



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE PREPARACIÓN
DE CATALIZADORES $\text{CoMoEDTA/Al}_2\text{O}_3$ Y
 CoMoEDTA/SiO_2

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERIA QUÍMICA

CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACTORES

PRESENTA:

ING. FERNANDO HUMBERTO

DEL VALLE SOTO

TUTOR:

DR. LUIS CEDEÑO CAERO

2007





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central




UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Del Valle Soto Fernando Humberto
FECHA: 17 de Agosto de 2007
FIRMA: 

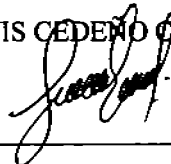
JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA.
VOCAL: DR. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE.
SECRETARIO: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA.
PRIMER SUPLENTE: DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA.
SEGUNDO SUPLENTE: DR. LUIS CEDEÑO CAERO.

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

UNICAT.
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA.
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO.
FACULTAD DE QUÍMICA.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

TUTOR DE TESIS:
DR. LUIS CEDEÑO CAERO



FIRMA



Índice.

Resumen.....	4
---------------------	----------

Introducción.....	5
--------------------------	----------

Los problemas ambientales.....	6
--------------------------------	---

Procesos de hidrotratamiento.....	7
-----------------------------------	---

Hidrotratamiento, perspectiva nacional.....	8
---	---

Investigación sobre los catalizadores de hidrotratamiento.....	9
--	---

Uso de agentes quelantes en las soluciones de impregnación de catalizadores de hidrodesulfuración.....	10
---	----

Especies de molibdeno y cobalto en solución acuosa.....	11
---	----

Propuesta de trabajo.....	12
---------------------------	----

Objetivo.....	14
---------------	----

Capítulo I

Estudio del efecto de la adición del EDTA a las soluciones

impregnadoras de Mo, Co y CoMo, sobre la actividad catalítica en la

HDS del tiofeno con los catalizadores CoMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂.....	15
---	-----------

I.1 Resumen.....	15
------------------	----

I.2 Generalidades.....	15
------------------------	----

I.2.2 Distribución de especies en la solución impregnadora	17
--	----

I.2.3 El soporte impregnado.....	18
----------------------------------	----

I.3 Experimental.....	22
-----------------------	----

I.3.1 Equipo utilizado para las pruebas de actividad.....	22
---	----

I.3.2 Pruebas de actividad.....	24
---------------------------------	----

I.4 Resultados.....	24
---------------------	----

I.4.1 Actividad catalítica con los catalizadores CoMoEDTA/Al ₂ O ₃	24
--	----

I.4.2 Actividad catalítica con los catalizadores CoMoEDTA/SiO ₂	28
--	----



Capítulo II

Estudio del efecto de la adición del EDTA a las soluciones impregnadoras de Mo, Co y CoMo, y las variables de preparación sobre la sulfuración CoMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂.....30

II.1 Resumen.....	30
II.2 Antecedentes: Patrones de sulfuración.....	31
II.2.1 Patrones de sulfuración de Mo/Al ₂ O ₃ y Co/Al ₂ O ₃	31
II.2.2 Patrones de sulfuración de CoMo/Al ₂ O ₃	32
II.3 Experimental.....	34
II.3.1 Pruebas de sulfuración a temperatura programada.....	34
II.3.2. Sulfuración a temperatura programada (TPS).....	34
II.4 Resultados.....	36
II.4.1 TPS de CoMoEDTA/Al ₂ O ₃	36
II.4.2 TPS de CoMoEDTA/Al ₂ O ₃ al variar la velocidad de calentamiento.....	41
II.4.3 TPS de CoMoEDTA/SiO ₂	44

Capítulo III

Estudio del efecto de la adición del EDTA a las soluciones impregnadoras de CoMo, sobre la reducción de los catalizadores sulfurados de CoMo sobre alúmina o sílice.....47

III.1 Resumen.....	47
III.2 Antecedentes: Patrones de reducción de los sulfuros.....	47
III.3 Experimental.....	49
III.4 Pruebas de reducción de sulfuros a temperatura programada.....	49

Conclusiones.....	56
Referencias bibliográficas.....	57
Apéndice I. Preparación de los catalizadores.....	61
Apéndice II. Estudio de las soluciones precursoras.....	64



Resumen

En el presente trabajo se estudió el efecto de la adición de EDTA (sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético) en catalizadores de Mo y CoMo soportados en alúmina y sílice, para explicar el efecto de este agente quelante sobre la actividad catalítica en la reacción de HDS del tiofeno.

Las variables estudiadas durante la preparación fueron: la carga de agente quelante, tiempo de maduración y la velocidad de calentamiento en la sulfuración. Para evaluar las variables se realizó el análisis extensivo de los esquemas de sulfuración para diferentes cargas del agente quelante (EDTA/Co) y diferentes velocidades de calentamiento en el proceso de activación, mediante técnicas de sulfuración a temperatura programada (TPS) y reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S). La información obtenida de los termogramas de los catalizadores permite explicar la variación en la actividad catalítica con diferentes cargas de EDTA.

Se encontró que la actividad catalítica se favorece sólo si se conjugan correctamente las tres variables aquí discutidas: carga de EDTA en la preparación de la solución impregnadora, tiempo de maduración y velocidad de calentamiento en el proceso de sulfuración.

Se comprueba que el EDTA actúa retardando la sulfuración del promotor, debido al complejamiento selectivo de las especies a partir de las soluciones impregnadoras y que esto es el causante de un incremento en la actividad catalítica.

Introducción

Un catalizador acelera una reacción química. Esto lo hace al proporcionar un camino de reacción alternativo, cuya energía de activación (E_{act}) es menor que la del proceso homogéneo (ver figura 1). Un catalizador no puede alterar el equilibrio químico de una determinada reacción; sólo crea un camino más favorable de reacción. Esto lo hace mediante la disminución de la barrera energética. Supongamos una reacción en fase gaseosa que es catalizada, en la cual reaccionan A y B para formar AB. Dicha reacción sin catalizar tiene una energía de activación mayor a aquella que resulta de una reacción en donde los reactivos iniciales se adsorben sobre la superficie del catalizador, reaccionan y al final se desorben. El esquema de la figura 1 nos ayuda a dilucidar lo que ocurre. La presencia del catalizador disminuye la E_{act} considerablemente

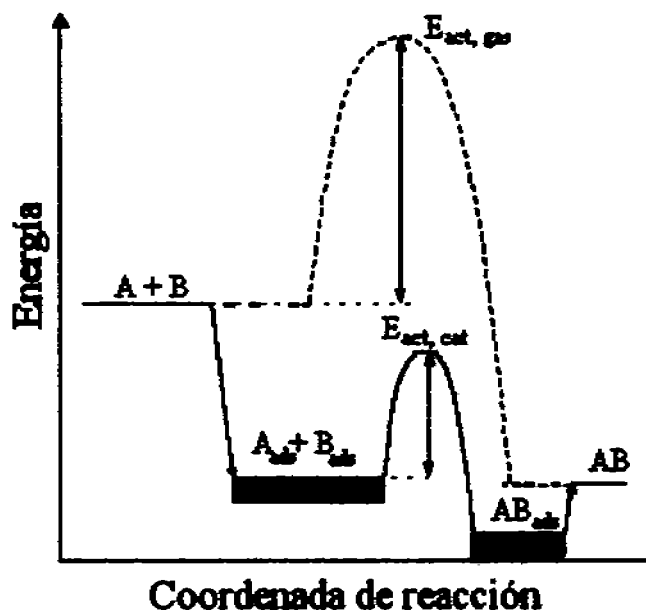


Figura 1. Diagrama de energía para una reacción catalítica en fase gaseosa (línea continua) entre A y B para formar AB, y para la reacción sin catalizador (línea punteada).



Los problemas ambientales

La degradación del medio ambiente es debida a la actitud adoptada por los humanos hacia la naturaleza durante el último siglo, en el sentido de explotar los recursos naturales con una total indiferencia ante todo lo que no repercutiera en beneficio directo del hombre, ha dado lugar a uno de los problemas capitales que la humanidad tiene planteados en la actualidad, la **contaminación**. Se entiende por **contaminación atmosférica** la presencia en el aire de sustancias que alteran la calidad del mismo, de modo que implique riesgos, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza. Entre los contaminantes atmosféricos más frecuentes que causan alteraciones en la atmósfera se encuentran: aerosoles (en los que se incluyen las partículas sedimentables y en suspensión y los humos), hidrocarburos ($H_n C_m$), óxidos de azufre (SO_x), monóxido de carbono, (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), ozono (O_3). Estos últimos tienen una fuente en común, la utilización de combustibles fósiles como fuentes de energía. Para la eliminación del CO bastaría con tener una combustión adecuada, y para eliminar los NO_x se requieren los convertidores catalíticos. En el caso de los SO_x la disminución en la emisión de estos compuestos solo puede lograrse reduciendo el contenido de azufre en los energéticos. Son por ello de gran importancia los procesos de refinación del petróleo para poder lograr combustibles cada vez más pobres en cuanto azufre se refiere.

Múltiples problemas se originan por la emisión de SO_x hacia la atmósfera (lluvia ácida, dificultades respiratorias, malestar, etc.) por ello las medidas normativas a este respecto se han ido haciendo cada vez más severas a nivel mundial, a tal grado que en los países de primer mundo la tolerancia de emisión se ha reducido en un factor de 10 (para llegar a 10 ppm) en los recientes años. La mayoría de los catalizadores comerciales de hoy en día, logran desulfuraciones bastante efectivas y acordes con las futuras y estrechas normas ambientales pero sólo logran estas conversiones a muy altas temperaturas y presiones de H_2 , derivando esto en altos consumos energéticos. Por ello la importancia de lograr la obtención de catalizadores de hidrotreatmento más activos.



Procesos de Hidrotratamiento

Aquellos procesos que tienen como finalidad la eliminación del azufre (entre otras sustancias) de las fracciones del petróleo, se les conoce por el nombre de procesos de hidrotratamiento (HDT). Entre estos procesos, además del destinado a la remoción de azufre (hidrodesulfuración, HDS) se cuentan la hidrodesnitrogenación (HDN) para eliminar nitrógeno, la hidrodesaromatización (HDA) para la saturación de los compuestos aromáticos por medio de hidrógeno, la hidrodesmetalización (HDM, de vanadio y níquel principalmente) para la remoción de metales pesados, la hidrogenación (HYD) para dar mayor estabilidad a la oxidación y algunas isomerizaciones (ISO). La figura 2 muestra la importancia que tiene el HDT en la industria petrolera.

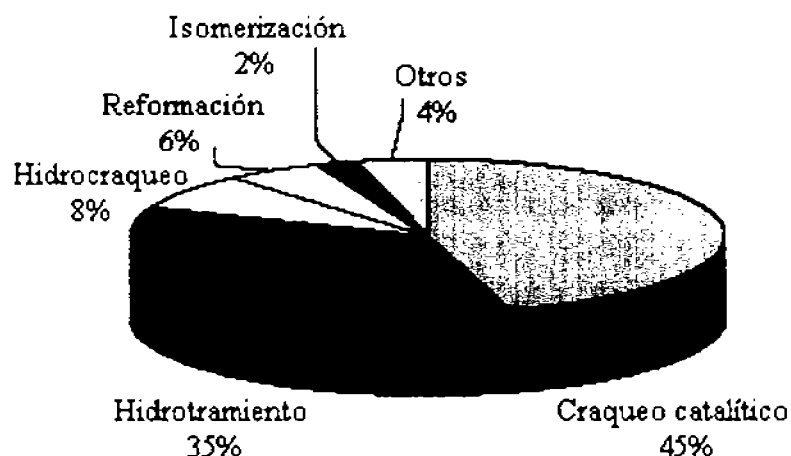


Figura 2. Porcentajes del mercado mundial de catalizadores utilizados en la refinación del petróleo (1998), (Coulier 2001).

En el HDT se hace uso de catalizadores basados en sulfuros, ya sea de molibdeno o tungsteno como metal base, además de un metal denominado promotor que puede ser níquel o cobalto, constituyéndose así las parejas activas NiMo, CoMo y NiW. Los precursores de dichos sulfuros, simples o mixtos, se depositan por diversos métodos de impregnación sobre soportes altamente porosos y por lo tanto de una alta área específica, con el fin de lograr la mejor dispersión posible de estas especies y obtener un mejor aprovechamiento de estas.



Desafortunadamente cada combustible tiene diferentes especificaciones. Un ejemplo es el octanaje que requieren las gasolinas, éste solo se logra con la presencia de moléculas ramificadas y con dobles enlaces, por ejemplo el caso de las olefinas y los aromáticos alquilados. Sin embargo para el diesel se prefiere evitar este tipo de moléculas. Es decir la hidrogenación ha de ser una reacción limitada en las gasolinas, en cierto grado, mientras que en el diesel esta reacción es fomentada.

