entre dos planos de átomos definidos con los índices de Miller (hkl))

λ = Longitud de onda del haz (Å).

Las medidas de Difracción de Rayos X de los soportes y catalizadores sólidos en polvo se realizaron en un difractómetro de Rayos X con filtro de níquel. Los difractogramas se registraron para valores de 2θ comprendidos entre 10° y 80° con un paso de barrido de $0.05^\circ/s$, y una potencia de tubo de 30 KW. Para el tratamiento de los difractogramas se utilizó el software junto con la base de datos PDF-2 [11].

2.3.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

El fundamento teórico de esta técnica se basa en la interacción entre la radiación incidente (fotón) y una molécula que resulta excitada debido a esta interacción. La molécula excitada puede relajarse de dos maneras: volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente (Figura 6). Si regresa al estado energético en el que se encontraba, se libera una energía igual a la absorbida, dispersión Rayleigh o elástica y sucede en la inmensa mayoría de los casos. Sin embargo, una de cada millón de veces la molécula no regresa a su estado inicial. En este caso ocurre un intercambio de energía y la energía liberada será distinta de la absorbida, se trata de la dispersión Raman o inelástica. Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético más elevado, de modo que la energía que se libera es menor que la que se absorbe aumentando la longitud de onda y disminuyendo la frecuencia de la radiación, a esta dispersión Raman se le denomina Stokes. Por el contrario, si la molécula acaba en un nivel energético

inferior, se libera más energía de la que se absorbe, y por lo tanto, disminuye la longitud de onda y aumenta la frecuencia de la radiación, esta dispersión Raman se denomina anti-Stokes.

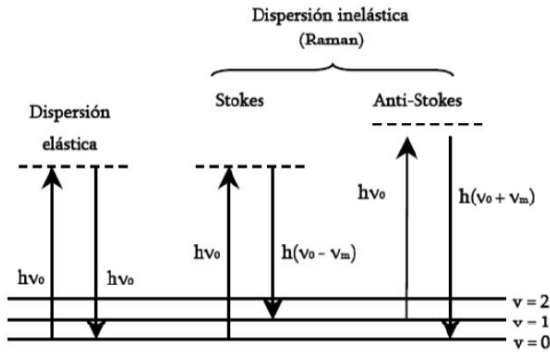


Figura 11: Transiciones entre niveles energéticos en dispersión Rayleigh y Raman.

2.3.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales) [11]. Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibracional asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico de la molécula. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace.

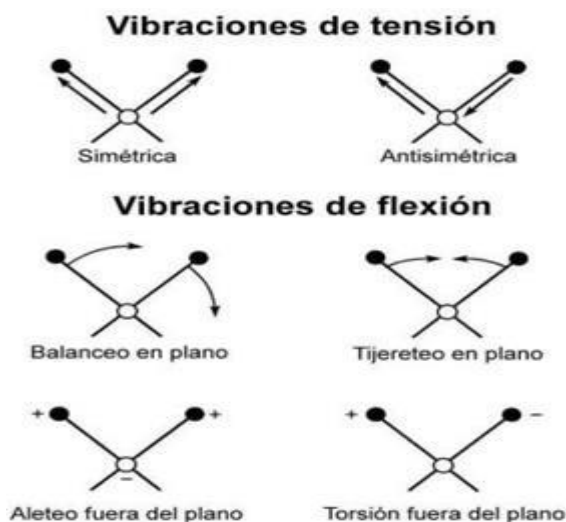


Figura 12: Tipos de vibraciones de enlace.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la Figura 12 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares

Se utilizó un equipo FTIR, con celda de diamante, se corrió cada una de las muestras (soportes y catalizadores) en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y con 32 barridos, cabe mencionar que las muestras se analizaron de manera directa sin que fuera requerida alguna preparación previa.

2.3.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV/VIS (DRS)

La Espectroscopia UV-Visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia en el entorno de longitudes de onda entre 200 nm y 800 nm . Cuando la luz incide sobre un material, una parte de ella es reflejada, otra fracción podría ser absorbida por el material, y dependiendo de la forma y tamaño de la muestra iluminada cabe la posibilidad de que una fracción de la luz incidente se transmita a través del material [11].

Por otra parte la medida de la reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. Para esto, se emplea un dispositivo llamado esfera integradora, que consiste en una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflejante que envía la luz reflejada por la muestra al detector [15]. El espectro resultante se obtiene generalmente en porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como

100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado (generalmente BaSO₄).

Hay que señalar que este espectro no guarda una relación numérica directa entre la intensidad de la banda y la concentración, en contra de lo que habitualmente sucede en espectros de absorción con muestras líquidas. Esto es consecuencia de las distorsiones espectrales debidas a que la longitud de onda efectiva de paso varía constantemente. Este parámetro depende de la absorptividad de la muestra a una longitud de onda en particular. La corrección que se aplica para linearizar estos datos es la transformación de Kubelka-Munk ($f(R)$) la cual se describe más adelante, donde el resultado es un espectro en formato similar a los de absorción, que puede correlacionarse con la concentración, siempre que se trate de muestras no diluidas. Kubelka-Munk desarrollaron un modelo para describir la intensidad de la radiación, el cual asume que un medio dispersante sufre simultáneamente absorción y dispersión, tal que, la cantidad k es el coeficiente molar del analito y s es el coeficiente de dispersión[9,11,15], por lo tanto la reflectancia está dada por la ecuación 8.

