

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES CO-MO EN VARIOS SOPORTES
SÍNTESIS DE UN CATALIZADOR CO-MO EN UN SOPORTE DE CARBÓN
ACTIVADO**

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO REQUISITO PARA
LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA**

IRINA MICHELLE ÑACATO ARIAS

irina.nacato@epn.edu.ec

DIRECTOR: Ph. D. Diana Endara Dranichnikova

diana.endara@epn.edu.ec

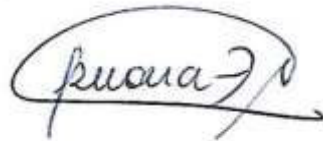
DMQ, Febrero 2022

CERTIFICACIONES

Yo, IRINA MICHELLE ÑACATO ARIAS declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

IRINA MICHELLE ÑACATO ARIAS

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por IRINA MICHELLE ÑACATO ARIAS, bajo mi supervisión.



DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA
DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

IRINA MICHELLE ÑACATO ARIAS

DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA

DEDICATORIA

Dedico con todo mi corazón este trabajo a mis padres, sin su amor, paciencia, esfuerzo y apoyo no estaría en este punto de mi vida. Mami, gracias por despertarme con una sonrisa en las mañanas cuando estaba cansada y no quería seguir. Papi, me duele mucho que ya no estés aquí, pero como siempre te prometí, voy a enseñar ciencia a los demás y vas a estar orgulloso.

A mi hermana Nicole, por todas las desveladas viendo series mientras hacíamos deberes, los bocadillos nocturnos y por brindarme apoyo incondicional.

A mi hermanita pequeña Ana Paula, gracias por toda la alegría que me has entregado desde que llegaste a nuestra vida.

A todo el resto de mi familia, que muchas veces sus palabras de apoyo fueron suficientes para continuar.

A mi novio Dennis, gracias por estar siempre cuando te necesitaba.

A mis amigos de la universidad, Melanie, Isamar, Andrea, Daniel y Diana.

Al Coro Mixto Politécnico, por complementar mi formación integral y entregarme muy buenos amigos.

AGRADECIMIENTO

Agradezco al Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) por permitirme el uso de las instalaciones para desarrollar este proyecto y a Ph. D. Diana Endara Dranichnikova por ser mi director en el desarrollo del proyecto y permitir que se complete de la mejor forma a pesar de los inconvenientes.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIONES	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA.....	II
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTO	IV
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	V
RESUMEN	1
ABSTRACT	1
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA	2
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	3
CONCLUSIONES	6
REFERENCIAS.....	6
ANEXOS	8

Síntesis de un Catalizador Co-Mo en un Soporte de Carbón Activado

Ñacato Irina ¹

¹Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Quito, Ecuador

RESUMEN: La catálisis heterogénea es la más aplicada industrialmente, se fundamenta en el uso de metales, óxidos o sales dispersas en la superficie interna de un soporte poroso, los hidroprocesamientos en refinerías emplean catalizadores tipo sulfuros metálicos de Molibdeno y Cobalto. El objetivo del presente trabajo es sintetizar y caracterizar catalizadores de carbón activado con Cobalto y Molibdeno, para lo cual, se plantearon 3 métodos de impregnación de la fase activa, 2 métodos directos y uno sucesivo. Mediante un análisis morfológico y cuantitativo de la fase activa fue seleccionada la impregnación sucesiva con la finalidad de evitar aglomeraciones y la preferencia en el soporte. El espectro FTIR permitió señalar diferencias entre el carbón activado sin impregnación y posterior a la adición de Co y Mo, mientras que el difractograma del catalizador confirmó la presencia de la fase MoO₃ necesaria para promover a MoS₂. El área superficial del catalizador soportado obtenido por un análisis BET disminuyó en 5,55 % lo que representa una buena aplicabilidad para el desarrollo de reacciones en la superficie.

Palabras clave: carbón activado, catalizador soportado, impregnación directa, impregnación sucesiva.

Synthesis of a Co-Mo Catalyst on an Activated Carbon Support

ABSTRACT: Heterogeneous catalysis is the most applied industrially, it is based on the use of metals, oxides or salts dispersed on the internal surface of a porous support, hydroprocessing in refineries use catalysts such as Molybdenum and Cobalt metal sulfides. The objective of the present work is to synthesize and characterize activated carbon catalysts with Cobalt and Molybdenum, for which, 3 methods of impregnation of the active phase were proposed, 2 direct methods and one successive. By means of a morphological and quantitative analysis of the active phase, successive impregnation was selected to avoid agglomerations and support preference. The FTIR spectrum revealed differences between the activated carbon without impregnation and after the addition of Co and Mo, while the diffractogram of the catalyst confirmed the presence of the MoO₃ phase necessary to promote MoS₂. The surface area of the supported catalyst obtained by BET analysis decreased by 5.55 %, which represents a good applicability for the development of reactions on the surface.

Keywords: activated carbon, supported catalyst, direct impregnation, successive impregnation.

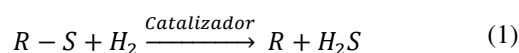
1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas los catalizadores han representado un papel importante en la sociedad porque se encuentran involucrados en aspectos necesarios para la vida como energía, alimentos, agua y procesos industriales. La esencia fundamental de muchos procesos químicos operados con éxito ha sido el diseño de catalizadores, por lo tanto, la innovación en catálisis es importante para responder a cuestiones clave a las que se enfrenta la sociedad (Catlow et al., 2016).

La catálisis heterogénea es la más empleada industrialmente, aproximadamente en un 80%, los motivos principales de su uso abarcan la facilidad de separación, regeneración y recuperación del catalizador. En el ámbito de la catálisis heterogénea existe una amplia clasificación de los catalizadores por el tipo del principal componente, donde se puede encontrar los catalizadores tipo sulfuros metálicos (Bartholomew & Farrauto, 2006).

Los catalizadores sulfurados son de gran interés industrial en la actualidad por su aplicación en la refinación del petróleo para hidroprocesamientos como la hidrodesulfurización e hidrodesnitrogenación (Weisser & Landa, 1973).