Además cada combustible contiene moléculas con azufre que son distintas. Así mientras los tiofenos (T) son comunes en las gasolinas, en el diesel existe predominancia de los dibenzotiofenos (DBT) y sus derivados alquilados. Donde se ha observado el siguiente orden de reactividad para la HDS: T>DBT>4-metil-DBT>4,6-dimetil-DBT.

En la presente investigación nos enfocamos en la HDS del tiofeno para evaluar la actividad de los catalizadores debido a su alta reactividad como molécula prueba.

Hidrotratamiento, perspectiva nacional

Siendo México un país predominantemente petrolero, no sólo se ve presionado a disminuir las emisiones de azufre, sino que también hay sogas económicas que obligan a PEMEX a exportar petróleo cada vez más ligero. Si a esto añadimos que poco más del 50% de las reservas petroleras mexicanas son del tipo pesado, tenemos ante nosotros un panorama en el cual los procesos de HDT son cruciales.

Así pues se vislumbran dos complicaciones:

- a) El procesamiento de crudos cada vez más pesados, es decir con mayores concentraciones en azufre, nitrógeno y metales.
- b) Los requerimientos cada vez más estrictos en cuanto a la cantidad de azufre (alrededor de 10 ppm) que ha de cumplirse, se desea exportar a mejores precios y con mayor competitividad.

Los catalizadores en uso apenas cumplen con las necesidades actuales, y un aumento en la severidad de los procesos está limitado tanto por los materiales de construcción de los reactores existentes como por la pérdida de calidad resultante en los combustibles



obtenidos; es por ello que como opción no se cuenta la de condiciones de HDS más severas.

Cada vez es más necesario obtener catalizadores con mayor actividad, más baratos y más versátiles, es decir que sean más activos y que puedan ser utilizados en más reacciones. En éste aspecto la utilización de agentes quelantes ha demostrado tener efectos positivos en cuanto a la actividad se refiere (Coulter 2001).

Investigación sobre los catalizadores de hidrotratamiento

Ante las dificultades planteadas, el desarrollo de nuevos catalizadores implica un diseño “a la medida” para cada una de las corrientes a tratar, esto conlleva en uno u otro sentido la utilización de catalizadores de hidrotratamiento con mucha mayor actividad, resistencia al envenenamiento y por supuesto una mayor selectividad hacia los productos requeridos. Con el fin de lograr lo anterior, en la actualidad se disciernen cinco líneas distintas de investigación en cuanto a catalizadores de hidrotratamiento se refiere:

1. Uso de fases activas diferentes a las tradicionales (Chianelli, 1984).
2. Uso de precursores diferentes, por ejemplo compuestos orgánicos de molibdeno (Farag, 2002).
3. Uso de soportes diferentes a la alúmina, incluyendo titania (Ramírez y col. 1989), óxidos mixtos (Ramírez, 1993) o zeolitas (Sarbak y col. 2001 y Xiang y col. 2002).
4. Uso de agentes quelantes en las soluciones impregnadoras para controlar la dispersión de especies activas (Inamura y col. 1997), así como el control en la sulfuración de los promotores (Rana y col. 2007).

La presente investigación se ubica en este último punto y en concreto al efecto de adicionar EDTA sobre soluciones impregnadoras con especies metálicas tales como el Co y el Mo, dado que se ha observado (Coulter 2001) que en general la adición de agentes quelantes presenta las siguientes ventajas:



- No implica mayores costos, el EDTA es bastante asequible y además se parte de precursores convencionales.
- Se tiene total y absoluto control de la cantidad de quelante a agregar según nuestras conveniencias.
- Las alteraciones producidas en la solución impregnadora, y por ende las inducidas al catalizador, se reflejan en cambios en la fase activa. Entonces la cantidad de quelante agregada permite controlar estos cambios.

Como desventaja grave del uso de agentes quelantes está el hecho de que estos se destruyen y por ende no pueden ser recuperados cuando el catalizador se somete a regeneración.

Se ha elegido trabajar con el EDTA (ver apéndice II para conocer aspectos del EDTA con el Co y el Mo) porque ha demostrado tener un efecto positivo en la actividad de sistemas catalíticos como el NiMo/SiO₂ (Coulier y col. 2001 y Cattaneo y col. 1999) y en el propio sistema CoMo sobre alúmina (Rana y col. 2007), aunque no se ha estudiado a fondo ni sus causas ni sus variables de preparación. De igual forma se ha elegido utilizar como catalizadores base a los CoMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂ debido a su importancia industrial.

Uso de agentes quelantes en las soluciones de impregnación de catalizadores de HDS

El efecto de los agentes quelantes como sustancias que mejoran la actividad en la HDS se ha investigado parcialmente, en el sentido de que no se ha procurado discernir un método de preparación idóneo (van Veen y col. 1987, Chari y col. 1993, Blanchard y col. 1995).

Se ha encontrado que la adición de agentes quelantes a las soluciones de impregnación o directamente a los precursores deriva en un aumento de actividad (Coulier 2001). Con respecto al EDTA se espera que se cumpla la misma regla, aunque aún no se ha determinado la cantidad de EDTA óptima para la HDS de tiofeno.



Los trabajos hechos hasta ahora no han podido discernir del todo el (o los) efecto(s) que causan que los quelantes sean responsables del aumento de actividad, ya que no solo el efecto de la formación de complejo metal-quelato pudiera ser el único responsable de esto (Bouwens y col. 1991, 1994) sino también la dispersión obtenida mediante los quelantes, la supresión de interacciones metal-soporte, etc.

Las explicaciones que se han propuesto acerca del aumento de actividad causado por la adición de agentes quelantes, se basan en el control de la dispersión de las especies activas y en la sulfuración controlada para obtener fases más activas.

Se ha encontrado que en general, es muy importante la existencia de los complejos metal-quelato, pues estos afectan el estado de los precursores del metal en el catalizador y la actividad catalítica resultante (Coulter, 2001). Se sugiere que la adición de agente quelante afecta la dispersión de las especies de óxido de Cobalto más que las de Molibdeno (aunque este resultado no es totalmente general). Pero los estudios hechos son muy limitados con respecto a la solución de impregnación, por ejemplo en soluciones con la especie Mo y sobre la química interfacial entre la solución y la superficie del soporte (Schwarz y col. 1994). Con respecto a la química de la solución para algunos quelantes, por ejemplo, el NTA (ácido nitriloacético) y el Glu (ácido L. glutámico) se ha observado la formación selectiva de los complejos Co-quelato, descubriéndose que aunque en soluciones Mo-quelante sí se forma el complejo, el Mo en soluciones Co-Mo-quelante se encuentra preferencialmente como MoO_4^{2-} , aunque también se observa alguna presencia de complejos Co(II)-Mo(VI). Sin embargo en la bibliografía se ha reportado muy poco acerca de la distribución de especies en soluciones Co-Mo-EDTA (Schwarz y col. 1994).

Especies de molibdeno y cobalto en solución acuosa

La estrategia de preparación de un catalizador determinado depende preponderantemente de la química en solución de los respectivos precursores de la fase activa. Sin embargo, la química en solución del Mo ciertamente es complicada, como hace constar en Cotton (1998). Comúnmente, en las preparaciones a escala laboratorio, los componentes se impregnan de manera sucesiva, utilizando soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ y nitratos hexahidratados de Ni(II) y Co(II) $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,



$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]. Generalmente se utilizan pH cercanos a 5.5, bajo estas condiciones predominan las especies de heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) y molibdato (MoO_4^{2-}). Se realizó la impregnación en condiciones básicas, haciendo uso de solución de hidróxido de amonio, donde sólo existe una especie monomérica en solución (MoO_4^{2-}) (Whitehurst y col. 1998). Además dichas condiciones favorecen la solubilidad a concentraciones típicas utilizadas para la impregnación, haciendo posible la impregnación en un solo paso, es decir preparando soluciones que contengan ambas especies a impregnar (en nuestro caso Mo y Co). Una de las variables importantes para obtener un buen catalizador es sin duda la dispersión. Para alcanzar los niveles de actividad deseados, los catalizadores necesitan una buena dispersión, en cuanto a sus especies activas se refiere. Partiendo de que en las preparaciones alcalinas la única especie existente de molibdeno es la monomérica, (Whitehurst y col. 1998) señalan que una de las formas de alcanzar altas dispersiones es a través de las preparaciones básicas. Además de la ya mencionada adición de especies quelantes, otra forma de aumentar la dispersión es manipulando las propiedades del soporte para que ocurran interacciones favorecedoras a la dispersión entre las soluciones de impregnación y éste.

A nivel industrial la preparación alcalina (y por lo tanto de un solo paso) de las soluciones de impregnación tiene interés económico ya que impregnar en esta forma es mucho más redituable que hacerlo en impregnaciones sucesivas; tanto por el costo de los reactivos como por el número de etapas de preparación.

El presente estudio aporta información sobre el efecto de la adición de EDTA a las soluciones de impregnación en medios alcalinos que han de ser usadas para la preparación de catalizadores en un solo paso (para tales condiciones el complejo con el Co y/o el Mo es bastante estable).

Propuesta de trabajo

Partiendo de la hipótesis general de que:

Los catalizadores CoMo sobre alúmina y sílice son más activos al adicionar en las soluciones de impregnación correspondientes el EDTA siempre y cuando las variables de



preparación tales como tiempo de maduración, velocidad de calentamiento en la etapa de activación; son correctamente seleccionadas. Dicho comportamiento puede ser elucidado mediante las técnicas termoanalíticas de TPS y TPR-S.

Lo anterior se logrará contestando a las siguientes preguntas:

- ¿Cuáles son los efectos observados en la actividad y sulfuración del catalizador a distintas cantidades de EDTA agregado a la solución impregnadora, qué pasa si se adiciona sólo la cantidad estequiométrica necesaria para complejar sólo una de las especies? ¿A las dos? ¿Qué ocurre con exceso del quelante? ¿Por qué?
- ¿Cuál es la relación óptima de promotor/quelante para obtener la mayor actividad en HDS, por qué?
- ¿Cuáles son los factores claves en el aumento de actividad?
- ¿Qué efecto tienen las variables de preparación y/o activación en el desempeño catalítico?

Por esta razón el siguiente estudio se divide en tres capítulos generales:

Capítulo I: Estudio del efecto de la adición de EDTA a las soluciones impregnadoras de Mo, Co y CoMo, sobre la actividad catalítica en la HDS de tiofeno con los catalizadores CoMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂. Se evalúa la HDS de tiofeno con estos catalizadores, para asociarlas con las variables de preparación.

Capítulo II: Estudio del efecto de la adición del EDTA a las soluciones impregnadoras de Mo, Co y CoMo, y las variables de preparación sobre la sulfuración de los catalizadores CoMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂. Este capítulo estudia bajo el escrutinio de la técnica de sulfuración a temperatura programada, el efecto que ejercen las variables de preparación (carga de EDTA, tiempo de maduración, velocidad de calentamiento en la sulfuración) de los catalizadores en su sulfuración, y por ende en su actividad.

Capítulo III: Estudio del efecto de la adición de EDTA a las soluciones impregnadoras de CoMo, sobre la reducción de los catalizadores sulfurados CoMo sobre alúmina y sílice. Este capítulo estudia con la técnica de reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S), los cambios ocasionados por las variables de preparación y activación de los catalizadores.

Objetivo.

El objetivo de éste trabajo es estudiar algunas de las variables de preparación, como son el tiempo de maduración durante la impregnación, la velocidad de calentamiento durante la sulfuración y la carga de EDTA, para estudiar el efecto sobre la actividad de dichas variables.

El estudio de los fenómenos térmicos que ocurren en la superficie, más los datos de actividad será de gran ayuda para la obtención de dicho objetivo.



Capítulo I

Estudio del efecto de la adición del EDTA a las soluciones impregnadoras de Mo, Co y CoMo, sobre la actividad catalítica en la HDS del tiofeno con CoMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂.

I.1 Resumen

En este capítulo se estudian los efectos del complejante sobre la actividad catalítica en la HDS de tiofeno. Otros trabajos ya han reportado efectos benéficos en el uso de agentes quelantes durante la preparación de catalizadores (Cattaneo y col. 2000, Coulier y col. 2001). El incremento en la actividad catalítica varía según el agente quelante utilizado, el soporte sobre el cuál se impregna, los promotores usados, las condiciones de operación y el compuesto órgano-azufrado de referencia. Fue posible reproducir estos efectos benéficos sólo bajo ciertas condiciones de preparación y activación evidenciando así que la actividad catalítica es fuertemente influenciada por las variables de preparación (carga de EDTA, tiempo de maduración, velocidad de calentamiento en la sulfuración). Los diversos trabajos mencionados no aluden a la manipulación de variables de preparación y mucho menos precisan su adecuado manejo, en éste sentido la tesis presentada es innovadora y viene a ser importante para futuros trabajos con catalizadores preparados con EDTA.