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \dots\dots (\text{ecuación 8})$$

De forma práctica en lugar de la reflectancia difusa (R_{∞}), se usa la reflectancia relativa (R), que es una relación entre la intensidad de la luz reflejada por la muestra y un estándar, por lo tanto la ecuación de Kubelka y Munk se escribe de la siguiente manera (ecuación 9):

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \dots\dots (\text{ecuación 9})$$

Donde la cantidad k está relacionada con la absorptividad molar ϵ y la concentración molar del analito c de la siguiente forma:

$$k = 2.303 * \epsilon * C \dots\dots (\text{ecuación 10})$$

Los experimentos de espectroscopia de reflectancia difusa de los catalizadores en su forma oxidada se realizaron en un equipo UV-Vis spectrometer lambda 35 PerkinElmer, equipado con una esfera integradora utilizando BaSO₄ como referencia en el intervalo de longitudes de onda entre 200 y 800 nm. Los espectros se obtuvieron en %R que pueden ser transformados posteriormente a unidades de Kubelka-Munk o absorptividad (α), antes de realizar la caracterización de estos materiales cada muestra se pulverizo en un mortero de ágata.

CAPITULO III

ANALISIS DE RESULTADOS

Se presentan los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización de los catalizadores de CoMoW soportados en Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, los cuales fueron sintetizados.

3.1. PROPIEDADES TÉRMICAS

La temperatura a la cual se llevaron a cabo los tratamientos térmicos de los catalizadores fue mediante las técnicas de caracterización de Análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis termo gravimétrico (TGA).

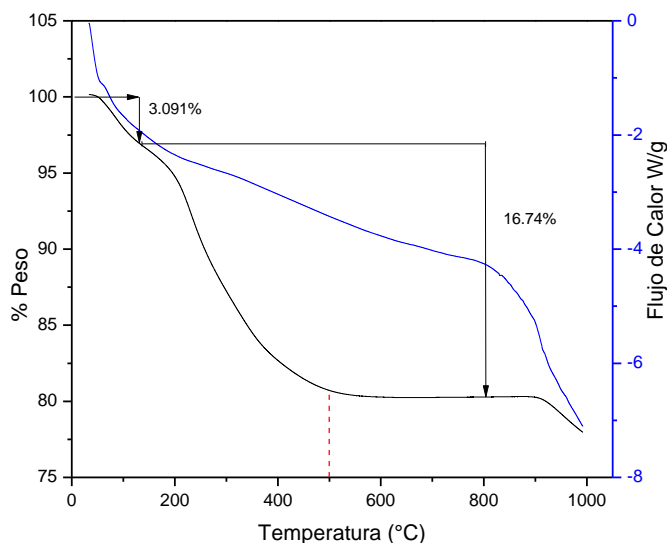


Figura 13: DSC-TGA para catalizador CoMoW/ Al_2O_3 .

En la figura 13 se observa el que hay una pérdida en el peso del catalizador del 3.091% que es atribuido a la pérdida de agua que se encuentra en el catalizador, en la pérdida de peso del 16.74% puede ser atribuidas a la eliminación de remanentes del ácido fórmico y al cambio de fase de la bohemita (AlOOH) a alúmina (Al_2O_3).

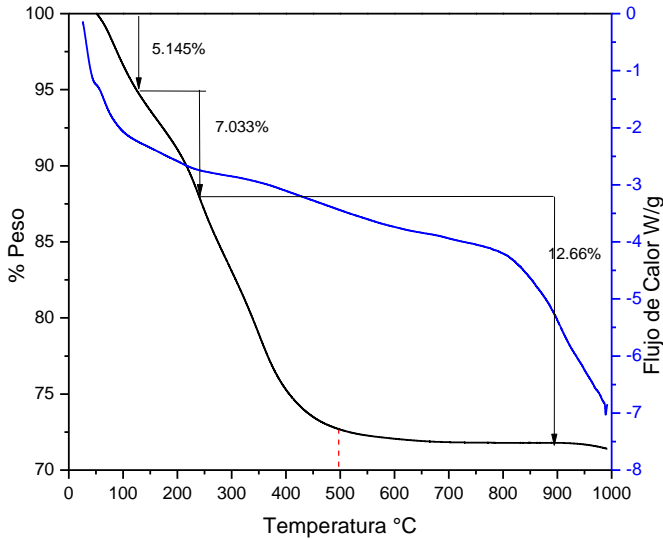


Figura 14: DSC-TGA para catalizador CoMoW/ Al₂O₃-MgO.

En la figura 14 se observan pérdidas de peso en el catalizador, las pérdidas de peso 5.146% pueden ser atribuidas a la eliminación de agua aun existente en el catalizador, en la pérdida de 7.033% son pérdidas de peso atribuidas a la combustión del ácido fórmico liberando CO₂ y a la deshidroxilación superficial de MgOH a MgO, la pérdida por 12.66% se debe también a la deshidroxilación de la bohemita (AlOOH) para obtener alúmina (Al₂O₃).

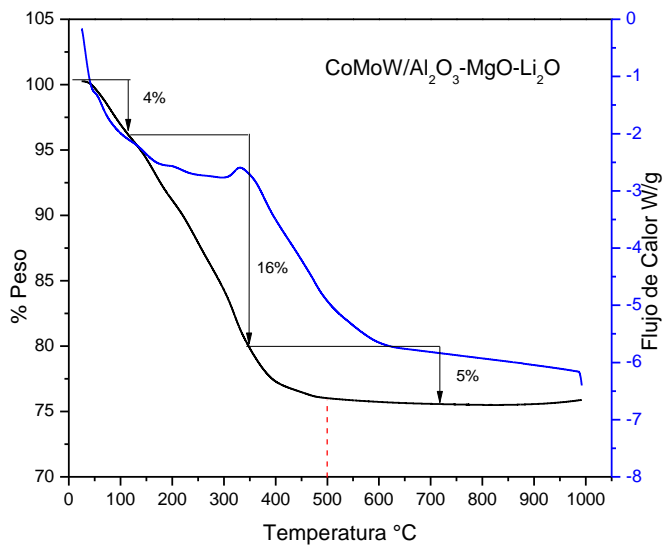


Figura 15: DSC-TGA para catalizador CoMoW/ Al₂O₃-MgO-Li₂O.