La hidrodesulfurización (HDS) de las fracciones de petróleo ha sido una de las mayores operaciones catalíticas en la industria de petróleo porque busca la eliminación de azufre de las fracciones de petróleo mediante un proceso catalítico (Fraga, 1991). Las reacciones de hidrodesulfurización de estas fracciones de petróleo está representada genéricamente en la ecuación 1, la reacción requiere hidrógeno en un proceso catalítico que remueve el azufre (Schuit & Gates, 1973).



Donde R representa un compuesto o radical orgánico.

Los catalizadores más empleados son soportados, en este tipo de catalizadores, el metal, óxido o sal se encuentra disperso en la superficie interna de un soporte poroso (Neimark et al., 1981). Generalmente, se emplean soportes de alúmina o alúmina-sílica con una fase activa de óxidos sulfurados de un elemento del Grupo VIB (Mo o W), el más empleado es un sistema basado en MoS₂. El uso del Mo en HDS presenta una buena actividad entre los sulfuros de metales de transición, además de un costo relativamente bajo. Además, se ha demostrado que otros metales del Grupo VIII (Co o Ni) funcionan como promotor de la formación de la fase activa (Topsøe et al., 1984).

Este tipo de catalizadores pueden contener a lo mucho un 10 a 20% de estos metales. Los catalizadores CoMo/Al₂O₃ han sido los más empleados por proporcionar una alta dispersión de la fase metálica activa y buenas propiedades mecánicas, sin embargo, presentan algunas problemáticas, principalmente la reacción de los soportes con los componentes metálicos para formar especies catalíticamente inactivas entre la alúmina amorfa y los óxidos de metales de transición, por este motivo se han desarrollado soportes alternativos, por ejemplo, zeolitas, óxidos metálicos, tamices moleculares mesoporosos, incluyendo el carbón activado. Estudios realizados muestran la efectividad de catalizadores soportados en carbón activado para la hidrodesulfurización (Abotsi & Scaroni, 1989).

Uno de los principales usos del carbón activado en catálisis es su empleo como soporte de las fases activas en diversas reacciones (Regalbuto, 2007), debido a su elevada área superficial, capacidad de controlar la distribución del tamaño de los poros y la fácil recuperación de los metales activos. Otra ventaja del carbón activado es la abundancia de precursores orgánicos para su síntesis lo cual implica un bajo costo (Walker, 1990).

La preparación de catalizadores soportados implica 3 pasos: el primero es la deposición de componentes activos mediante un método de impregnación. La impregnación se desarrolla de diferentes formas, donde el soporte puede o no contener agua o disolvente y se conoce como método de "impregnación en seco" (Lekhal et al., 2001), si el soporte ha sido previamente humedecido se refiere como "impregnación de soporte húmedo" (Liu et al., 2008).

En el caso de una impregnación de soporte seco, se sumerge un soporte seco en una solución con los precursores metálicos deseados, donde los precursores metálicos penetran por fuerzas de capilaridad, si se añade el líquido suficiente para llenar los poros, se denomina impregnación del volumen de poros o impregnación capilar (Zhu et al., 2013). Después de la impregnación, el secado se emplea para evaporar el solvente del soporte. Finalmente, se lleva a cabo la reducción y calcinación del catalizador elaborado (Liu et al., 2008).

El presente trabajo presenta la elaboración y comparación de catalizadores de carbón activado como soporte para el

Co-Mo mediante diferentes métodos de impregnación directa y sucesiva. Los catalizadores serán caracterizados mediante técnicas analíticas: DRX, MEB, BET y FTIR para determinar la mejor técnica de síntesis.

2. METODOLOGÍA

3.1 Reactivos

Los reactivos empleados para el desarrollo del presente trabajo fueron: heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O, Aldrich 99%), nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂*6H₂O, Aldrich 98%) como precursores de la fase metálica y etilenglicol.

El soporte empleado fue: carbón activado granular Calgon 6x12 GRC-20.

3.2 Caracterización del carbón activado

3.2.1 Contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo

Se taró un crisol por 30 min en una mufla a 950°C, se pesó aproximadamente 1g de la muestra pulverizada y se agregó al crisol tarado previamente, el crisol se introdujo con su tapa a 950°C durante 7min, posteriormente se enfrió en un desecador hasta temperatura ambiente y se pesó el crisol con la muestra para obtener la cantidad de volátiles. Luego se colocó el crisol sin tapa por 2h en la mufla a 950°C, se dejó enfriar y se pesó el crisol con la muestra para obtener la cantidad de cenizas (Council for Mineral Technology, 1987).

3.2.2 Análisis BET

Las áreas superficiales y los volúmenes de poro de los soportes se obtuvieron a partir de isotermas de adsorción/desorción de N₂ medidas en un equipo QUANTACHROME Instruments Nova4200e. Antes de las mediciones, las muestras se desgasificaron a 150 °C durante 18h, las mediciones se calcularon utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

3.3 Impregnación de la fase activa

3.3.1 Impregnación capilar: directa

Se empleó el procedimiento descrito por Pawelec et al (2008) donde el cobalto y molibdeno fueron impregnados con una carga de Mo del 7 % y Co al 3 % a través de una solución acuosa mixta que contiene el mismo volumen de poros de la solución agregada, se añadió 5 ml de etilenglicol en agitación. Las muestras se secaron a 100 °C por 8 h. A continuación, las muestras se calcinaron a 500 °C durante 4,5 h.

3.3.2 Impregnación en húmedo: directa

Se siguió el procedimiento descrito por Saleh et al (2018) en el que se dispersan 5 g de carbón activado en 100 mL de agua destilada con agitación a 50 °C durante 30 min, luego se introdujeron 50 ml de la solución acuosa de heptamolibdato de amonio y nitrato de cobalto con una carga del 1 5% de Mo y 5 % de Co y se mantuvo en agitación a 80 °C por 4 h, se introdujo 5 ml de etilenglicol, el catalizador obtenido se filtró y se secó a 100 °C por 8 h. A continuación, las muestras se calcinaron a una temperatura de 400 °C.