I.2 Generalidades

Los ligandos quelantes son moléculas orgánicas que tienen dos o más átomos donantes de electrones, con los cuales se pueden unir al catión metálico y así formar un quelato (del griego *chelè*: garra). Mediante la adición de moléculas quelantes a la solución de impregnación, es posible preparar catalizadores soportados en sílice, que tengan una



actividad similar o incluso mayor que sus contrapartes comerciales de alúmina en el HDT del combustóleo (Rana y col. 2007). Las moléculas quelantes tales como el ácido etilendiamino-tetra-acético (EDTA), el ácido nitriloacético (NTA), el ácido 1,2-ciclohexanodiamino-*N,N,N,N*-tetraacético (CyDTA) y la etilendiamina (EN), han sido utilizadas para éste fin. En 1986 se publicó una patente para el uso de tales ligandos (Thompson y col. 1986). En el trabajo de Thompson se describe la impregnación por el método de volumen de poro de un soporte de sílice con una solución amoniacal de molibdato (para obtener un 7% en peso en el catalizador final), una sal de Ni o Co y el ligando quelante. Luego secando a 120°C, el precursor se sulfura en un flujo de 5% H₂S/H₂ a una temperatura cercana a los 350°C. Se suprime el paso de la calcinación para evitar la destrucción de los quelatos, ya que estos no soportan las temperaturas que se manejan durante esta etapa (Bhat y col 1967).

Los resultados que se han obtenido son en extremo notables, por ejemplo, los catalizadores resultantes NiMo/SiO₂, preparados con NTA como quelante, tienen una actividad en HDN seis veces mayor que la de los catalizadores convencionales, además excede a los catalizadores comerciales soportados en alúmina (Coulier 2001). Desde 1986, otras patentes han sido publicadas reportando el uso de agentes quelantes (Chianelli y col. 1986, Ho y col. 1989, Eadie y col. 1992).

En 1998 se patentó el uso de aditivos tales como fósforo y glicol (Yokozuka y col. 1998). En el caso del glicol los precursores metálicos, CoCO₃ y MoO₃, se disuelven en una solución ácida de H₃PO₄ a 80°C y luego se les añade el glicol. Luego de la impregnación por volumen de poro sobre Al₂O₃ se secan a 120–150°C. Los precursores son calcinados a 400–500°C para remover los iones nitrato y amonio en forma de NO_x y NH₃. Esto conduce a los iones Co, Ni y Mo en estado óxido, y hace que se sujeten al soporte. La interacción de los precursores con el soporte se puede prevenir mediante la complejación de los iones metálicos. De esta manera, es posible la preparación mediante sulfuración controlada del Mo y el promotor y así obtener las fases más activas (van Veen 1987). Cabe hacer mención que la interacción soporte-metales no es el único problema que solucionan los quelantes, por ejemplo en la sílice (soporte con baja interacción con las especies depositadas) se ha demostrado un aumento considerable en la actividad al utilizar EDTA (Rana y col. 2007).



I.2.1 Distribución de especies en la solución impregnadora

L. Medici y R. Prins (1996) con espectroscopia UV-Vis y Raman encontraron que el Ni se compleja preferencialmente en relación con el Mo. Por encima de la relación NTA:Ni = 1 y en el rango de pH entre 2 y 8, el NTA que no está enlazado a los cationes Ni^{2+} forma complejos con el molibdato. Para una solución que contiene Ni, Mo y NTA en una relación de 1:2:2, todos los iones Ni^{2+} y la mitad de los iones molibdato se complejan con el NTA. El resto del Mo queda presente como heptamolibdato y aniones molibdato. No se detectó un complejo binuclear Co–Mo–NTA en la solución de impregnación. Así, el efecto benéfico del NTA en el catalizador no se debe a la formación de tal complejo binuclear, como lo propuso van Veen y col. (1987). También reportan que cuando el agente quelante utilizado es EDTA en vez de NTA, la composición en el equilibrio cambia solo ligeramente. La principal diferencia entre NTA y EDTA es que los cationes de Ni^{2+} o Co^{2+} sólo se pueden enlazar con una molécula de EDTA (el NTA lo hace con dos). Así los agentes quelantes forman complejos estables con el Co, retardando la sulfuración del Co con respecto a la del Mo evitando así la formación de cristales de Co_9S_8 alejados del MoS_2 y obteniéndose fases más activas. Esto deriva en catalizadores altamente activos, independientemente del soporte (Jong y col. 1996). Para nuestros fines sabemos que el Co se compleja con una constante del orden de 10^{16} (Martell y col. 1974) mientras que el Mo con una aproximada de 10^{10} (Kula y col. 1966). Por lo tanto la complejación se llevará preferencialmente sobre el Co mientras que el Mo sólo se complejará cuando exista un exceso en la cantidad de EDTA suficiente para complejar al Co ($\text{EDTA}/\text{Co} > 1$).

I.2.2 El soporte impregnado



Como ya se mencionó la actividad catalítica se ve mejorada mediante la adición de agentes quelantes. Este efecto se ha adjudicado al hecho de una mejor dispersión del Ni y el Mo sobre el soporte y, en el caso del NTA, al efecto retardante en la sulfuración del Ni. Ambos factores aumentarían la formación de la llamada fase Ni-Mo-S tipo II (fase en la cual los bordes del MoS₂ están decorados por el promotor y las interacciones con el soporte son mínimas), la cual es considerada como el sitio activo en HDS de dibenzotiofenos alquilados (Louwers y col. 1992, Candia y col. 1991, Eijsbouts y col. 1997).

La estructura de Ni y Mo soportados en sílice, modificados mediante la adición de varios agentes quelantes, fue estudiada por Cattaneo y col.(2000) mediante difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis y Raman. Comprobaron con la HDS del tiofeno que una amplia variedad de quelantes tienen un efecto benéfico en el diseño de catalizadores sulfurados.

En sus trabajos previos, Cattaneo y col. (1999) se concentraron en el efecto del NTA sobre Ni y Mo. Encontraron que el NTA compleja preferencialmente al Ni y causa un retardo en su sulfuración. Entre los otros ligandos estudiados se encuentra el EDTA aunque no profundizaron mucho en su discusión. El conocimiento de la estructura de los precursores óxidos ayuda a la comprensión de los factores que influyen en la formación de los sitios activos en el soporte durante la sulfuración. En particular, los cambios estructurales en los precursores catalíticos pudieron ser revelados mediante la absorción de rayos X (EXAFS) y mediante espectroscopía UV-VIS y Raman como función de la concentración de los agentes quelantes (Cattaneo y col. 2001). Los quelantes pueden ser divididos en tres grupos: aminas quelantes, como etilendiamina (EN), complejos combinados de ácidos amino-acéticos como NTA y EDTA, y ácidos fórmico y cítrico. Todas las aminas quelantes forman complejos muy estables con el Ni, Cattaneo y col. (1999) estudiaron sus efectos en la actividad de los catalizadores NiMo/SiO₂ los resultados con varios quelantes se muestran en la Figura 1.1:

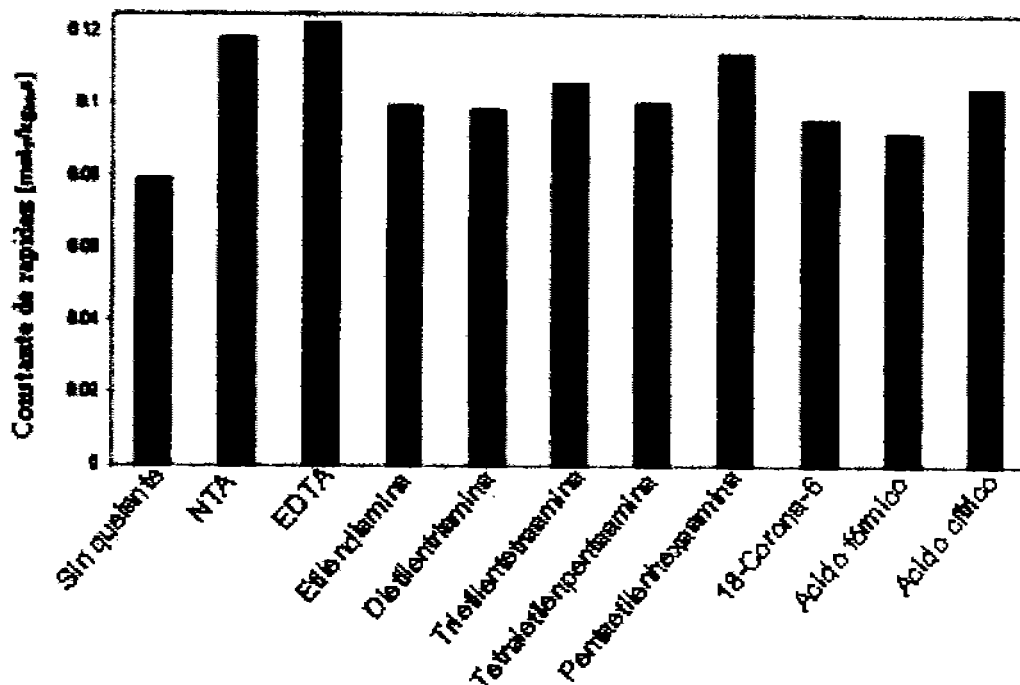


Figura 1.1. Constantes de rapidez de HDS de tiofeno para catalizadores NiMo soportados sobre sílice con diferentes quelantes (Cattaneo 1999).

Es clara la ventaja de la utilización del EDTA con respecto a otros quelantes, según se puede observar en la figura 1.1. La adición de agentes quelantes causa la complejación de los iones de Ni, y el número de enlaces Ni-Soporte disminuye. La presencia del quelante, también retrasa la sulfuración del Ni y la subsecuente formación del Ni_3S_2 (Medici y col. 1996, Cattaneo y col. 1999) Además también encontraron que el quelante evita la formación de aglomerados de molibdeno sobre el soporte, gracias a la dispersión.

En la preparación clásica de catalizadores, el soporte se impregna con una solución acuosa de iones metálicos, y el material resultante es secado y calcinado. Cuando los agentes quelantes son utilizados, el paso de la calcinación se omite, porque de otra forma estos compuestos orgánicos podrían ser destruidos (Bhat y col. 1967). En ausencia de quelantes, los cationes Ni^{2+} y Co^{2+} forman aquo y amino complejos en la solución de impregnación (Cattaneo y col. 1999).

Durante el secado de la sílice impregnada, los complejos $Ni(NH_3)_x(H_2O)_{6-x}^{2+}$ reaccionan con los grupos silanol, formando capas de filosilicato de Ni sobre el soporte (Medici y col. 1996). Reacciones similares ocurren durante la preparación de los catalizadores



NiMoEN/SiO₂ (EN = etilendiamina). En estos sistemas se ha detectado la formación de aglomerados de Ni-Si, lo que evidencia una fuerte interacción Ni-soporte. Mayores cantidades de EN originan el ensanchamiento de las señales EXAFS de los aglomerados de silicio, es decir van desapareciendo. Esto significa que el ligando lleva a una más débil interacción entre los cationes Ni²⁺ y el SiO₂. Sin embargo el aglomerado prevalece aún para relaciones molares de EN/Ni = 3.33, porque los átomos de oxígeno del soporte enlazan a una o dos moléculas coordinadas de EN. Sin embargo cuando la relación molar EN/Ni es sustancialmente mayor a 6, el Ni está completamente coordinado por las moléculas de EN. En tal caso, el EN inhibe la adsorción hidrolítica en el soporte y la formación del silicato de níquel. El NTA se comporta diferente. La interacción Ni-Si desaparece sólo cuando hay suficiente NTA para complejar a todos los cationes Ni²⁺. Cuando hay suficiente NTA, los cationes de Co²⁺ y Ni²⁺ son aislados como [Co(NTA)(H₂O)₂]⁻ y [Ni(NTA)(H₂O)₂]⁻, sobre el soporte, tal y como lo mostraron los experimentos de Mössbauer para un catalizador Co-Mo mediante mediciones UV-Vis, IR y experimentos EXAFS para catalizadores que contienen Ni. La diferencia entre el NTA y el EN se debe al hecho de que el NTA forma complejos mucho más estables que el EN, protegiendo así los cationes Ni²⁺ y Co²⁺ mejor y evitando la interacción con el soporte.