En la figura 15 se observan las pérdidas de peso del catalizador, la pérdida del 4% se atribuye a la eliminación de agua del catalizador, la pérdida de peso del 16% se debe a la transformación del ácido fórmico a CO₂, la deshidroxilación superficial para obtener MgO y Li₂O y la pérdida de peso del 5 % que ocurre a mayor

temperatura se debe a la deshidroxilación de la bohemita (AlOOH) a alúmina (Al₂O₃).

3.2 PROPIEDADES TEXTURALES

3.2.1 FISISORCION DE N₂

En la siguiente tabla se muestra las propiedades texturales para los diferentes catalizadores de CoMoW soportados en Al₂O₃, Al₂O₃-MgO y Al₂O₃-MgO-Li₂O. De estas características una de las más importantes es el área superficial que relaciona con la facilidad que tienen las especies metálicas de dispersarse sobre los soportes.

Tabla 3: propiedades Texturales de catalizadores

Catalizador	Superficie específica BET (m ² /g)	volumen de poro Total (cm ³ /g)	de BJH	Diámetro promedio de Poro (Å)
CoMoW/Al ₂ O ₃	213	0.11		59
CoMoW/Al ₂ O ₃ -MgO	202	0.10		59
CoMoW/Al ₂ O ₃ -MgO-Li ₂ O	179	0.11		105

De la tabla se puede observar que hay una disminución en la superficie específica, debida a la impregnación de la fase activa y el promotor ya que en cada soporte la superficie específica va disminuyendo comparando el catalizador (CoMoW/Al₂O₃), respecto al catalizador (CoMoW/Al₂O₃-MgO) representa una disminución del 5.16% lo que indica que hay un bloqueo de poros comparando el área superficial del catalizador CoMoW/Al₂O₃ y CoMoW/Al₂O₃-MgO-Li₂O hay una disminución del 15.96% lo que indica que hay un bloqueo en los poros pero no colapsa el área con la impregnación de las fases metálicas. El volumen total de poro se mantiene constante alrededor de 0.10 a 0.11 cm³/g.

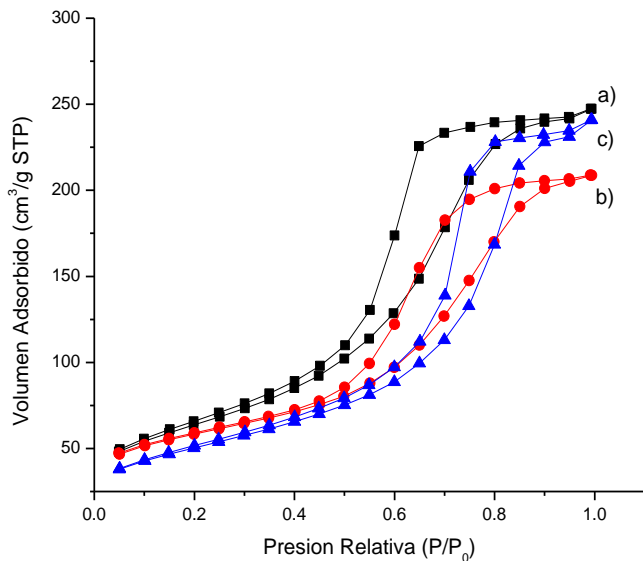


Figura 16: Isothermas de adsorción para catalizadores a) CoMoW/Al₂O₃ b) CoMoW/Al₂O₃-MgO, c) CoMoW/Al₂O₃-MgO-Li₂O.

En la figura 16 se observan las isothermas de adsorción de los catalizadores CoMoW soportados en Al₂O₃, Al₂O₃-MgO y Al₂O₃-MgO-Li₂O, que se ajustan de acuerdo a la clasificación de la IUPAC al tipo IV. Lo cual es característico de materiales mesoporosos que tienen diámetro de poro entre 20 a 500 Å cabe señalar que las isothermas presentan un ciclo de histéresis del tipo H1 por que se puede suponer que los poros tienen forma del tipo cuello de botella, el tamaño de poro de los catalizadores está en el intervalo de 59 a 105 Å, el cual se obtuvo de acuerdo al método BJH de desorción, se observa en las distribuciones del tamaño del poro que los catalizadores CoMoW soportados en Al₂O₃ y Al₂O₃-MgO, permanece constante mientras que el catalizador soportado en Al₂O₃-MgO-Li₂O hay un aumento en el tamaño del poro.

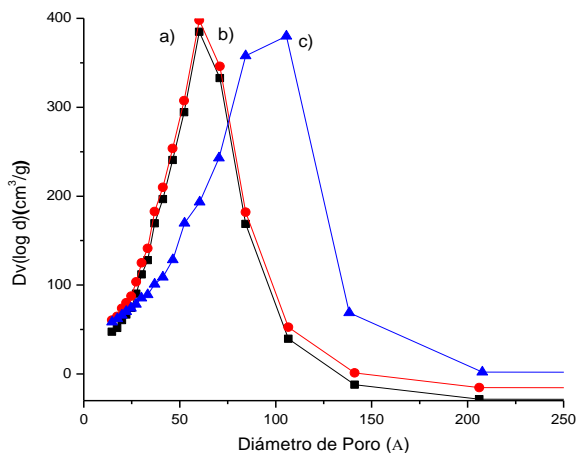


Figura 17: Distribución de tamaño de poro para catalizadores a) CoMoW/Al₂O₃ b) CoMoW/Al₂O₃-MgO, c) CoMoW/Al₂O₃-MgO-Li₂O.