3.3.3 Impregnación capilar: sucesiva

Se siguió el procedimiento descrito por Farag et al (1998) donde se vertió sobre el soporte de carbón la cantidad necesaria de heptamolibdato de amonio a una carga del 7 % disuelto en agua para obtener una solución en volumen igual al volumen de poro, junto con 5 ml de etilenglicol en agitación durante 1 h, se mantuvo en secado a temperatura ambiente durante 18 h seguido el secado en un horno por 2 h a 100 °C. A continuación, las muestras se calcinaron a 500 °C durante 4,5 h. Posteriormente se añadió la solución acuosa de nitrato de cobalto a la concentración apropiada con una carga del 3 % empleando el mismo procedimiento descrito con la sal de molibdeno.

3.4 Caracterización del catalizador soportado

La caracterización de los catalizadores preparados se realizó en un microscopio electrónico de barrido Vega Tescan para determinación de la morfología del catalizador. También se empleó un microanalizador de rayos X Bruker para determinar la composición química elemental de la superficie del soporte.

El análisis de difracción de rayos X se realizó en un difractor D8 ADVANCE Bruker equipado con un anticátodo de CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), para 2θ entre 10° y 80°, usando un paso de 0.1° con un tiempo de integración de 4 s para identificar la fase y comparar con la base de datos JCPDS.

Se realizó el análisis de espectrofotometría de absorción atómica y un análisis de Espectrofotometría Infrarrojo (FTIR) en el equipo FTIR/NIR Spectrometer Perkin Elmer.

Finalmente, las áreas superficiales y los volúmenes de poro de los soportes se obtuvieron a partir de isothermas de adsorción/ desorción de N₂ medidas en un equipo QUANTACHROME Instruments Nova4200e. Antes de las mediciones, las muestras se desgasificaron a 150°C durante 18h, las mediciones se calcularon utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo

En la tabla 1 se presenta el contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo.

Tabla 1. Contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo

	Composición (%)
Volátiles	19,45
Cenizas	2,19
Carbón fijo	78,35

El contenido de volátiles representa el grado de evolución que ha sufrido la materia orgánica original (Honaker et al., 2006), por lo tanto, al ser carbón activado el contenido de volátiles es inferior al del carbón antes de su activación. El contenido de cenizas es bajo en comparación a los otros parámetros en estudio, generalmente varía entre 1 y 12% y refleja la pureza del carbón al ser principalmente compuesto de sílice, alúmina, hierro, metales alcalinos y alcalinotérreos (Suzuki, 1990). Además, el contenido de cenizas es un factor importante para considerar, debido a su influencia en un aumento o disminución de la hidrofilia del carbón activado (Othmer, 2000).

3.2 Propiedades de superficie y textura del carbón activado

En la tabla 2 se presentan las características obtenidas para el carbón activado (CA) como área superficial, volumen de poro y el tamaño de poro. Adicionalmente en el anexo 1 se presenta las isothermas de fisisorción para el carbón activado.

Tabla 2. Características obtenidas por fisisorción de N₂ para el carbón activado

Característica	Valor
Área superficial (m ² /g)	9,736E+02
Volumen de poro (cm ³ /g)	3,704E-01
Tamaño de poro (nm)	1,838E-01

El área superficial y el volumen de poro pueden variar en un amplio rango dependiendo del tipo de material y las condiciones de activación o carbonización, el tamaño de poro es menor que 2nm, por lo tanto, es un carbón de tipo microporoso (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).

Los microporos confieren al carbón activado una elevada área superficial y capacidad de retención, el área superficial para el carbón activado microporoso varía entre 500-1500m²/g (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).

3.3 Morfología de los diferentes catalizadores

En la figura 1, 2 y 3 se presenta la morfología de los catalizadores obtenidos mediante impregnación capilar directa (CN001), impregnación en húmedo (CN002) e impregnación sucesiva capilar (CN003) respectivamente,

acompañado del análisis químico elemental de la superficie del catalizador.

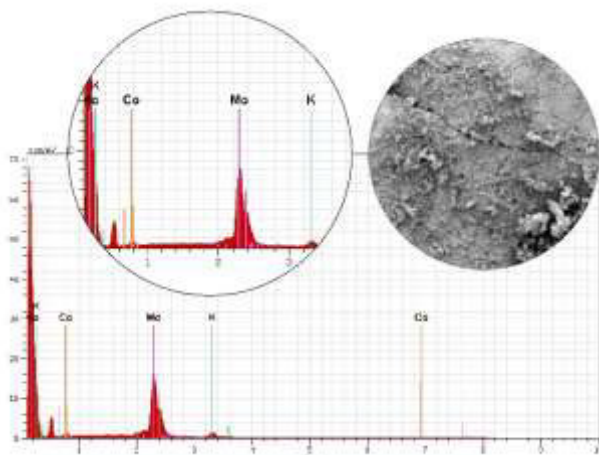


Figura 1. Análisis químico y morfología del catalizador obtenido mediante impregnación capilar CN001

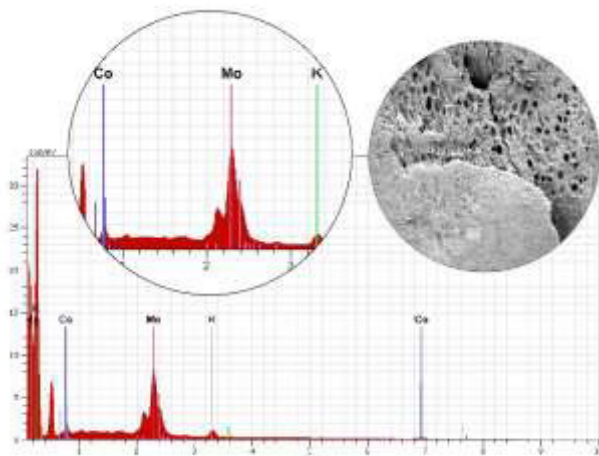


Figura 2. Análisis químico y morfología del catalizador obtenido mediante impregnación húmeda CN002