Por lo que a la estructura del molibdeno concierne, el espectro Raman de la muestra sin quelante indica la existencia de dos especies de Mo₇O₂₄⁶⁻ y MoO₄²⁻ (Cattaneo y col. 1999). Se tiene evidencia que la cantidad de EN no tiene un efecto fuerte sobre la estructura del Mo; en todos los casos se observa la aglomeración de Mo. Sin embargo al usar NTA la estructura del Mo cambia importantemente al ser complejado cuando la relación NTA/Ni se incrementa de 0.66 a 1.5 este efecto se ve aminorado porque el complejo con el Mo ([MoO₃(NTA)]³⁻) no es tan estable (Cattaneo y col. 1999). La formación de este complejo disminuye la actividad. Mientras que los quelantes no interactúan con la sílice, con la alúmina es distinto. El glicol se liga solo débilmente a los cationes Co²⁺ y Ni²⁺, pero se puede ligar a los sitios insaturados de Al³⁺ en la superficie. Dichos sitios juegan un papel fundamental en el anclaje de los precursores en la superficie. Los sitios insaturados de Al³⁺ interactúan muy fuertemente con las especies de molibdato, llevando a la formación de sitios menos activos.



Por otra parte, Coulier y col. (2001) estudiaron la influencia de la adición de EDTA en la sulfuración de catalizadores de CoMo/SiO₂. Prepararon una solución de EDTA con relaciones atómicas de Co:Mo:EDTA de 2:6:5, calculada para complejar a la cantidad presente de Co y a la mitad del Mo. La sulfuración de los catalizadores la llevaron a cabo con un flujo de 60 ml/min de 10% H₂S/H₂ a 1 bar. Los catalizadores sin EDTA se calentaron a una velocidad de 5 °C/min en la sulfuración, y las muestras que contenían EDTA a 2°C/min hasta la temperatura de 400°C. Luego ambos tipos de catalizadores se mantuvieron a dicha temperatura durante 30 min. Luego hicieron mediciones XPS para monitorear el grado de sulfuración de cada muestra y las correspondientes pruebas de actividad en la HDS de tiofeno. Para estudiar la influencia de los agentes quelantes en la sulfuración del Co y el Mo, sulfuraron la muestra CoMoEDTA/SiO₂ a diferentes temperaturas. Cattaneo y col. encontraron que la sulfuración del Mo comienza a los 50 °C y se completa alrededor de los 200 °C. Estas son temperaturas menores que las convencionales en los catalizadores CoMo/Al₂O₃, pero dichos resultados son debatibles. La mitad del molibdeno que sí está complejada evita la interacción con el soporte, dicha interacción es indeseable debido a la formación de especies inertes que hacen disminuir la actividad. Sin embargo como veremos luego no es totalmente benéfica la complejación del Mo. La sulfuración del Co complejado no comienza sino hasta temperaturas superiores a los 200 °C y esta se completa alrededor de los 300 °C. A estas temperaturas el Mo ya está completamente sulfurado. Por lo tanto, el Co sulfurado es capaz de emigrar a los ya formados sitios MoS₂, formándose así la muy deseada fase CoMoS. Cattaneo y col. postularon que cuando el complejo Co-EDTA se descompone la sulfuración es capaz de completarse. Concluyeron además que el comportamiento era similar para catalizadores CoMoEDTA soportados ya sea en alúmina o sílice, esto concuerda con la observación de van Veen y col. (1987) quienes concluyeron que los agentes quelantes como el NTA crean sitios altamente activos independientemente del soporte. De Jong y col. (1996) obtuvieron resultados similares para catalizadores CoMoNTA soportados ya sea en SiO₂ o Al₂O₃. Debido a la complejación tanto de Co como de Mo con EDTA cualquier interacción con el soporte se inhibe y por lo tanto cualquier influencia del soporte, por ejemplo, la dispersión es insignificante.



1.3 Experimental

Para conocer el método de preparación de los catalizadores utilizados ver el apéndice I.

1.3.1 Equipo utilizado para las pruebas de actividad catalítica

El equipo donde se realizaron las pruebas de actividad catalítica está representado en la figura 1.2. Dicho equipo puede ser dividido en tres principales partes:

- Sistema de alimentación.
- Sistema de reactor
- Sistema de análisis de productos.

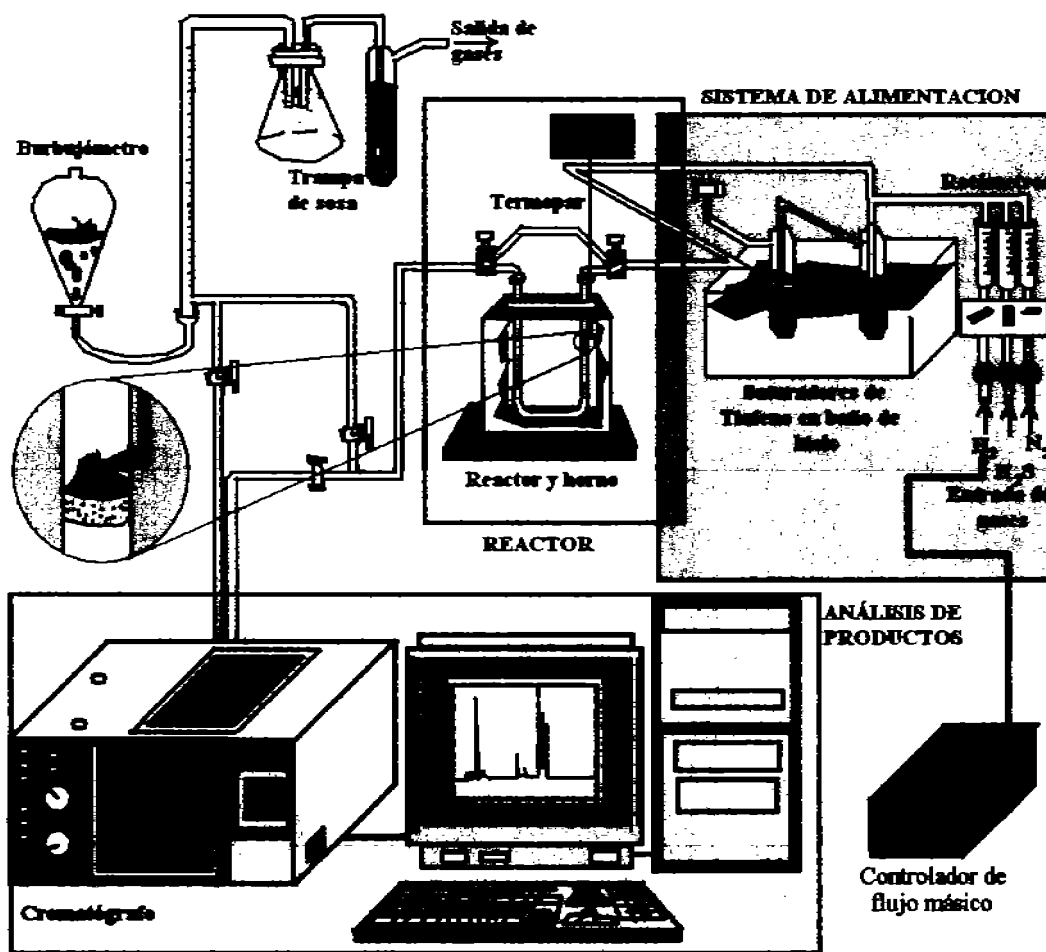


Figura 1.2 Esquema del equipo utilizado para la reacción de HDS de tiofeno.

El sistema de alimentación consta de válvulas de paso, dos saturadores de tiofeno sumergidos en un baño de hielo a 3°C y un controlador de flujo másico marca LINDE, el cual proporciona un flujo de H₂ constante.

El reactor es un tubo de vidrio en forma de "U" con un plato poroso en donde se deposita el catalizador a probar. En él se encuentra un termopozo, donde se coloca el termopar que va al controlador de temperatura del horno (ver figura 1.2).



El análisis de los productos se realizó en un cromatógrafo (HP 5890) con una columna capilar Ultra 1 de 50 m x 0.32 mm x 0.52 micras de espesor de película.

1.3.2 Pruebas de actividad

Se analizó el comportamiento catalítico a 300°C., las condiciones de operación fueron las siguientes:

- **Activación:** Sulfuración del catalizador a 400°C durante 3 horas con distintas velocidades de calentamiento (0.5, 1 y 10). La mezcla sulfurante utilizada fue del 15% de H₂S en H₂ con un flujo volumétrico de 20 ml/min.
- **Pruebas de actividad:** Se analiza el comportamiento catalítico del catalizador a 300°C, durante 8 horas con un flujo de H₂ de 20 cm³/min.

1.4 Resultados.

1.4.1 Actividad catalítica con los catalizadores CoMoEDTA/Al₂O₃.

La Figura 1.3 muestra las conversiones obtenidas a 300°C para el catalizador CoMoEDTA soportado en alúmina con la relación molar EDTA/Co = 1 a distintas velocidades de calentamiento durante su sulfuración. La variación en la velocidad de calentamiento durante la activación fue llevada a cabo para verificar el efecto que producía esta en su actividad catalítica, ya que Prada y col. (1986) advierten que las condiciones de presulfuración afectan la actividad y la selectividad significativamente. Así mismo Rana y col. (2007) sugieren un calentamiento lento para evitar la destrucción violenta del complejo Co. Los resultados son evidentes en cuanto a la mejora de actividad al disminuir importantemente la velocidad de calentamiento. Un hecho notable es que la actividad prácticamente no varió al disminuir la velocidad de calentamiento de 10 a 1°C/min, pero sí cuando la velocidad fue de 0.5°C/min. Este resultado es quizá debido a las suposiciones hechas (Rana y col. 2007) en cuanto a que una velocidad convencional de calentamiento

destruiría el complejo. Tomando en cuenta éste resultado se decidió hacer los demás experimentos con la velocidad de calentamiento de $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En lo sucesivo, a menos de que se mencione lo contrario la velocidad de calentamiento en el proceso de activación fue de $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

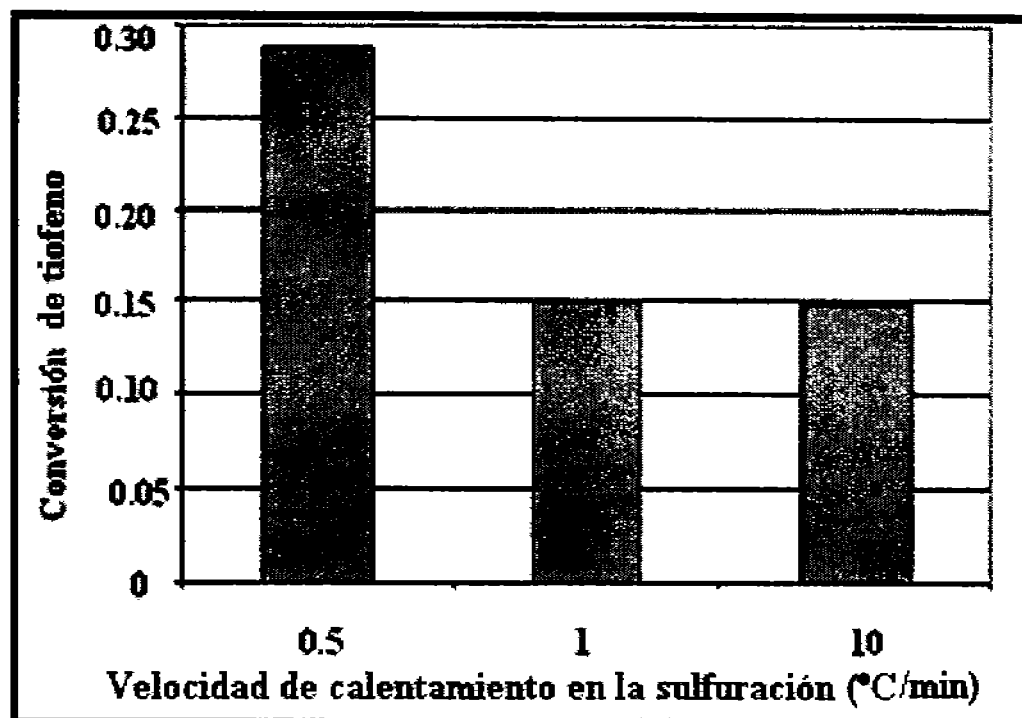


Figura 1.3 Conversión de tiofeno obtenida a 300°C para el catalizador $\text{CoMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con relación molar $\text{EDTA}/\text{Co} = 1$ y 2 horas de maduración, a distintas velocidades de calentamiento en el proceso de activación.

La Figura 1.4 muestra la conversión obtenida a 300°C para catalizadores $\text{CoMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con distintas relaciones EDTA/Co y distintos tiempos de maduración a temperatura ambiente durante la impregnación de los precursores. No se calcinaron las muestras que contenían EDTA ya que en la literatura se reporta que el aumento en la actividad derivado del uso de agentes quelantes desaparece al calcinar (Robinson y col. 1999).