3.3 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

3.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

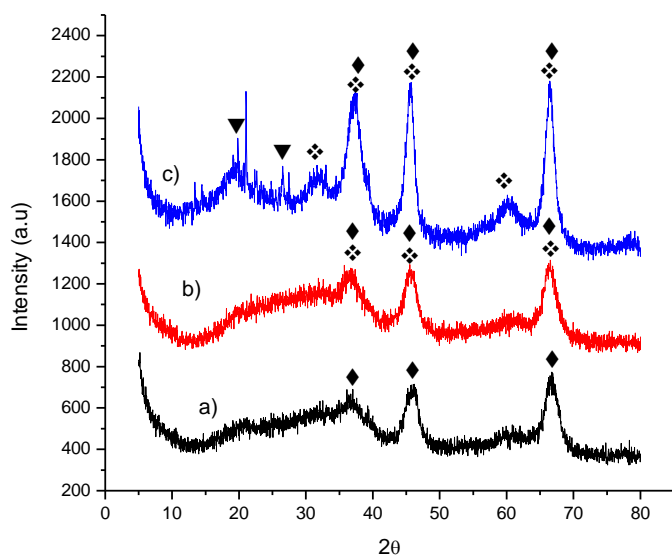


Figura 18: DRX de catalizadores a) CoMoW/Al₂O₃ b) CoMoW/Al₂O₃-MgO, c) CoMoW/ Al₂O₃-MgO-Li₂O.

Tabla 4: tabla de fases cristalina identificadas

JCPDS	Fase cristalina
01-074-2206	◆ γ -Al ₂ O ₃
00-048-0528	❖ Al _{2.408} Mg _{0.38} O ₄
01-082-1804	▼ Li ₂ Mg ₂ (WO ₄) ₃

De la difracción de polvos de los catalizadores de CoMoW se observa la presencia de líneas de difracción localizadas en 37.7, 39.5, 45.9, 66.9° que se atribuyen a la fase cristalina de γ -Al₂O₃ (JCPDS 01-074-2206) en los catalizadores de CoMoW

soportados, para el catalizador de CoMoW soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ se observan de manera adicional las líneas de difracción atribuidas a la fase cristalina de $\text{Al}_{2.408}\text{Mg}_{0.38}\text{O}_4$ (JCPDS 00-048-0528), y en el catalizador de CoMoW/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ se observa de manera adicional las líneas de difracción de una fase cristalina de $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{WO}_4)_3$ (JCPDS 01-082-1804). En estos gráficos no se observan líneas de difracción atribuidas a los óxidos de molibdeno, tungsteno y cobalto, esto puede deberse a un efecto de dilución ya que es mayor la proporción del soporte respecto de las fases activas así como al tamaño de cristal de estos óxidos metálicos que muy probablemente es menor a los 40 Å, quedando por debajo de los límites de detección del equipo.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

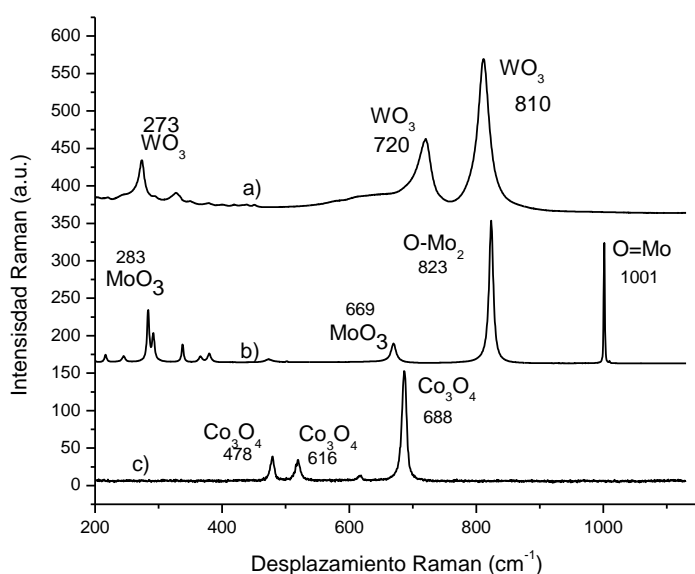


Figura 19: Espectros Raman de a) Trióxido de tungsteno, b) Trióxido de molibdeno y c) óxido de cobalto.

En la figura 19 se observan los espectros Raman para los óxidos másicos del trióxido de tungsteno (a) se observan diferentes bandas Raman localizadas en 273, 720 y 810 cm^{-1} . En el espectro del trióxido de molibdeno se observan señales atribuidas a vibraciones de enlace $\text{O}=\text{Mo}$ a 1001 cm^{-1} , y a vibraciones de enlaces $\text{O}-\text{Mo}$ en 823 cm^{-1} . Para el caso del óxido de cobalto se observan señales características localizadas en 478, 616 y 688 cm^{-1} .

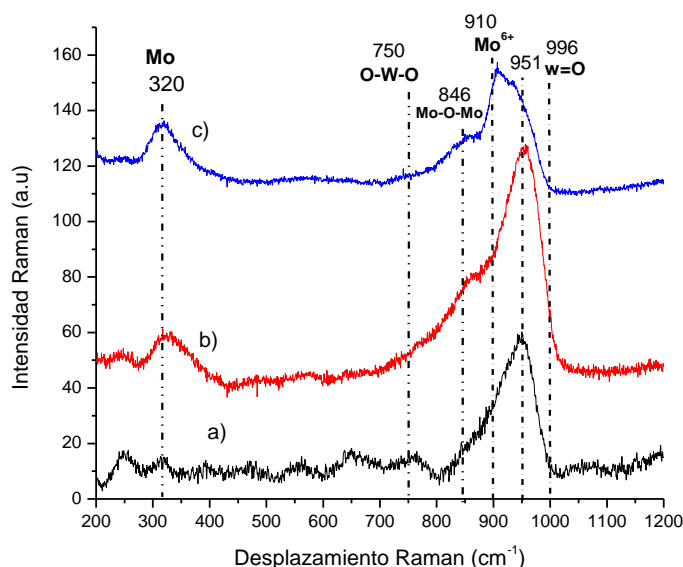


Figura 20: Espectros Raman de catalizadores a) CoMoW/Al₂O₃ b) CoMoW/Al₂O₃-MgO, c) CoMoW/ Al₂O₃-MgO-Li₂O.