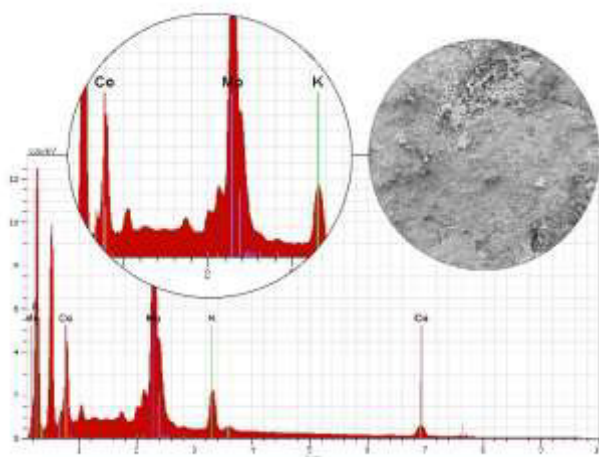


Figura 3. Análisis químico y morfología del catalizador obtenido mediante impregnación sucesiva capilar CN003

En las imágenes SEM presentadas por los diferentes catalizadores no se presentan cambios en la estructura, a pesar de que la morfología es diferente, el catalizador CN001 y CN003 contiene aglomerados de partículas más

grandes, incluso se observa el atrapamiento superficial de especies de Mo y Co, en cambio en el catalizador CN002 la impregnación se mantiene de manera dispersa, y, por lo tanto, reduce la tendencia a formar aglomeraciones. El análisis químico de la superficie indica la presencia de Mo, Co y K en la superficie del catalizador. El potasio La presencia de potasio es resultado de la activación del carbón activado intercalada entre las capas de grafeno de las partículas de carbono (Yan & Sorial, 2011). En el anexo II se presentan los resultados completos obtenidos.

3.4 Análisis de composición

En la tabla 3 se presentan los porcentajes obtenidos del análisis por absorción atómica para el Co y Mo elemental.

Tabla 3. Composición de Co y Mo final en los diferentes catalizadores

Tipo de impregnación	Nombre del catalizador	%Mo	%Co
Directa: capilar	CN 001	6,41	2,51
Directa: húmedo	CN 002	14,70	4,25
Sucesiva: capilar	CN 0003	6,92	2,89

El perfil de concentración del compuesto impregnado depende de las condiciones de transferencia de masa dentro de los poros durante la impregnación (Schwarz, 1995). Cuando un soporte seco es inmerso en una solución de impregnación, la solución es absorbida en los poros mediante presión capilar y, al mismo tiempo empieza la difusión y adsorción del impregnante (Komiyama, 1985). Este flujo depende del tiempo de la solución para impregnación, el tiempo termina al ser alcanzado el centro del soporte, posteriormente sólo continúan la difusión y adsorción (Vincent, 1974).

La formación de aglomerados en la muestra CN001 es consecuencia de interacciones débiles del precursor activo con el soporte, en ausencia de interacciones fuertes el proceso de secado da como resultado una redistribución severa de las especies impregnadas, y el soporte no queda cubierto de manera homogénea (Schwarz, 1995).

Por otro lado, en la impregnación en húmedo de la muestra CN002 no existen aglomerados pero la fase activa se encuentra dispersa, ya que la cantidad de precursor en la superficie del catalizador depende significativamente de las condiciones durante los primeros pasos en la preparación del catalizador, y la impregnación se fundamenta en difusión, más que por capilaridad (Liu et al., 2008).

La impregnación de los catalizadores CN001 y CN002 son resultado de una solución binaria de los precursores metálicos de Co y Mo, en el caso del catalizador CN003 se añadió primero el precursor metálico y luego el promotor. Es ampliamente reconocido que la adición de Co junto al Mo mejora la actividad de HDS, por su aplicación como precursor para la reacción (Vasudevan & Fierro, 1996). Sin embargo, se ha reportado que, al ser el Mo impregnado

primero, se logra una buena dispersión de Co (Ratnasamy & Knözinger, 1978) como consecuencia de que la superficie no indicó preferencia por un componente al no provenir de una solución binaria (Chand & Goyal, 2005).

Mediante los datos de la tabla 3 se demuestra que existe un porcentaje inferior al añadido en la impregnación, tanto para el Mo y Co. Sin embargo, el catalizador CN001 demostró la formación de aglomeraciones en la superficie, representando no homogeneidad, mientras que el catalizador CN002 reflejó una consistencia dispersa, pero el Mo y Co se encuentran en menor cantidad. Es importante la cantidad impregnada de Mo y Co, ya que la actividad catalítica se relaciona directamente con la cantidad de la fase activa del catalizador soportado (Farg et al., 1998). Con la finalidad de evitar aglomeraciones y menor porcentaje de impregnación del Mo y Co en la fase activa se ha seleccionado el catalizador CN003 para su caracterización y analizar su factibilidad de aplicación en la hidrodesulfurización de diésel automotriz.

El análisis FTIR fue utilizado para caracterizar el carbón activado y el catalizador CAMoCo seleccionado para la identificación de grupos funcionales. Los espectros FTIR se presenta en la figura 4.

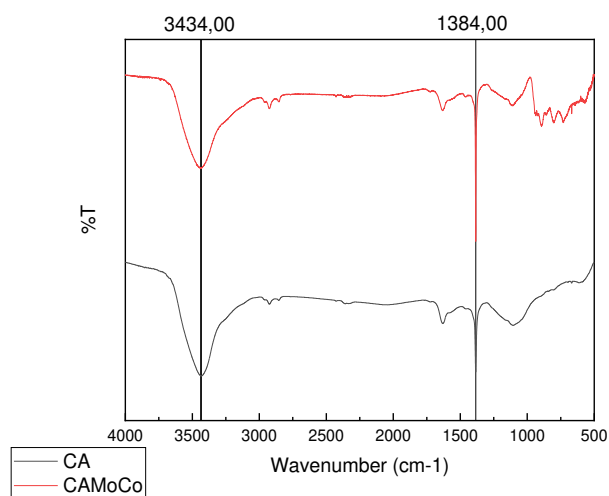


Figura 4. Espectro FTIR de CA y CAMoCo CN003

En la figura 4 se determinaron anchos de banda entre 3450-3400 cm^{-1} que representa el ancho de banda representativo de la vibración de estiramiento del grupo funcional hidroxilo O-H, entre 2950-2880 cm^{-1} se refiere al estiramiento C-H en el grupo alcano. Las bandas en 1634 y 1610 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento C=C de aromáticos y alquenos. Las bandas existentes a 1384 cm^{-1} corresponden a las flexiones de los grupos CH_3 (Acevedo et al., 2016). Los cambios en el espectro en rangos inferiores a 1000 cm^{-1} ocurren como resultado de la incorporación de Co con Mo en el catalizador, que produce la fase Co-Mo-O precursora de la fase Co-Mo-S responsable de la actividad de HDS (Wivel et al., 1981).