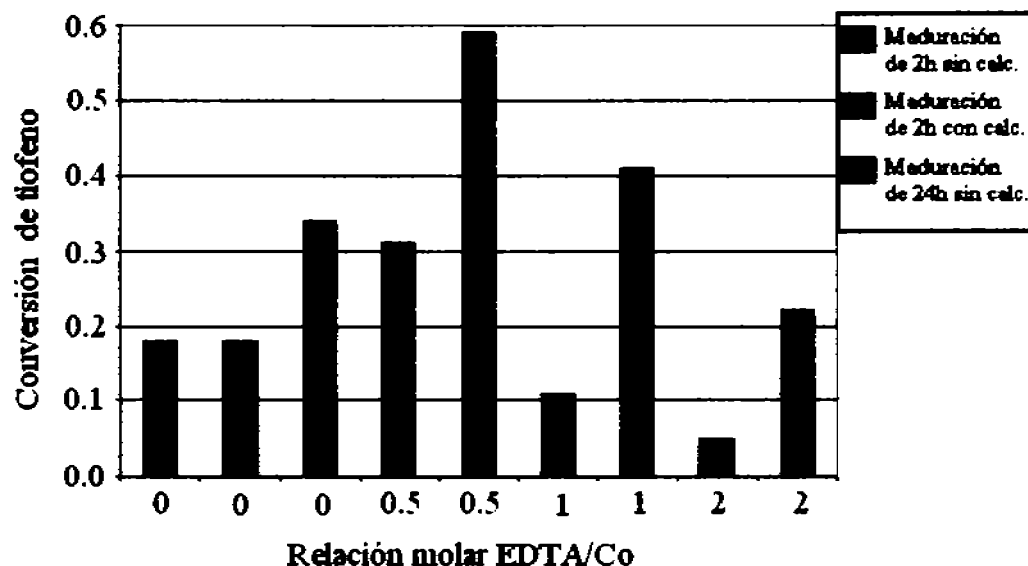


Figura 1.4 Conversión de tiofeno obtenida a 300°C para los catalizadores CoMoEDTA/Al₂O₃ con distintas relaciones molares EDTA/Co y distintos tiempos de maduración durante la impregnación de los precursores.

De la figura 1.4 se observa que:

- **El enorme beneficio en la actividad catalítica proporcionado por la extensión en el tiempo de maduración de 2 a 24h:** Por ejemplo para el caso del catalizador con una relación molar de EDTA/Co = 0.5 el incremento en la conversión de tiofeno bajo las mismas condiciones es de casi el 100% y en general se exhibe una mejora sustancial para las relaciones molares diferentes de cero. Esto puede deberse por el tamaño de molécula de EDTA-Co (aprox. 10.5 Angstroms contra 2.5 de Co y 2.78 de Mo) que probablemente tenga mayores problemas difusivos.
- **El catalizador sin EDTA exhibe mejor desempeño catalítico al ser previamente calcinado:** Es notorio que el catalizador preparado en forma convencional, es decir, el que fue calcinado antes del paso de la sulfuración exhibe un mejor desempeño catalítico que sus contrapartes no calcinadas. Esto probablemente se debe a las interacciones derivadas de la calcinación entre las especies metálicas que generan mejor dispersión de estas (Topsoe 1982). Además Sanders y col. (1999) afirman



que el paso de la calcinación es necesario ya que retarda la sulfuración del Co permitiendo así que éste decore a la estructura preformada del Mo sulfurado.

- **Existe una carga de EDTA que presenta mayor actividad catalítica:** Esta corresponde a la relación molar de EDTA/Co = 0.5, esto difiere del supuesto teórico en donde se considera que la relación EDTA/Co = 1 es la más activa, ya que de éste modo se tendría complejoado a todo el Co. Este hecho puede explicarse al considerar una pérdida considerable en el área del soporte al ir aumentando la carga (o bien el número) de una molécula más grande como lo es la del complejo Co-EDTA, esta disminución de área además de esperada es reportada por Rana y col. (2007). Además según Li y col. (2006) los sitios ácidos de Brönsted y Lewis pueden ser eliminados cuando ocurre un intercambio iónico con el Na⁺, contenido en la sal precursora del EDTA. La incorporación Na⁻ inhibe fuertemente la hidrogenación (Li y col. 2006), sin embargo favorece la hidrogenólisis, y en suma la actividad catalítica decae. La inhibición de la hidrogenación es un resultado más que se observa mediante el análisis de la selectividad del tetrahidrotiofeno mostrado en la tabla 2.1. En dónde podemos apreciar claramente que en presencia de EDTA y por lo tanto de Na⁻ la selectividad a tetrahidrotiofeno disminuye, evidenciando así que la hidrogenación se ve disminuida.

Relación Molar EDTA/Co	Selectividad del tetrahidrotiofeno		
	a 240°C	a 260°C	a 300°C
0	4,69	2,21	0,68
0,5	3,24	1,22	0,36

Tabla 1.1 Selectividad a tetrahidrotiofeno con catalizadores CoMoEDTA/Al₂O₃ con distintas relaciones molares EDTA/Co (%).

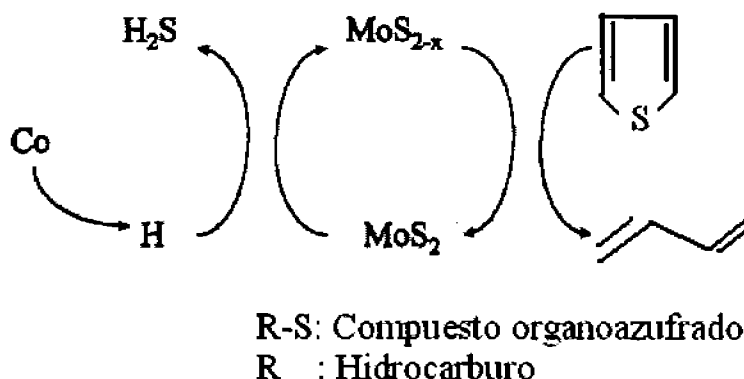


Figura 1.5 Esquema del papel del cobalto en la reacción de HDS de tiofeno.

La Figura 1.5 muestra un esquema del papel que juega el Co en la reacción HDS, el cual es preponderante en la reacción HDS. Según Iwamoto y col. (1997) el Co en conjunción con el Mo proporcionan los sitios de disociación de hidrógeno mientras que los CUS son los sitios para la HDS. El spillover del hidrógeno del Co hidrogena pues a los átomos de azufre en los sitios CUS y por lo tanto la reacción HDS global procede. Por ello es de gran importancia lograr un sitio de reacción altamente promovido, para lograrlo se tiene que hacer el Co se mantenga el mayor tiempo posible deteniendo su sulfuración para posteriormente decorar los sitios de borde de MoS_2 , y esto es posible como ya dijimos, en gran medida mediante su complejación con el EDTA.

I.4.2 Actividad catalítica de los catalizadores CoMoEDTA/SiO_2 .

La figura 1.6 muestra la conversión obtenida con CoMoEDTA/SiO_2 con distintas relaciones molares EDTA/Co. La tendencia obtenida con estos catalizadores es similar a los catalizadores soportados sobre alúmina, con ligeras diferencias. Dichas diferencias estriban en que los catalizadores con un tiempo de maduración de 2h presentan siempre una disminución en su actividad con el aumento de la relación molar EDTA/Co, en cuanto a los catalizadores con 24h de maduración existe una relación molar que posee mejor



actividad catalítica (EDTA/Co=0.5). Para 24h la actividad es mayor a la de los catalizadores de 2h, excepto para una relación de 2.

La diferencia radica en que en la sílice no hay interacción fuerte de las especies con el soporte, esto por lo tanto facilita la difusión de especies a través de los poros, entonces debido a esto quizá un mayor tiempo de maduración para el catalizador con EDTA/Co = 2., carga muy alta de EDTA , puede llegar a saturar los poros.

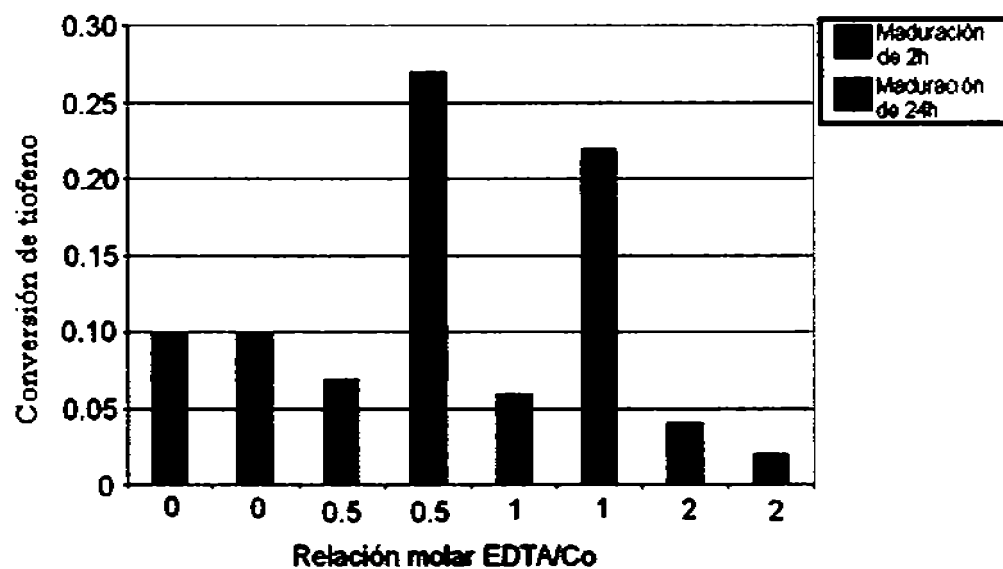


Figura 1.6 Conversión de tiofeno obtenida con los catalizadores CoMoEDTA/SiO₂ con distintas relaciones molares EDTA/Co.



Capítulo II

Estudio del efecto de la adición de EDTA a las soluciones impregnadoras de Mo, Co y CoMo, y las variables de preparación sobre la sulfuración en CoMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂.

II.1 Resumen

En este capítulo estudiaremos el efecto que tiene el agente quelante en la sulfuración de los catalizadores preparados por impregnación incipiente, después del secado y sin el paso de calcinación, esto último para evitar destruir el complejo formado con las especies metálicas y desvanecer así el efecto complejante. Un efecto positivo más es la no formación de aluminatos con las especies metálicas, que se obtiene mediante la supresión del paso de calcinación. En un catalizador típico coexisten las fases Co₉S₈, Co-Mo-S, Co:Al₂O₃ y MoS₂ tal y como se presenta en la Figura 3.1. Siendo la fase activa la del Co-Mo-S. Aquí cabe hacer mención que dentro de esta fase existen dos tipos la I y II, la primera es la que se obtiene mediante la sulfuración convencional a 400°C y la segunda que es la totalmente sulfurada y con débiles interacciones (fuerzas de van der Waals) con el soporte (Topsoe y col. 1984). Esta fase hasta antes del uso de agentes quelantes se obtenía mediante sulfuraciones a alta temperatura (aprox. 600°C) (Candia y col. 1984).

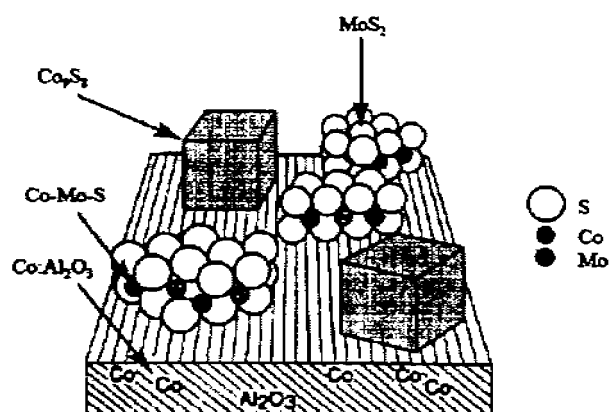


Fig 2.1 Esquema de las distintas fases presentes en un catalizador CoMo/Al₂O₃ sulfurado (Topsoe y col. 1984).