En la figura 20 se observa el espectro Raman de los diferentes catalizadores de CoMoW soportados en Al₂O₃, Al₂O₃-MgO y Al₂O₃-MgO-Li₂O, en estos se observan señales a 320, 750, 845, 910, 951 y 996 cm⁻¹.

La señal a 320 cm⁻¹ se debe a la presencia de especies tetraédricas de molibdeno, esta banda se define mientras el soporte va cambiando observándose que está más definido cuando tiene el soporte óxido de litio.

La señal a 750 cm⁻¹, se debe a enlaces del tipo O-W-O en coordinación octaédrica y vibración simétrica W⁺⁶, la señal a 846 cm⁻¹ es debida al modo asimétrico de Mo-O-Mo.

En el intervalo de 900 a 1000 cm⁻¹ existen especies de **Mo** o de **W**, con diferentes simetrías, la banda de absorción a 950 cm⁻¹ en los diferentes soportes tiene un ligero desplazamiento esta señal a 950 se atribuye a coordinaciones octaédricas ya sea de especies de molibdeno o de tungsteno. La señal a 910 cm⁻¹ es atribuida a especies octaédricas de molibdeno, la señal a 1001 cm⁻¹ se atribuye la señal a vibraciones de enlace de W=O con oxígeno con una coordinación octaédrica.

3.3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

Las diferentes vibraciones de enlace en las formulaciones catalíticas se analizaron en la región de los 400-4000 cm^{-1} , como se muestra en la figura 3.9 en la cual se asignan vibraciones de enlace de O-H-O localizadas en las bandas a 1640 cm^{-1} que se debe a agua fisisorbida y 3384 cm^{-1} que se debe a enlaces O-H, la vibración a 1374 cm^{-1} se debe a vibraciones de enlace de carbonato monodentado (-O-CO₂). Se asignan también vibraciones de enlace para Al-O-Al en las bandas 512, 518 y 822 cm^{-1} , aparece una nueva banda a 743 cm^{-1} que puede atribuirse a la vibración de enlace Li-O.

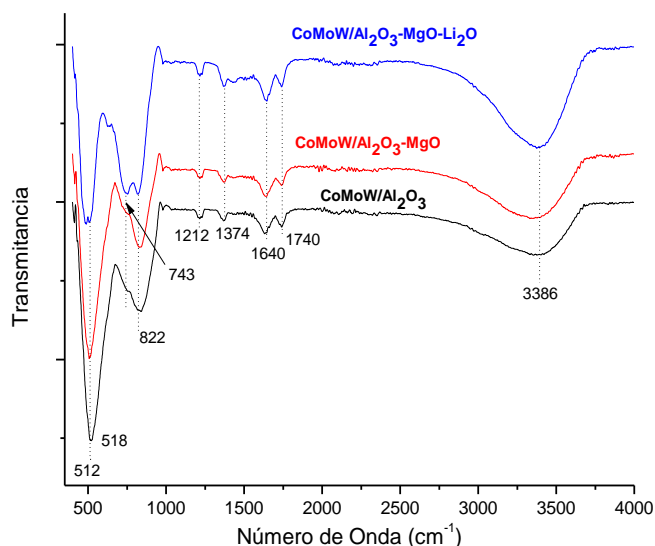


Figura 21: Espectro IR para catalizadores a) CoMoW/Al₂O₃ b) CoMoW/Al₂O₃-MgO, c) CoMoW/ Al₂O₃-MgO-Li₂O

3.4 ANALISIS SUPERFICIAL

3.4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En las siguientes imágenes se observan las diferentes morfologías de la superficie de los diferentes soportes impregnados con CoMoW

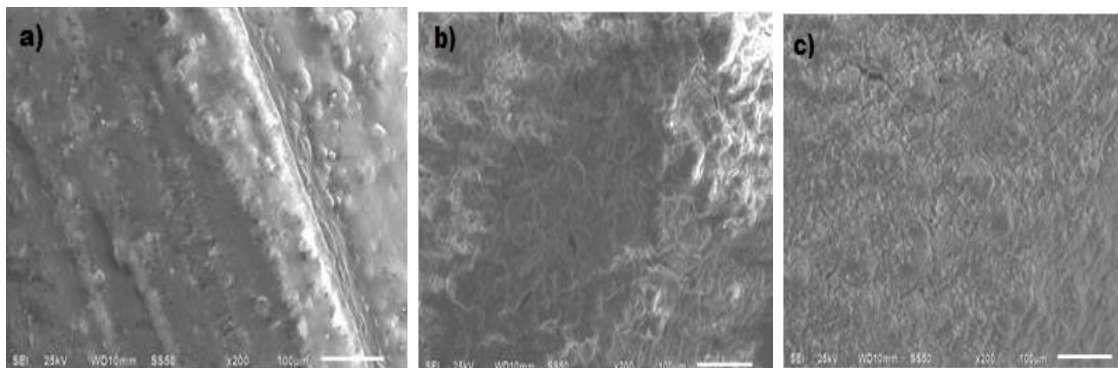


Figura 21. Microscopia Electrónica de Barrido de catalizadores a) CoMoW/Al₂O₃ b) CoMoW/Al₂O₃-MgO, c) CoMoW/ Al₂O₃-MgO-Li₂O.

En la figura anterior se observa que en los catalizadores que contienen magnesio y litio hay pequeñas aglomeraciones cristalinas, pero en el soporte con litio se logran observar pequeños cristallitos y esto puede ser debido a que son aglomeraciones ya sea de molibdeno o de tungsteno delimitada por el cobalto, el análisis de la composición química elemental se determinó con la técnica de espectroscopia foto electrónica de rayos X (XPS), como se observa en la tabla 5.