Los resultados de difracción de rayos X se presentan en la figura 5 que contiene el difractograma para el carbón activado impregnado CAMoCo.

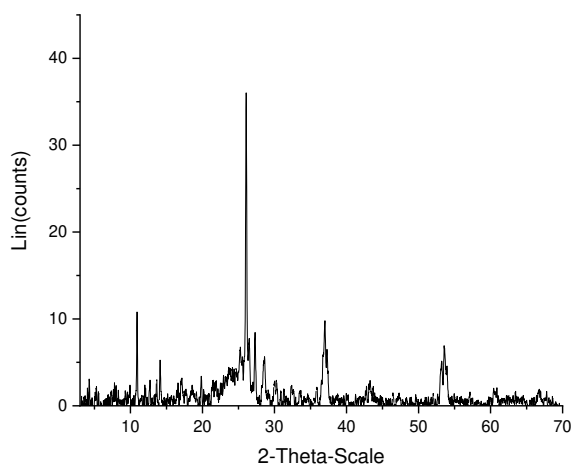


Figura 5. Difractograma de la muestra de CAMoCo CN003

Mediante el difractograma se determinó varios picos de difracción entre 25 y 28° son característicos del carbón activado. Los picos observados a 14,5°, 27,3° y 28,2° corresponden a la fase de MoO_3 , también existen picos representativos de la fase MoO_2 con los picos a 37°, 54° (Hyun Koo et al., 2016). Un pico representativo de la imagen a 26,5° confirmó la presencia de la fase CoMoO_4 al ser un pico de alta intensidad forma una cristalinidad alta. Los picos existentes a 36° y 43° son representativos de la fase CoO (Zhuo et al., 2009).

Debido a las fases encontradas mediante el análisis de difracción de rayos X se puede inferir que existe Mo oxidado en fase MoO_3 , según un estudio de (Pawelec et al., 2008) las especies MoO_3 ubicadas en la superficie del catalizador son el origen de la fase MoS_2 . Sin embargo, es importante la adición de Co y su aplicabilidad como efecto promotor al encontrarse dispersado atómicamente en los planos de borde de las formaciones MoS_2 en la estructura básica de la fase Co-Mo-S (Wivel et al., 1981).

3.5 Resultados de fisisorción

En la tabla 4 se presentan las características obtenidas por fisisorción de N_2 para el carbón activado impregnado.

Tabla 4. Características obtenidas por fisisorción de N_2 para el carbón activado impregnado

Característica	Valor
Área superficial (m^2/g)	9,184E+02
Volumen de poro (cm^3/g)	3,494E-01
Tamaño de poro (nm)	1,838E-01

El área superficial ha sufrido un decremento del 5,66 % aproximadamente, sin embargo, todavía es bastante extensa para el desarrollo de las reacciones de hidrodesulfurización. El volumen de poro no ha disminuido significativamente y

el tamaño de poro se mantiene igual. En la figura 6 se presentan las isotermas de adsorción-desorción para el carbón activado CN003, la isoterma presenta una meseta casi horizontal y paralela al eje de presión, a presiones relativas más altas es pequeña y tiende a estabilizarse, esta descripción corresponde a las isotermas de tipo I (Chand & Goyal, 2005).

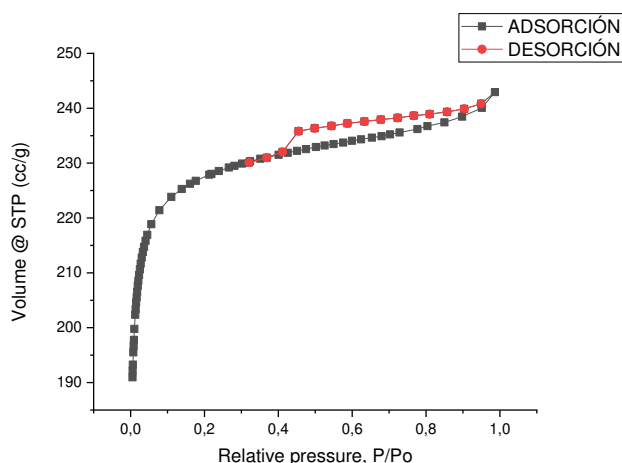


Figura 6. Isotermas adsorción-desorción para el carbón activado CN003

Sin embargo, debido a la naturaleza microporosa del soporte, los catalizadores de sulfuros de metales de transición con soporte de carbono no son empleados para HDS de dibenzotiofenos (DBT), debido a que las reacciones involucran moléculas grandes como DBT's (Vasudevan & Fierro, 1996), la solución a la problemática asociada al carbón activado de estudio y con la finalidad de emplear su alta área superficial para el desarrollo de las reacciones catalíticas. Vissers et al, (1987) plantea el uso de soportes combinados, de forma que el soporte de alúmina se recubra con una capa fina de carbón antes de la impregnación del catalizador.

4. CONCLUSIONES

Se prepararon catalizadores mediante diferentes métodos de impregnación directa: capilar y húmeda e impregnación sucesiva, mediante un análisis de composición y las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido se prefirió un método de impregnación debido a la menor formación de aglomerados y buena dispersión de la fase activa que se obtiene con la impregnación sucesiva del precursor metálico, Mo, y posteriormente el promotor Co.