Para el caso del cobalto se dice que su correspondiente sulfuro (Co_9S_8) se forma totalmente alrededor de los 180°C (P. Arnoldy 1985), esto impide la formación de la fase activa ya que el Mo se sulfura después. Además es conocido que la fase Co_9S_8 es poco activa para la HDS, al menos parcialmente. Otro factor que ayuda en la HDS, ya sea de Tiofeno, DBT o DBT alquilados (Shimizu y col. 1998) es que el quelante evita las interacciones indeseables del soporte con las especies metálicas durante la calcinación. Dichas interacciones derivan en especies inactivas metálicas de aluminatos, indeseables para la HDS. En éste capítulo se estudiará el enfoque a estas ideas mediante el estudio de los patrones TPS y TPR-S, obtenidos de los catalizadores $\text{CoMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMoEDTA}/\text{SiO}_2$. En nuestros experimentos se observó que los patrones de sulfuración cambiaron radicalmente al incrementar la carga de agente quelante. Dichas variaciones pueden ser explicadas mediante la complejación prevaleciente en las especies metálicas.

II.2 Antecedentes: Patrones de sulfuración.

II.2.1 Patrones de sulfuración de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Los patrones de TPS de los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fueron estudiados por Arnoldy (1985). Para dicho catalizador, las reacciones que ocurren durante la TPS son las presentadas en la figura 2.1.

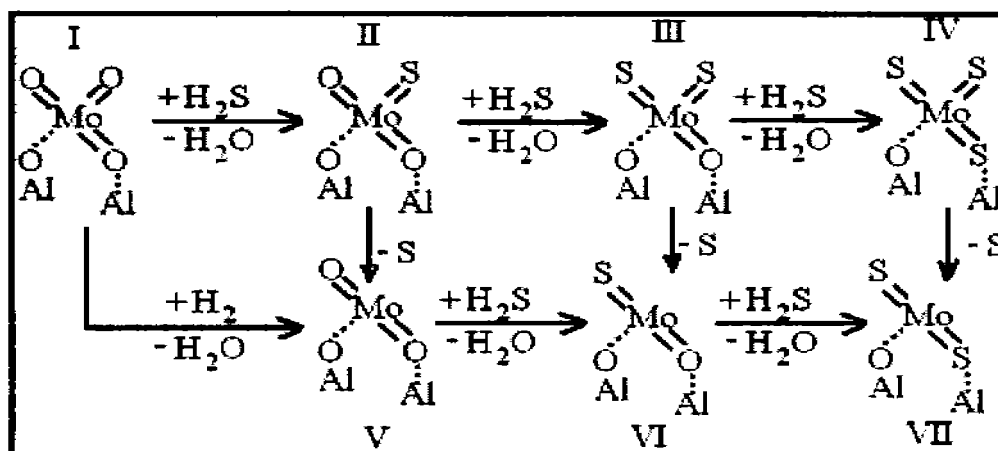
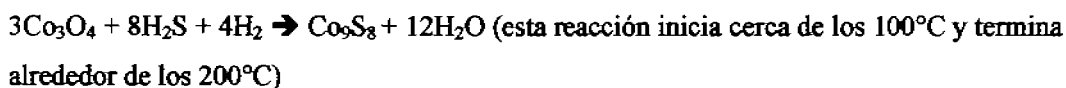


Figura 2.1. Esquema de reacción para los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sometidos a TPS (Arnoldy 1985).

Arnoldy (1985) reporta que para el catalizador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sometido a TPS, la sulfuración ocurre según la reacción:



II.2.2 Patrones de sulfuración de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La Figura 2.2 muestra el termograma obtenido para $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sin calcinar.

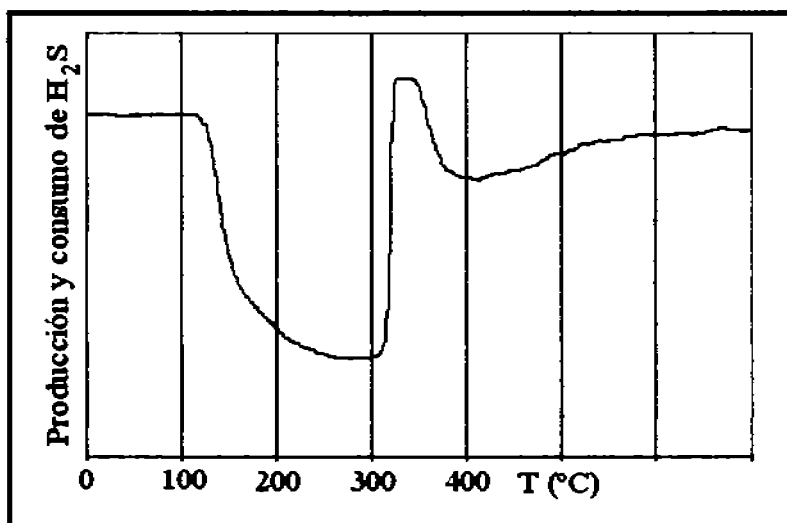


Figura 2.2. Perfil TPS del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sin calcinar.

De la Figura 2.2 se puede ver una primera zona de consumo de H_2S entre los 120 y 320°C la cual corresponde a la ruta de reacción I-II-III en la sulfuración del Mo (ver Figura 2.1) descrita por Arnoldy (1985) es decir la sulfuración del Mo^{6+} y el Co^{2+} por intercambio O-S. Luego se presenta una zona de producción (p H_2S) la cual es asociada a la reducción del Mo^{6+} a Mo^{4+} , en la cual el azufre reacciona con el hidrógeno de la mezcla de gases utilizada ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$) para dar H_2S , el Co^{2+} no sufre este tipo de reducción. Por último es visible una segunda zona de consumo de H_2S , que inicia a 350°C y se extiende hasta los 400°C, esta zona se adjudica a las etapas VI-VII; es decir la sulfuración de Mo^{4+} . Cabe



hacer mención que la primera zona de consumo de H_2S es mayor que la segunda, esto puede deberse a que la ruta I-II-III requiere 2 moles de H_2S mientras que la ruta VI-VII sólo una. Las especies de Co sulfuradas en Co/Al_2O_3 y $CoMo/Al_2O_3$ son esencialmente las mismas, salvo pequeñas diferencias en el tamaño de la partícula y su ordenamiento (Arnoldy 1985). Según Crajé y col. (1993) la función del Mo (como MoS_2 en estos catalizadores) es estabilizar las pequeñas partículas de Co sulfurado las cuales contienen un solo átomo de Co en el borde. El cobalto acelera la hidrogenación del oxisulfuro de Mo ($MoO_{3-a}S_a$) o el MoS_3 en el paso 3 del siguiente mecanismo de reacción (Scheffer y col. 1984):

- 1) $MoO_{3-a}S_a \rightarrow MoO_{3-a}S_{a-b} + bS[\text{elemental}]$
- 2) $S[\text{elemental}] + H_2 \rightarrow H_2S$
- 3) $MoS_3 + (1+X) H_2 \rightarrow MoS_{2-X} + (1+X)H_2S$
- 4) $MoO_{3-a}S_{a-b} + cH_2S + dH_2 \rightarrow MoS_{2-X} + (3-a)H_2O$

Derivado de la promoción y de la mejor hidrogenación la actividad aumenta con la disminución de la temperatura de hidrogenación como lo indica la Figura 2.3:

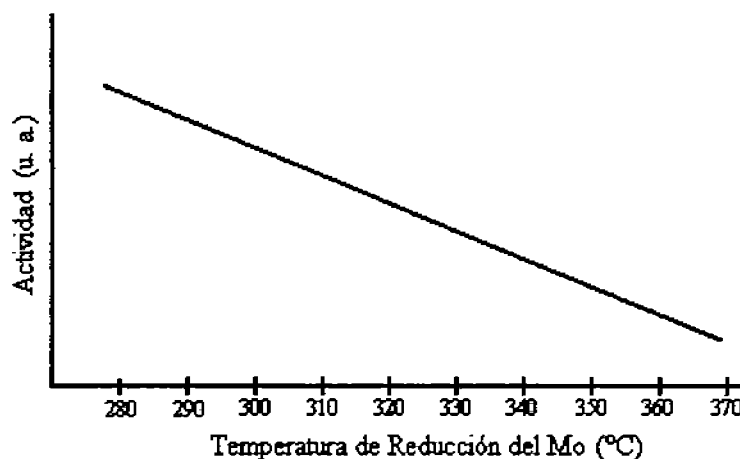


Figura 2.3 Relación de actividad en HDS con respecto a la temperatura de reducción del Mo sulfurado (Scheffer y col. 1984).

II.3 Experimental

II.3.1 Pruebas de sulfuración a temperatura programada (TPS).

La técnica de TPS está comprendida dentro de las llamadas técnicas termoanalíticas. La sulfuración a temperatura programada (TPS) es una técnica que proporciona información acerca de las distintas especies que se sulfuran en el proceso de activación (sulfuración) de los catalizadores. Dichas técnicas se basan en el monitoreo de la superficie de reacción de un determinado sólido en un medio heterogéneo (en éste caso gas-sólido) por medio de un análisis continuo de la fase gaseosa a través de un detector. Estas técnicas son muy simples. El esquema simplificado del aparato en donde se realizaron las pruebas de temperatura programada, es mostrado en la Figura 2.4. Este aparato consta de:

- Reactor de cuarzo (6 mm de diámetro interno).
- Horno Tubular Sybron/thermolyne F25815.
- Control de temperatura West 3750, que regula al horno tubular.
- Espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 50.
- Detector de conductividad térmica (TCD) Gow-Mac 20-270.
- Computadora con Software para procesar ambas señales (TCD y UV-Vis)
- Controlador de flujo másico MKS de dos canales.

II.3.2. Sulfuración a temperatura programada (TPS).

Los experimentos se realizan con un flujo de 19.6 mL/min (5% de H₂S en H₂ en volumen). Además de estudiar los cambios que le ocurren a los catalizadores en las condiciones de sulfuración, existe una razón más por la cual son importantes este tipo de experimentos, y es la de que las condiciones de presulfuración afectan la actividad y la selectividad significativamente (Arnoldy 1985).

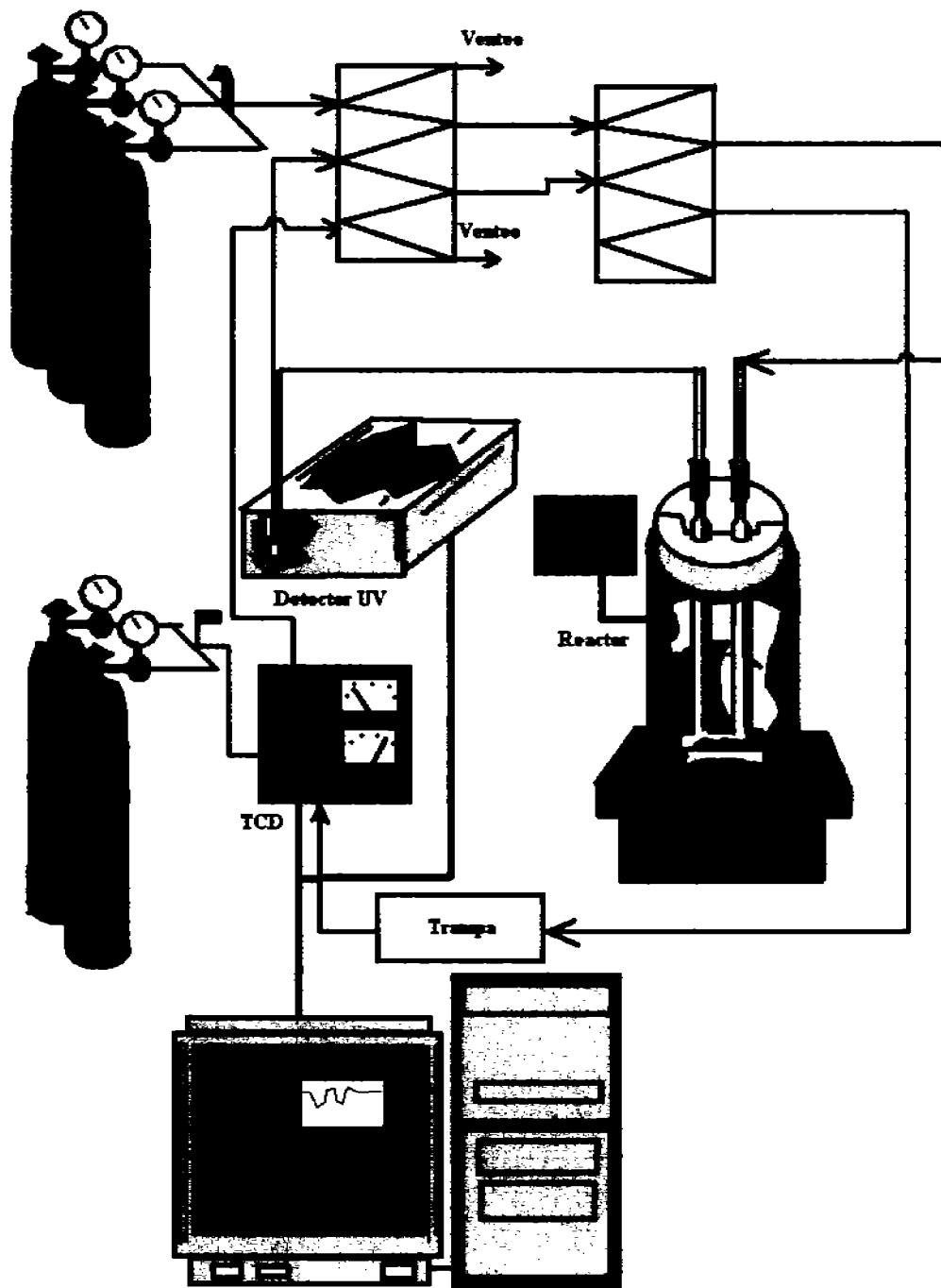


Figura 2.4. Diagrama simplificado del equipo de sulfuración a temperatura programada.