Tabla 5: Composición Química Elemental de los Catalizadores

Elemento	CoMoW/Al ₂ O ₃ % Atómico	CoMoW/Al ₂ O ₃ -MgO % Atómico	CoMoW/Al ₂ O ₃ -MgO-Li ₂ O % Atómico
O	65.32	61.46	61.2
Co	1.28	1.56	1.64
Mo	1.64	1.61	1.23
W	1.11	1.62	1.77
Al	30.64	28.96	23.48
Mg	---	4.79	5.19
Li	---	---	5.49

3.5 ACIDEZ

3.5.1 TPD DE NH₃

Con la termodesorción de amoníaco (TPD de NH₃) se determinó la cantidad y fuerza de los sitios ácidos (Lewis + Brønsted), es importante notar que la cantidad de sitios ácidos medida como la concentración de amoníaco desorbida disminuye en el catalizador que contiene MgO y esta disminución es aún mayor en el catalizador que contiene MgO y Li₂O. La fuerza ácida igualmente presenta esta tendencia, como puede observarse en la tabla 6

Tabla 6: concentración de μMoles de NH₃ desorbido

Catalizador	120-200 °C (μmol/g)	200-400 °C (μmol/g)	400-500 °C (μmol/g)	TOTAL	Fuerza Ácida
CoMoW/Al ₂ O ₃	165.9	298.0	36.0	499.8	0.12
CoMoW/ Al ₂ O ₃ -MgO	139.6	204.2	13.6	357.4	0.67
CoMoW/ Al ₂ O ₃ -MgO-Li ₂ O	102.0	107.7	5.9	215.7	0.064

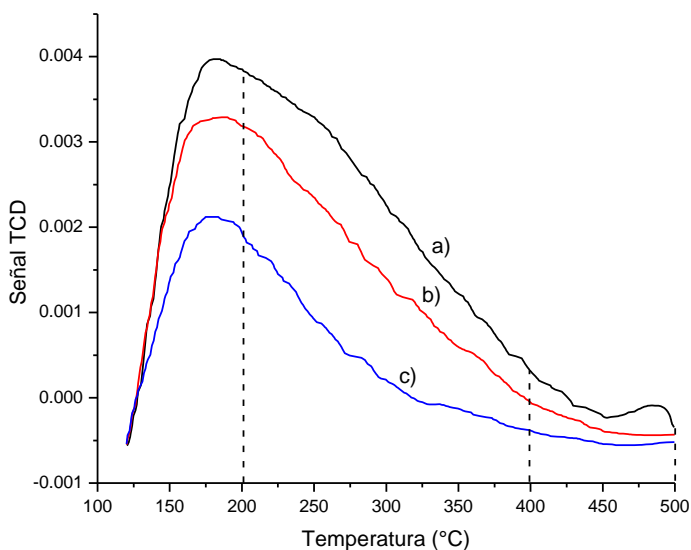


Figura 22: TPD de NH₃ para catalizadores a) CoMoW/Al₂O₃ b) CoMoW/Al₂O₃-MgO, c) CoMoW/ Al₂O₃-MgO-Li₂O.

3.6 PROPIEDADES OPTICAS

3.6.1 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)

Los espectros de DRS se adquirieron en el intervalo de 200 a 800 nm, estos espectros se analizaron observándose el tipo de coordinación y la dispersión de las fases oxidadas de Co, Mo y W. en el espectro de los catalizadores CoMoW soportados en Al₂O₃, Al₂O₃-MgO y Al₂O₃-MgO-Li₂O, se observan 3 bandas a 541, 580 y 638 nm estas se atribuyen a especies de Co en coordinación tetraédrica cabe mencionar que no existen señales atribuidas a especies de Co en coordinación octaédrica. Se observa también una banda ancha por debajo de 300 nm en la cual se observa que a 262 y 300 son señales atribuidas a especies de Mo y de W en coordinación octaédrica, en los catalizadores soportados en Al₂O₃, Al₂O₃-MgO se observa que las señales atribuidas a especies de Mo y W en coordinación octaédrica van desapareciendo y en el catalizador de tiene litio se pierden estas señales y aumentan las señales a 200 y 262 que son atribuidas a especies de Mo y W en coordinación tetraédricas.

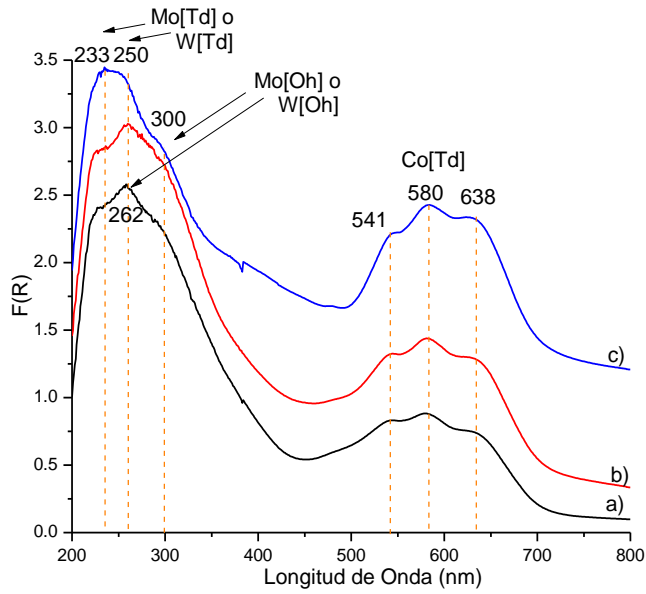


Figura 23: DRS para catalizadores a) $\text{CoMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ b) $\text{CoMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, c) $\text{CoMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$.