Mediante el espectro FTIR se determinaron grupos funcionales del carbón activado antes y después de la impregnación, donde se apreciaron cambios debido a la impregnación de la fase activa.

El difractograma para el catalizador impregnado permitió obtener las fases en las que se encontraba el Mo como MoO_2 y MoO_3 que es el origen de la fase MoS_2 fundamental para la hidrodesulfurización.

El área superficial del catalizador soportado disminuyó en 5,66 % implicando una buena aplicabilidad para el desarrollo de reacciones superficiales. Mientras que el volumen de poro y el tamaño de poro casi no se vieron afectados por la presencia de la fase activa.

REFERENCIAS

- Abotsi, G., & Scaroni, A. (1989). A Review of Carbon-Supported Hydrodesulfurization Catalysts. *Fuel Processing Technology*, 22, 107–133. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(89\)90028-3](https://doi.org/10.1016/0378-3820(89)90028-3)
- Acevedo, S., Galicia, L., Plaza, E., Atencio, R., Rodríguez, A., & Gonzáles, E. (2016). Carbón activado preparado a partir de carbón mineral bituminoso activado con hidróxido de potasio. *Revista Técnica de La Facultad de Ingeniería Universidad Del Zulia*, 39(2), 64–70.
- Bartholomew, C., & Farrauto, R. (2006). *Fundamentals of industrial catalytic processes* (2nd ed., Vol. 1). John Wiley & Sons, I.
- Catlow, R., Davidson, M., & Hardacre, C. (2016). Catalysis making the world a better place. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 374(2061), 15–16. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0089>
- Chand, R., & Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group.
- Council for Mineral Technology. (1987). Volatile content. In *Testing of activated carbons* (pp. 24–25). MINTEK.
- Farag, H., Whitehurst, D., & Mochida, I. (1998). Synthesis of Active Hydrodesulfurization Carbon-Supported Co-Mo Catalysts. *Relationships between Preparation Methods and Activity/Selectivity*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(9), 3533–3539. <https://doi.org/10.1021/ie980077k>
- Fraga, S. (1991). *Química Teórica* (Vol. 3). Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Honaker, R., Ozsever, A., & Parekh, B. (2006). Selective detachment process in column flotation froth. *Minerals Engineering*, 19(6–8), 687–695. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.019>
- Hyun Koo, K., Chang-Whan, L., Minsoo, K., Joo Hyeng, O., Shin Ae, S., Seong-Cheol, J., Chang Won, Y., Jonghee, H., Sung Pil, Y., Suk Woo, N., Dae-Ki, C., Yong-gun, S., & Hyung Chul, H. (2016). Preparation of CoMo/Al₂O₃, CoMo/CeO₂, CoMo/TiO₂ catalysts using ultrasonic spray pyrolysis for the hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.040>

- Inglezakis, V., & Pouloupoulos, S. (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*. Elsevier.
- Komiyama, M. (1985). Design and Preparation of Impregnated Catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 27(2), 341–372. <https://doi.org/10.1080/01614948508064738>
- Lekhal, A., Glasser, B., & Khinast, J. (2001). Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalysts. *Chemical Engineering Science*, 56, 4473–4487. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00120-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00120-8)
- Liu, X., Khinast, J. G., & Glasser, B. J. (2008). A parametric investigation of impregnation and drying of supported catalysts. *Chemical Engineering Science*, 63(18), 4517–4530. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.06.013>
- Neimark, A., Kheifets, L., & Fenelov, B. (1981). Theory of preparation of supported catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 20(3), 439–450. <https://doi.org/10.1021/i300003a006>
- Othmer, K. (2000). Activated carbon. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (pp. 1–34).
- Pawelec, B., Castaño, P., & Zepeda, T. (2008). Morphological investigation of nanostructured CoMo catalysts. *Applied Surface Science*, 254(13), 4092–4102. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.12.063>
- Ratnasamy, P., & Knözinger, H. (1978). Infrared and optical spectroscopic study of Co-Mo-Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 54(2), 155–165. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90038-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90038-6)
- Regalbuto, J. (2007). *Catalyst Preparation: Science and Engineering*. Taylor & Francis Group.
- Saleh, T., AL-Hammadi, S., Munkaila, I., & Mustaqeem, M. (2018). Synthesis of molybdenum cobalt nanocatalysts supported on carbon for hydrodesulfurization of liquid fuels. *Journal of Molecular Liquids*, 15, 715–721. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.118>
- Schuit, G., & Gates, B. (1973). Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization. *AICHE Journal*, 19(3), 417–438. <https://doi.org/10.1002/aic.690190303>
- Schwarz, J. (1995). Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chemical Reviews*, 95, 477–510. <https://doi.org/10.1021/cr00035a002>
- Suzuki, M. (1990). *Adsorption Engineering*. Elsevier.
- Topsøe, H., Candia, R., Topsøe, N.-Y., Clausen, B., & Topsøe, H. (1984). On The State of the Co-MO-S Model. *Bulletin Des Sociétés Chimiques Belges*, 93(8–9), 783–806. <https://doi.org/10.1002/bscb.19840930820>
- Vasudevan, P., & Fierro, J. (1996). A Review of Deep Hydrodesulfurization Catalysis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 38(2), 161–188. <https://doi.org/10.1080/01614949608006457>
- Vincent, R. (1974). Concentration profiles in impregnation of porous catalysts. *Journal of Catalysis*, 35(2), 206–217. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(74\)90199-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(74)90199-7)
- Vissers, J., Lensing, T., Beer, V., & Prins, R. (1987). Carbon Black composites as carrier materials for sulphide catalysts. *Applied Catalysis*, 30, 21–31. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81008-8](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81008-8)
- Walker, P. (1990). Carbon: An old but new material revisited. *Carbon*, 28(2), 261–279. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(90\)90001-F](https://doi.org/10.1016/0008-6223(90)90001-F)
- Weisser, D., & Landa, S. (1973). *Sulfide Catalysts, Their Properties and Applications*. Pergamon.
- Wivel, C., Candia, R., Clausen, B., Mørup, S., & Topsøe, H. (1981). On the catalytic significance of a Co-Mo-S phase in Co-MoAl₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: Combined in situ Mössbauer emission spectroscopy and activity studies. *Journal of Catalysis*, 68(2), 453–463. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90115-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90115-9)
- Yan, L., & Sorial, G. (2011). Chemical Activation of bituminous coal for hampering oligomerization of organic contaminants. *Journal of Hazardous Materials*, 197, 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.093>
- Zhu, X., Cho, H., Pasupong, M., & Regalbuto, J. (2013). Charge-Enhanced Dry Impregnation: A Simple Way to Improve the Preparation of Supported Metal Catalysts. *American Chemical Society Catalysis*, 3, 625–630. <https://doi.org/10.1021/cs3008347>
- Zhuo, L., Ge, J., CaO, L., & Tang, B. (2009). Solvothermal Synthesis of CoO, Co₃O₄, Ni(OH)₂ and Mg(OH)₂ Nanotubes. *Crystal Growth & Design*, 9, 1–6. <https://doi.org/10.1021/cg070482r>