La TPS sigue los siguientes pasos:

1. Se pone en el reactor 0.25 g de muestra del catalizador.
2. Se somete a un pretratamiento en donde se deja a la muestra en una atmósfera de flujo continuo de Ar de 20 mL/min a temperatura ambiente, durante 30 min.
3. Para obtener una línea base se espera el equilibrio de fisisorción entre la muestra y la atmósfera sulfurante (5% de H₂S en H₂ en volumen) con un flujo continuo de 19.6 cm³/min.
4. Calentamiento con una velocidad de sulfuración de 10°C/min
5. Sulfuración a 400°C durante media hora (después de este tiempo se ha observado que el termograma ya no muestra variación).
6. Obtención del termograma mediante el espectrofotómetro UV a una longitud de 200 nm.

Para los catalizadores con una relación EDTA/Co igual a 0.5 y 1 se utilizaron las velocidades de calentamiento de 5, 1 y 0.5°C/min.

II.4 Resultados

II.4.1 Resultados de TPS de catalizadores CoMoEDTA/Al₂O₃.

La Figura 2.5 muestra los TPS de Mo, Co y sus complejos con EDTA sobre alúmina. Del análisis de la figura se desprenden varias conclusiones:

- **La sulfuración de las especies de Mo y/o Co se retrasa por el efecto de la complejación:** La sulfuración de Co sin complejar inicia cerca de los 130°C, mientras que una vez complejado inicia un poco después de los 200°C. Para el Mo la diferencia es aun más dramática mientras que el Mo libre de complejación se comienza a sulfurar cerca de los 120°C, el complejo del mismo comienza a sulfurarse hasta los 350°C. La zona correspondiente a la sulfuración de Mo⁶⁺ desaparece debido a la complejación con EDTA. Esto da una evidencia palpable de que para el caso del Mo una complejación con el EDTA inhibe su sulfuración hasta



temperaturas más allá de los 300°C, evitando así la formación de sitios Co-Mo-S. Esto además de ser significativo indica el porqué una vez sobrepasada la relación EDTA/Co=1 se observa un decremento considerable en la actividad.

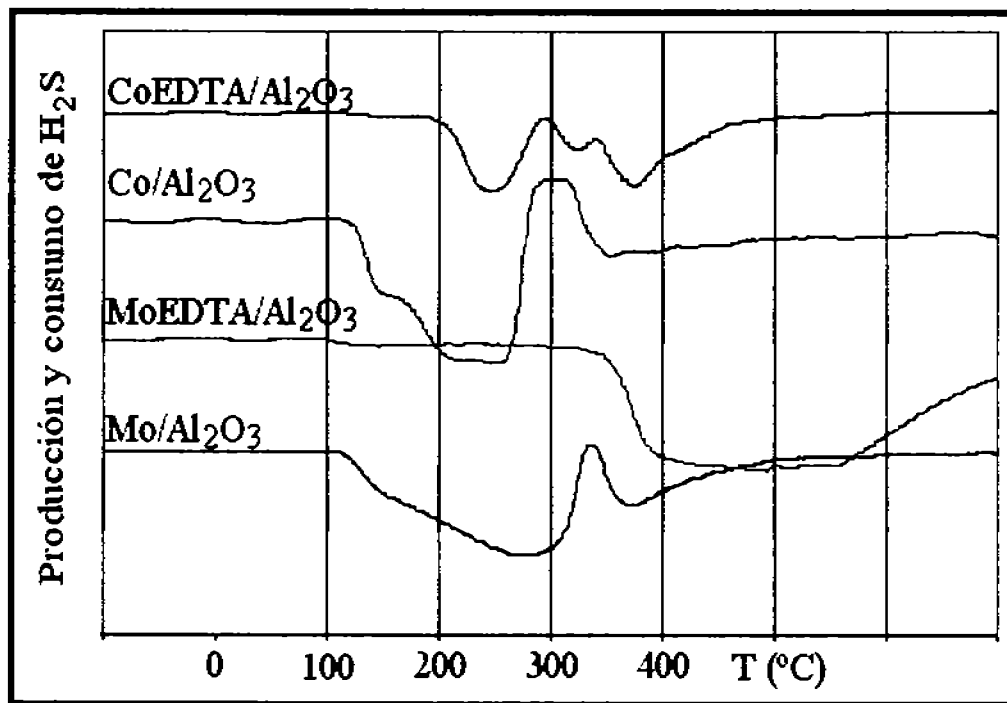


Figura 2.5 Termogramas TPS de los catalizadores de referencia Mo y Co y sus respectivos complejos con EDTA soportados sobre alúmina (Velocidad de calentamiento de 10°C/min, tiempo de maduración de 2h).

- La complejación del Co sin complejación de Mo es favorable para la actividad HDS de tiofeno: La sulfuración de Mo y de Co en ausencia de EDTA inician a temperaturas muy similares (120-130°C) y además la sulfuración del Co termina mucho antes que la del Mo (350°C para Co y 400°C para Mo). En contraste, la sulfuración del complejo de Co inicia casi 100°C después que la sulfuración del Mo sin complejar, esto permitiría el reacomodo del Co sobre el MoS₂ generando así sitios altamente promovidos, tal y como se presenta en la Figura 2.6.

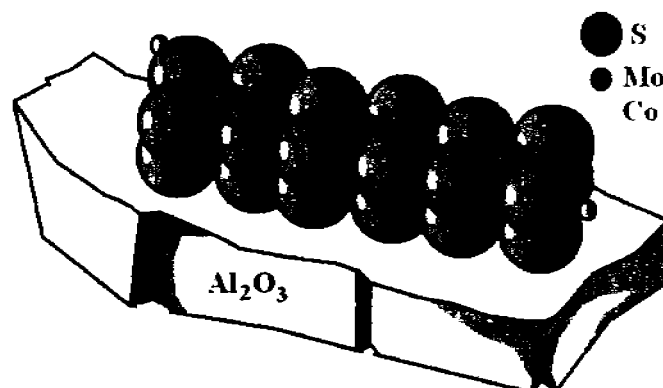


Figura 2.6 Esquema de un modelo plano de la fase Co-Mo-S/Al₂O₃.

- **Deficiente sulfuración del Mo al ser complejoado:** Para una relación EDTA/Co > 1 se presenta una complejación del Mo, esta deriva en una tardía y deficiente sulfuración.

Todas estas observaciones nos ilustran sobre el comportamiento de los catalizadores con distintas relaciones de EDTA/Co, es claro que el EDTA sólo es benéfico con una cantidad apropiada y esta no debe de exceder la cantidad estequiométrica necesaria para complejar al Co (de hecho como ya vimos la mejor carga es la relación molar EDTA/Co = 0.5). El efecto benéfico es simple y es el mismo descrito por otros investigadores (Ramírez 2007), sin embargo esta variación en la carga de EDTA en las soluciones impregnadoras no había sido estudiada y menos en cuanto al aspecto de su sulfuración, los resultados son importantes y nos ayudan a deducir la carga más conveniente de EDTA en el catalizador.

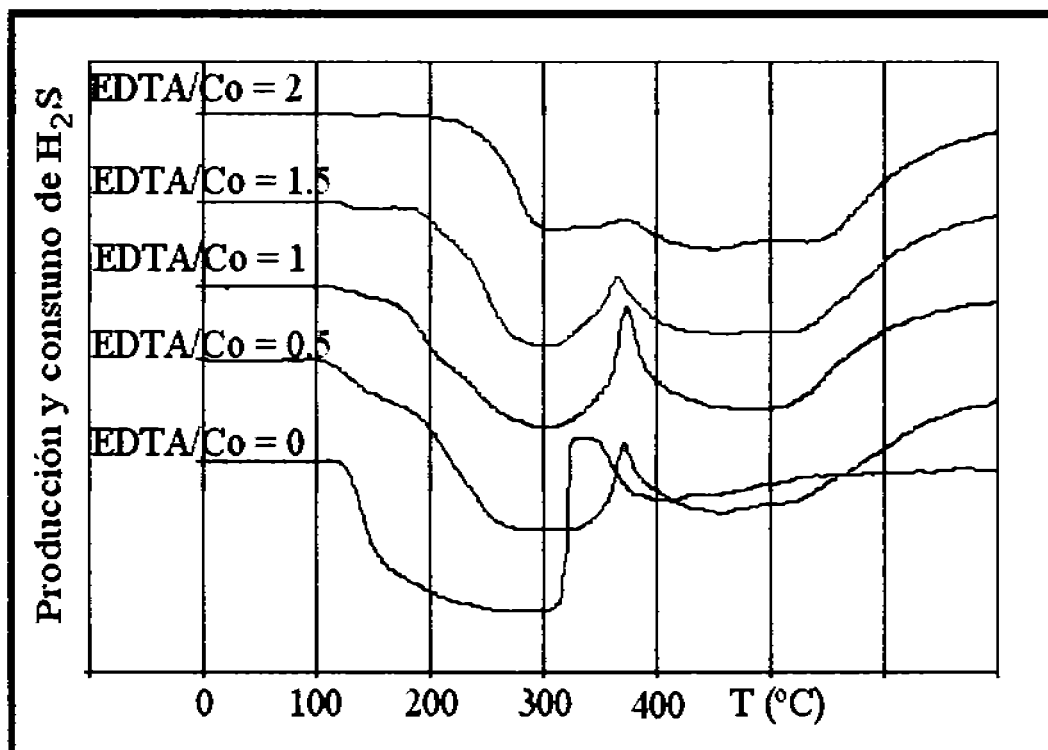


Figura 2.7 Perfiles TPS de la serie de catalizadores soportados en Al_2O_3 CoMoEDTA, EDTA/Co = 0, 0.5, 1, 1.5 y 2 (Velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, tiempo de maduración de 24h).

La Figura 2.7 nos muestra los termogramas de TPS de CoMoEDTA/ Al_2O_3 con diferente carga de EDTA. De la figura pueden obtenerse varias deducciones:

- **En general la sulfuración del catalizador es retrasada con el aumento de carga de EDTA:** La temperatura de inicio de sulfuración de los catalizadores con EDTA/Co = 0, 0.5 y 1 es de alrededor de 120°C , mientras que los catalizadores con EDTA/Co igual a 1.5 y a 2 se comienzan a sulfurar hasta los 180 y 210°C respectivamente. Este hecho se explica fácilmente al recordar que en general la sulfuración del Mo no se ve afectada sino hasta que se supera la relación EDTA/Co = 1, ya que no se encuentra complejoado.
- **Las zonas de consumo de H_2S pierden definición:** Conforme aumenta la carga de EDTA el pico de producción de H_2S correspondiente a la reducción del Mo^{6+} a



Mo^{4+} en su estado sulfurado no se observa, esto debido a que la sulfuración del Mo^{6+} es inhibida hasta temperaturas mayores de 300°C debido a la complejación de Mo. Esto provoca que ambas zonas de consumo se traslapen. Este corrimiento es más dramático debido a la casi total supresión de la primera área de consumo de H_2S en la sulfuración del Mo. Una explicación alternativa sería que la complejación del Mo hace que no ocurra la sulfuración de Mo^{6+} sino que inmediatamente después de la destrucción del complejo de Mo, este sufre la reducción a Mo^{4+} y posteriormente es sulfurado en dicho estado de oxidación, aunque claro no hay evidencia que sustente esta hipótesis.

- El consumo de H_2S en la sulfuración disminuye al incrementar la carga de EDTA más allá de la estequiométrica para complejar al Co: Al cuantificar el consumo de H_2S , resulta evidente que disminuye de manera significativa una vez que se sobrepasa la relación molar $\text{EDTA}/\text{Co} = 1$, tal y como se puede ver en la Figura 2.8. Esto no es otra cosa que un indicio más de la pobre sulfuración de las especies complejadas. Es muy interesante observar que según la gráfica de la Figura 2.8 la mejor sulfuración se presenta a una relación molar de $\text{EDTA}/\text{Co} = 1$.