3.6.2 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA CON EL MÉTODO DE KUBELKA-MUNK

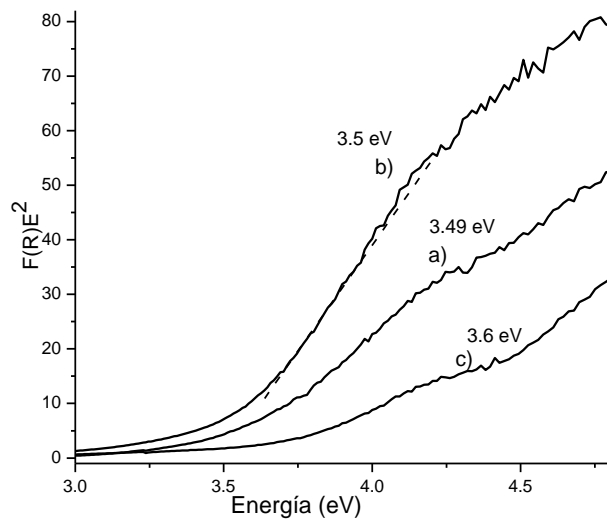


Figura 24: Energía de banda prohibida de catalizadores a) $\text{CoMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{CoMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, c) $\text{CoMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$.

A partir de los espectros de reflectancia, se determinó la energía de banda prohibida con el método de tauc usando la función de Kubelka-Munk, esta técnica permite estimar la dispersión de la fase activa sobre los diferentes soportes

3.7 EVALUACIÓN CATALÍTICA

ACTIVIDAD CATALÍTICA

En la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, se evaluó la actividad catalítica de las formulaciones en un reactor tipo batch, obteniéndose las conversiones que se presentan en la figura 25. Los resultados obtenidos de la actividad catalítica muestran que la conversión de DBT con respecto al tiempo está influenciada con la naturaleza del soporte, comparando dichas conversiones de los catalizadores, se observa una ligera disminución en la conversión cuando se adiciona MgO y Li₂O a la formulación catalítica.

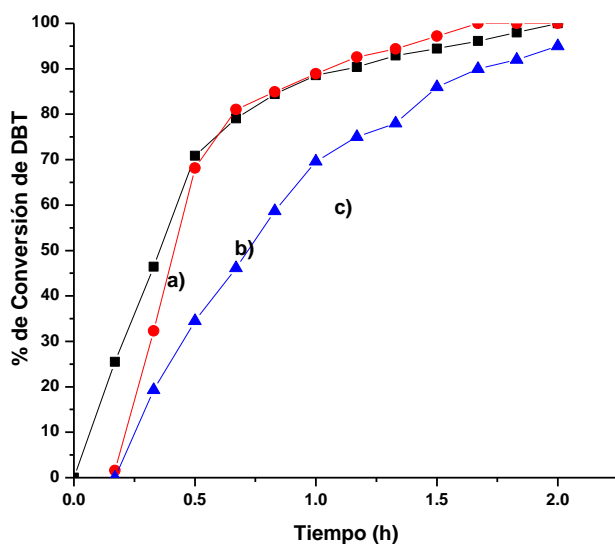


Figura 25: conversión de DBT contra el tiempo de los diferentes catalizadores a) CoMoW/Al₂O₃, b) CoMoW/Al₂O₃-MgO, c) CoMoW/Al₂O₃-MgO-Li₂O

RAPIDEZ DE REACCIÓN

Se determinó la rapidez de reacción obtenida para cada uno de los catalizadores evaluados en un reactor tipo batch o por lotes, obteniéndose valores para la rapidez de reacción de 2.97, 2.81 y 3.26 ($\times 10^{-4}$ l/g_{cat}*s) en condiciones de temperatura de 250°C, presión de 820 psi y una agitación de 1000 rpm.

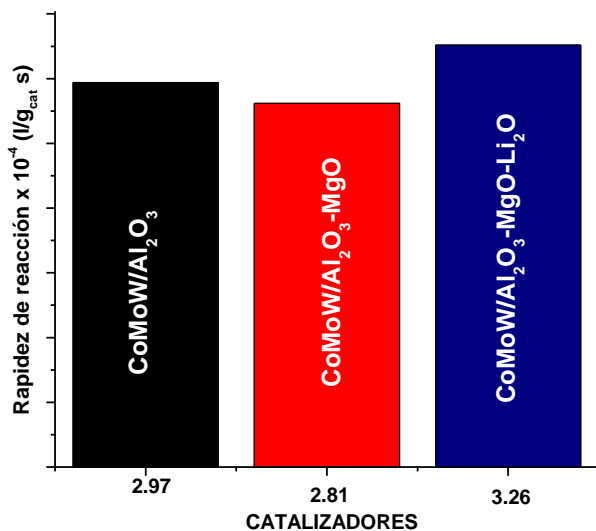


Figura 26: rapidez de reacción para los catalizadores CoMoW/Al₂O₃, CoMoW/Al₂O₃-MgO, CoMoW/Al₂O₃-MgO-Li₂O

CAPITULO IV

DISCUSION DE RESULTADOS

En términos generales se obtuvieron formulaciones catalíticas con área superficial entre los 213 y 179 m²/g, propiedad que no se modificó drásticamente aun posterior a la impregnación de las fases activas sobre los soportes. Es importante hacer notar que se observó un pequeño bloqueo en los poros del material, en los catalizadores soportados en Al₂O₃ y en Al₂O₃-MgO. La estructura cristalina se atribuyó principalmente a la fase de γ -Al₂O₃ y la presencia de una fase cristalina mixta Al_{2.408}Mg_{0.38}O₄. No hay evidencia de líneas de difracción atribuidas a fases cristalinas de MoO₃, WO₃ o Co₃O₄, muy probablemente debido a un efecto de dilución o a que estos cristallitos son de tamaños menores a los 40Å que son tamaños debajo de los límites de la detección de esta técnica.