ANEXOS

ANEXO I. DATOS ANÁLISIS BET

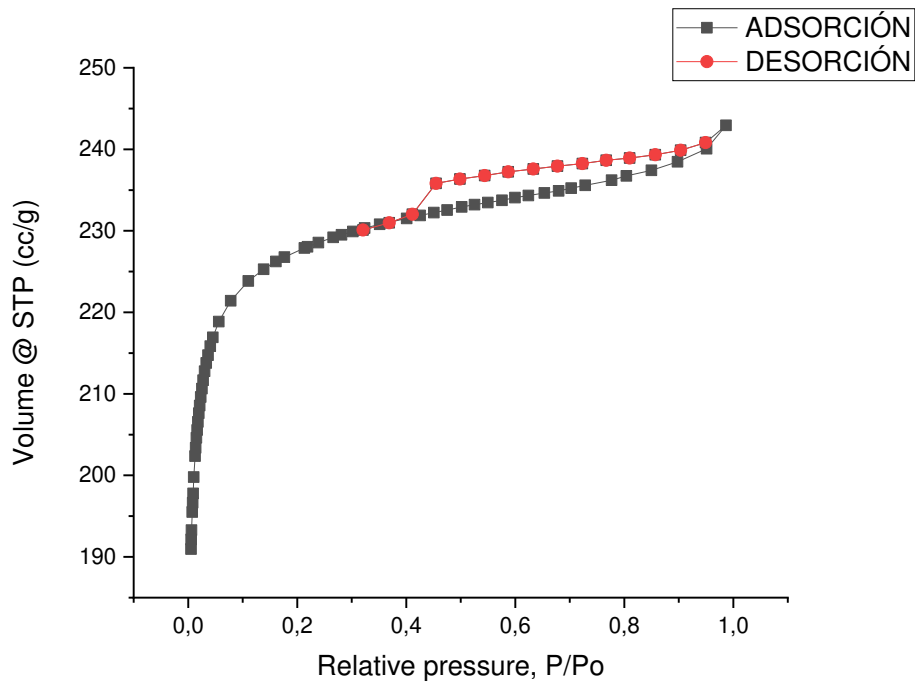
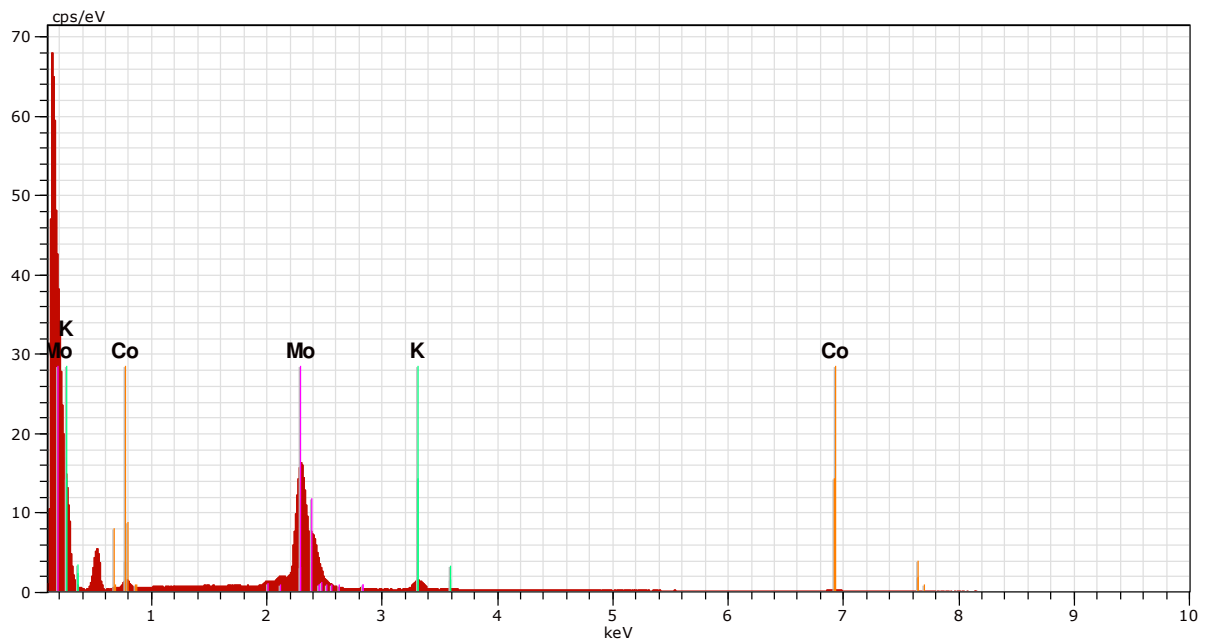


Figura A1. Curva adsorción-desorción para el carbón activado Calgon obtenido mediante el programa Origin

ANEXO II. Resultados análisis cuantitativo obtenido en MEB

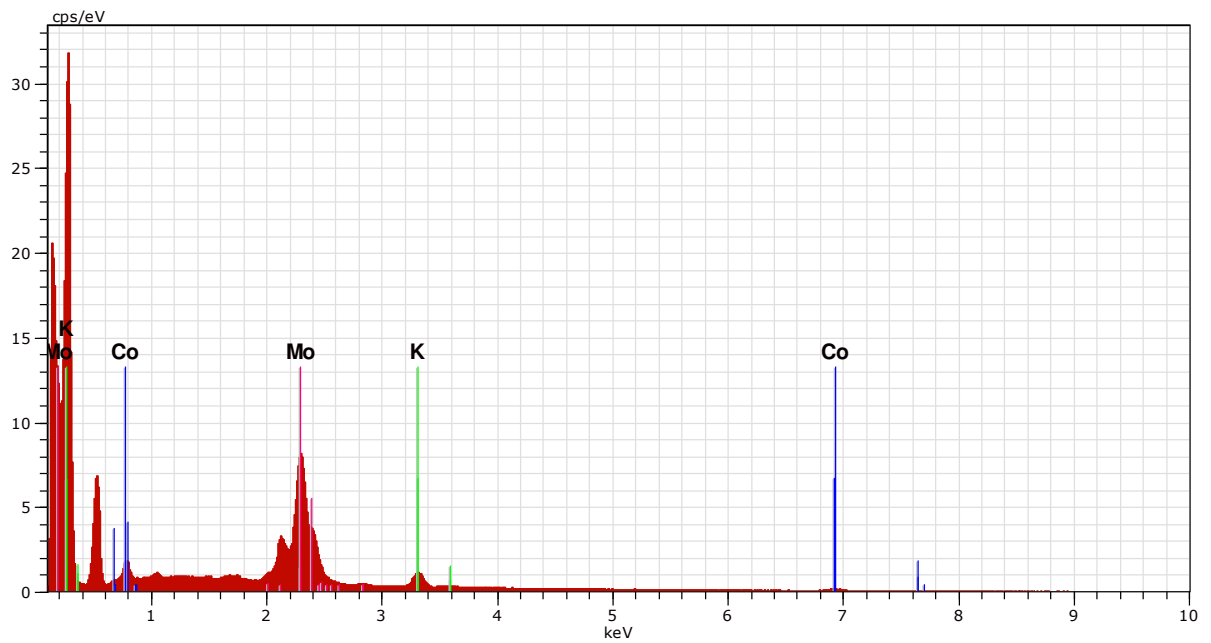
CN001



CN01 3 Fecha:2/8/2022 12:07:58 PM HV:10.0kV D. imp.:36.06kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Mo	42	L-series	61.99	89.65	80.72	2.23
K	19	K-series	3.82	5.53	12.22	0.16
Co	27	L-series	3.33	4.82	7.07	0.51
Total:			69.14	100.00	100.00	

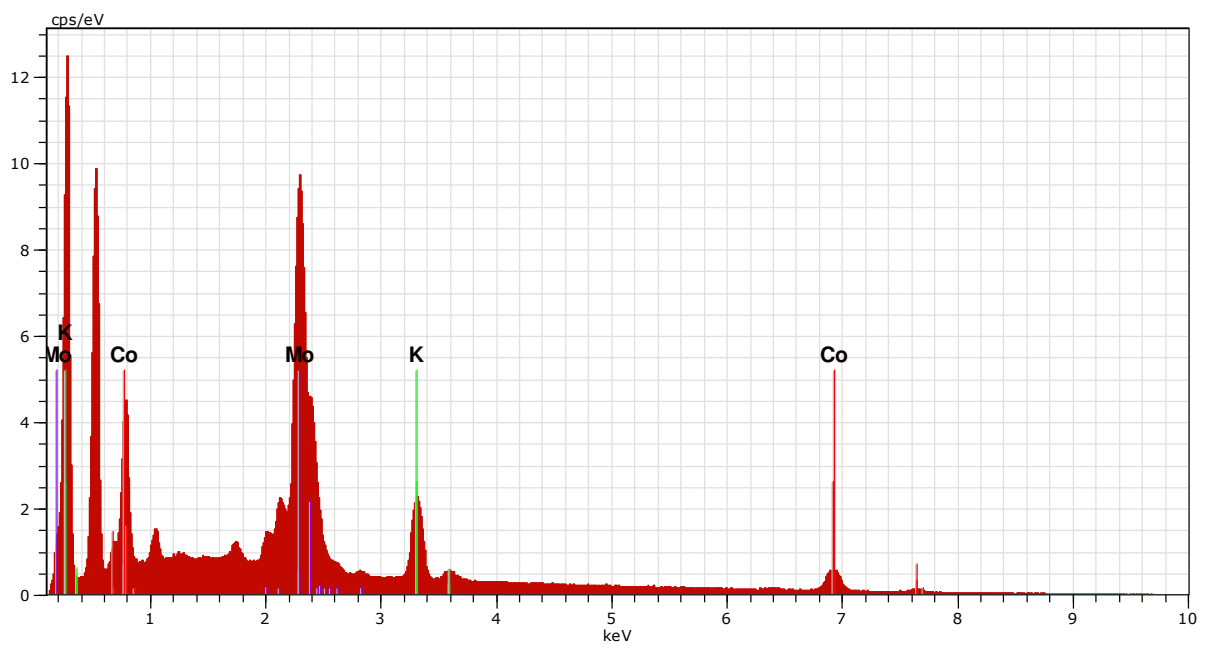
CN002



CN02 4 Fecha:2/8/2022 12:13:01 PM HV:10.0kV D. imp.:32.72kcps

El AN	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Mo 42	L-series	39.97	79.19	66.41	1.45
Co 27	L-series	6.73	13.34	18.21	0.91
K 19	K-series	3.77	7.48	15.38	0.16
Total:		50.48	100.00	100.00	

CN003



CN03 6 Fecha:2/8/2022 12:26:41 PM HV:10.0kV D. imp.:31.16kcps

El AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Mo 42	L-series	36.26	65.21	49.61	1.31
Co 27	L-series	12.87	23.15	28.67	1.54
K 19	K-series	6.47	11.64	21.72	0.24
Total:		55.61	100.00	100.00	