De la espectroscopia Raman de los catalizadores se observan especies de W y Mo en el intervalo de 750-1000 cm⁻¹ atribuidas a especies en coordinación octaédrica en algunos casos, no obstante que no llegan a la aglomeración de las mismas formando MoO₃ o WO₃. Es importante observar que la ausencia de señales en el espectro Raman asociadas a MoO₃, Co₂O₃ y WO₃ se atribuye a la buena dispersión de los complejos metálicos depositados, lo cual concuerda con lo observado por difracción de rayos X (DRX) y DRS.

La acidez total de las formulaciones catalíticas determinada por la termo desorción de amoniaco disminuye en las formulaciones conteniendo MgO y Li₂O.

En general el desempeño catalítico obtenido por las formulaciones es bueno debido a que se obtienen conversiones arriba del 95 % en todos casos y lo que es importante resaltar del analisis de los productos de reaccion es la relación DSD/HYD

evaluada con la relación de productos obtenidos de la desulfuración directa (BF) respecto a la suma de los productos obtenidos de la ruta de hidrogenación (CHB+DCH), siendo importante enfatizar que la relación de productos se cambia, obteniéndose preferencialmente una mayor proporción de bifenilo, considerándose la formulación que contiene MgO y Li₂O más selectiva hacia la ruta de desulfuración directa.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

- La adición de W para formar el catalizador trimetálico CoMoW, incremento la actividad catalítica de las formulaciones soportadas en Al₂O₃, Al₂O₃-MgO y Al₂O₃ -MgO-Li₂O respecto a la actividad observada en los catalizadores CoMo respectivos.
- El incremento en la rapidez de reacción es alrededor de un orden de magnitud y se obtiene a 250°C, que es una temperatura de reacción menor.
- Las formulaciones CoMoW obtenidas presentan mayor selectividad que la observada en los respectivos catalizadores sin W.
- La selectividad obtenida se atribuye a la disminución de la acidez en la formulación catalítica, observada con la adición de MgO y Li₂O en la formulación

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1]. B. Pawelec, R. Navarro, J. Campos Martin, Towards near Zero-Sulfur liquid fuels: a perspective review, Catal, Sci tech 1, 23-42, (2011).
- [2]. Aziz Fihri, Remi Mahfouz, Abdullah Shahrani, Ihsan Taie, Gasam Alabedi. Pervaporative desulfurization of gasoline: A review. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 107 (2016) 94–105.
- [3]. Secretaria del medio ambiente y recursos Naturales, informe de la situacion del medio ambiente en México del 2015, compendios de estadísticas ambientales.
- [4]. NOM-086-SEMARNAT-SENERTSCFI-2005.
- [5]. INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO, <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>.
- [6]. T.C.Ho. Catalysis Today 98, 2004, 3
- [7]. Turaga U.T, Ma X, Song C, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel.. Catalysis Today 86, (2003), 211–263.
- [8]. Tatiana Klimova, Dora Solís Casados, Jorge Ramírez. New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al₂O₃–MgO (x) mixed oxides. Catalysis today 43 (1998) 135-146.
- [9]. D. Solís-Casados, J Escobar, I Garcia Orozco, T Klimova. Effect of potassium content on the performance of CoMo/Al₂O₃- MgO-K₂O (x) catalysts in hydrodesulfurization of dibenzothiophene. Industrial and engineering Chemistry research, 50-5, (2010) 2755-2761.
- [10]. Duayne D, Whitehurst, Isoda T, Mochida I. Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds, Advances in Catalysis 42, (1998), 345–471.
- [11]. NiMo/Al₂O₃–MgO (x) catalysts: the effect of the prolonged exposure to ambient air on the textural and catalytic properties. Elsevier, catalysis today 98, 2004.
- [12]. Aziz Fihri, Remi Mahfouz, Abdullah Shahrani, Ihsan Taie, Gasam Alabedi. Pervaporative desulfurization of gasoline: A review. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 107 (2016) 94–105.

- [13]. Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. Bataille F, Lemberton J. L, Michaud P, J. Catalysis, 191(2000), 409–422.
- [14]. NiMo/Al₂O₃-MgO(x) catalysts: the effect of the prolonged exposure to ambient air on the textural and catalytic properties. Solís Casados D, Klimova T, Ramirez J, Cortez T Catalysis Today 98, (2007). 99-108.
- [15]. L Escobar-Alarcón, T Klimova, J Escobar-Aguilar, S Romero, C Morales-Ramírez, D Solís-Casados. Preparation and characterization of Al₂O₃-MgO catalytic supports modified with lithium. Fuel 110 (2013) 278-285.
- [16]. Dora Alicia Solís-Casados, Luis Escobar-Alarcón, Tatiana Klimova, Jose Escobar-Aguilar, Enrique Rodríguez-Castellón, Juan A Cecilia, Christian Morales-Ramírez. Catalytic performance of CoMo/Al₂O₃-MgO-Li (x) formulations in DBT hydrodesulfurization. Catalysis Today 271 (2016) 35-44.
- [17]. Surface area and pore texture of catalysts. Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Catalysis Today 41, (1998), 207-219.
- [18]. Catalyst characterization: applications. Leofanti G, Tozzola G, Padovan M, Petrini G, Bordiga S, Zecchina A. Catalysis Today 34, (1997), 329-352.
- [19]. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Brunauer S, Emmett H, Teller E, Journal American Chemical Society 60, (1938), 309–319.
- [20]. Reporting Physisorption data for gas/solid systems. Sing K, Everett D, Haul R. Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603–619.
- [21]. Principios de análisis instrumental. Skoog D, Holler F, Nieman T. 5a edición (2001), ed. Mc Graw–Hill, España.
- [22]. A. Springsteen en Applied Spectroscopy. J. Workman, A. Springsteen (1998), eds. Academic Press, San Diego, cap.6.
- [23]. Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures. Barton D, Shtein M, Wilson R, Journal Phys. Chem B. 103 (1999) 630–640.