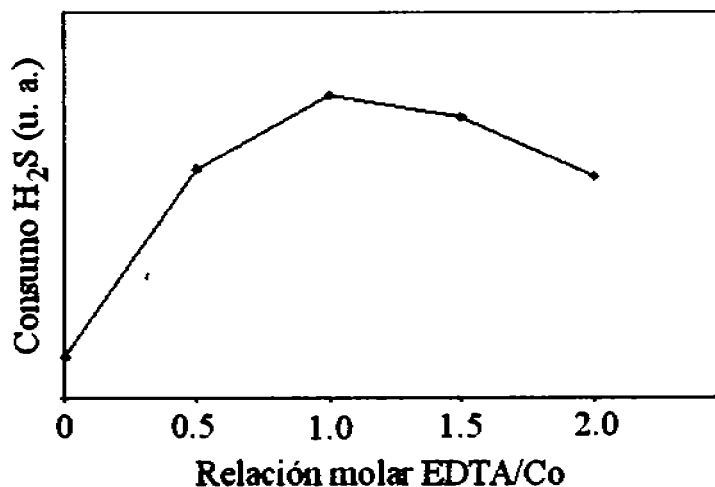


Figura 2.8 Consumo de H_2S en función de la relación molar EDTA/Co para los catalizadores $\text{CoMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Cálculo geométrico de áreas de consumo).

II.4.2 TPS de CoMoEDTA/Al₂O₃ al variar la velocidad de calentamiento.

Con el fin de discernir el efecto que tiene la velocidad de calentamiento en el proceso de activación (sulfuración) se llevaron a cabo TPS a distintas velocidades de calentamiento, esto basado en los resultados de la actividad catalítica. Utilizamos los dos catalizadores que mostraron ser los más activos (EDTA/Co = 0.5, 1).

Hubo otra razón para estudiar los efectos de la velocidad de calentamiento, Inamura y col. (1997) encontraron que la velocidad de calentamiento en la sulfuración del óxido de cobalto era determinante para la actividad catalítica. La Figura 2.9 nos muestra los termogramas de TPS obtenidos para CoMoEDTA/Al₂O₃ (EDTA/Co = 1) obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento. De nuevo varios hechos importantes pueden ser deducidos de la Figura 2.9.

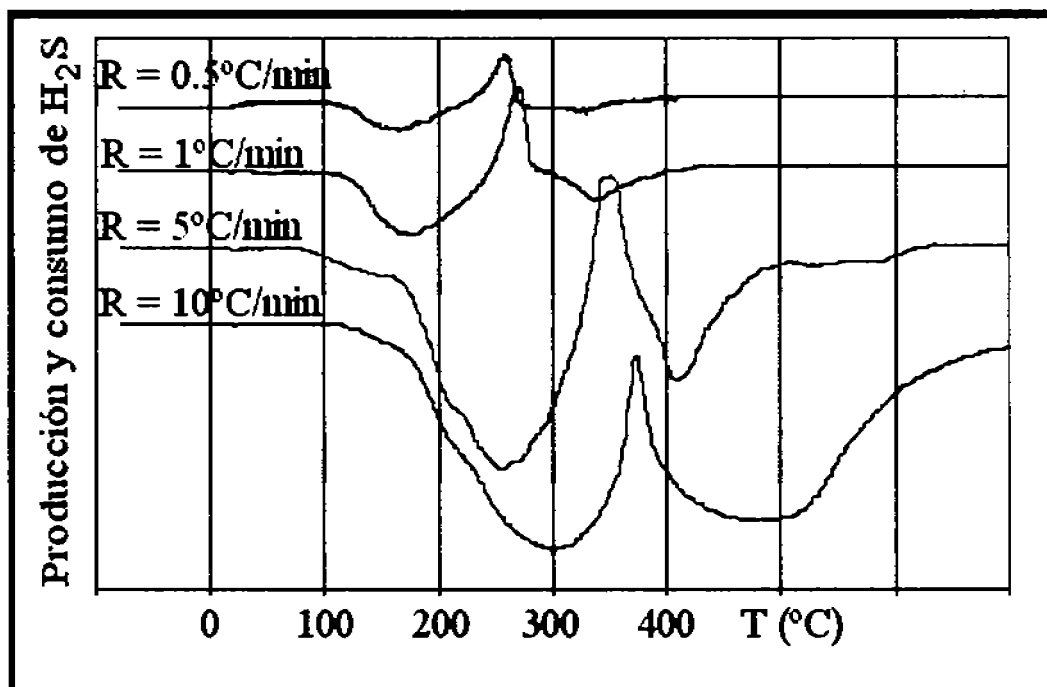


Figura 2.9 Perfiles TPS obtenidos con CoMoEDTA/Al₂O₃ (EDTA/Co = 1, tiempo de maduración de 24h) a diferentes velocidades de calentamiento (R).

- **La temperatura de sulfuración disminuye:** El pico de producción de H₂S correspondiente a la reducción de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ comienza a aparecer a los 300°C



con un calentamiento de 10°C/min. Con un calentamiento más lento (0.5°C/min) el pico inicia a los 150°C. Mientras que para la velocidad de calentamiento de 10°C/min la reducción comenzó aproximadamente a los 30min (30min x 10°C/min = 300°C), a una velocidad de 0.5°C/min se requirió de 300 min (300min x 0.5°C/min = 150°C). Es decir la reacción requiere mayor tiempo para completarse a calentamientos más lentos, pero también se completa a menores temperaturas.

- **Se favorece una ruta de sulfuración sobre la otra:** Es claro que no se puede hacer una comparación de áreas de consumo entre distintos termogramas TPS, debido a que la señal es menor cuanto más lenta es la velocidad de calentamiento, pero sí se puede obtener relación entre las dos áreas de consumo. Podemos ver que cuanto más lenta es la velocidad de calentamiento, el área de consumo de H₂S correspondiente a la sulfuración del Mo⁶⁺ crece con respecto a la de la sulfuración del Mo⁴⁺. Esto nos indica que la ruta I-II-III-IV-VII (ver figura 2.1) se ve favorecida sobre la ruta I-V-VI-VII, lo que significa que la sulfuración del Mo⁶⁺ es favorecida y se evita la reducción previa de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ antes de sulfurarse.



R (°C/min)	Relación de Areas de Consumo de H ₂ S (A ₁ /A ₂)
10	0.9
5	3.0
1	4.5
0.5	4.6

Tabla 2.1 Relación de áreas de consumo de H₂S a diferentes velocidades de calentamiento.

- **Se favorece la reducción de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ en el estado sulfurado:** Esto es evidente al ver la intensidad relativa del pico de producción de H₂S además del corrimiento

hacia menor temperatura. La explicación del porqué el pico es más intenso es evidente si consideramos que hay más Mo^{6+} sulfurado listo para ser reducido.

¿Por qué existe tan poca diferencia entre los TPS con una velocidad de 1 y $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ siendo que existe una diferencia notable en las actividades? Esto puede ser debido a que el calentamiento debe ser muy lento para evitar explosiones en la destrucción del complejo EDTA-Co que pudieran evitar que el Co decorara los sitios de MoS_2 . Para comprobar esta hipótesis se realizaron pruebas de análisis diferencial térmico (DTA) para determinar la descomposición del complejo Co-EDTA en atmósfera de H_2 . Los resultados se muestran en las Figuras 2.10 y 2.11.

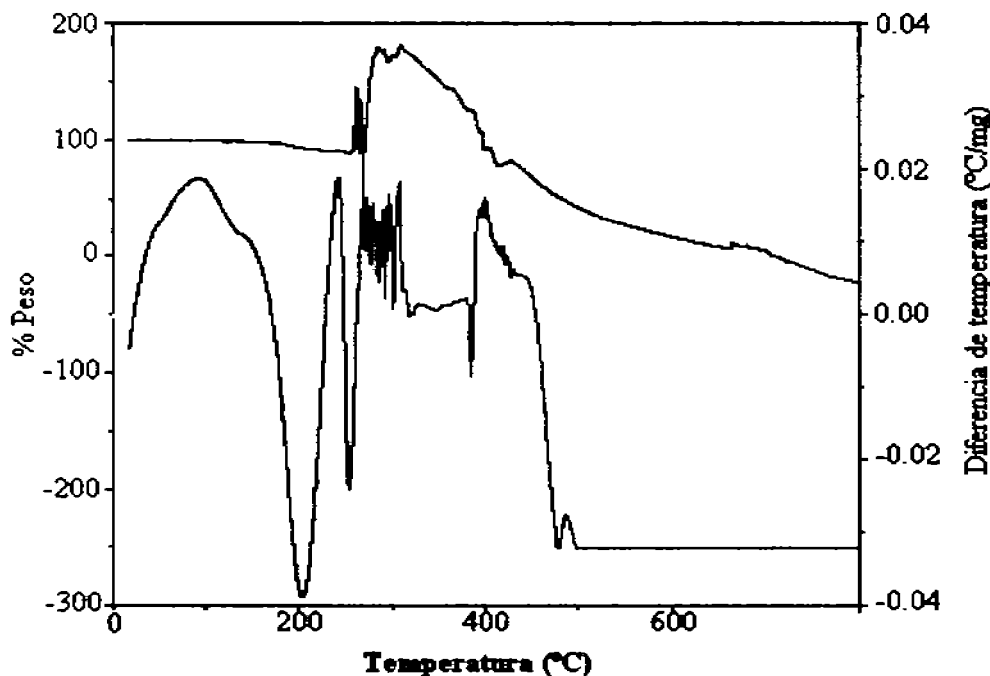


Figura 2.10 Termograma DTA de la descomposición del complejo Co-EDTA en atmósfera de H_2 a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

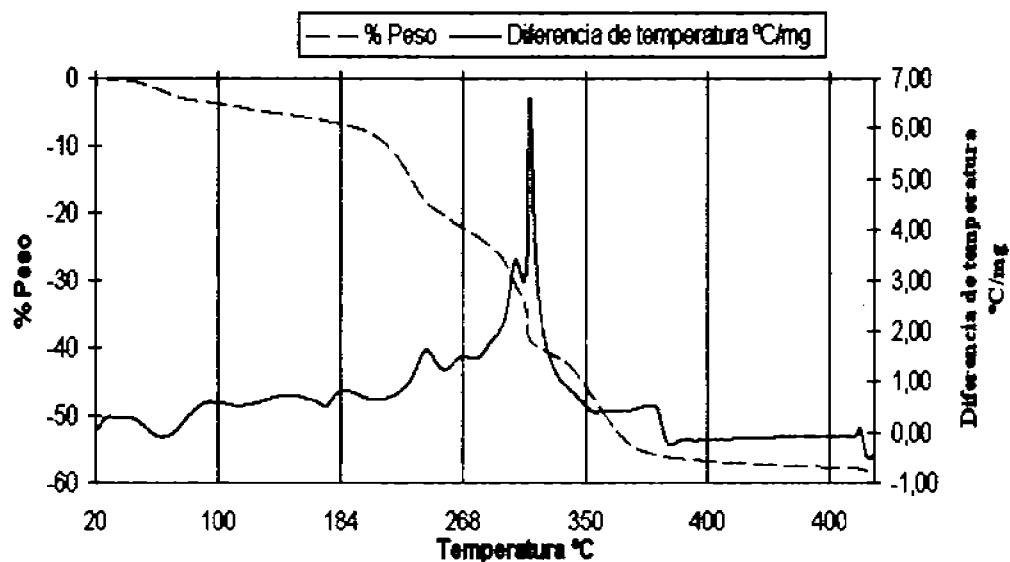


Figura 2.11 Termograma DTA de la descomposición del complejo Co-EDTA en atmósfera de H₂ a una velocidad de 1°C/min.

El complejo H₂[Co(EDTA)]H₂O se descompone como sigue:

1. Pérdida a los 190°C debido a la pérdida de 2H₂O (9.78%).
2. Entre los 260 y 330°C pérdida de 1CH₂ y 1H₂O (8.38%).
3. Entre los 330 y 400°C por pérdida de 2(NCOO) (30.03%).

Como se puede ver la destrucción del complejo es muy violenta para la velocidad de calentamiento de 10°C/min mientras que para el calentamiento a 1°C/min la destrucción es paulatina.

La Figura 2.12 muestra los termogramas de TPS para el catalizador CoMoEDTA/Al₂O₃ (EDTA/Co = 0.5), con distintas velocidades de calentamiento. La figura muestra un comportamiento muy similar al mostrado en el catalizador con relación molar EDTA/Co = 1 (Fig. 2.9). Sin embargo aquí es visible que el consumo de H₂S es mayor que su contraparte, esto claro en la velocidad más lenta de sulfuración.

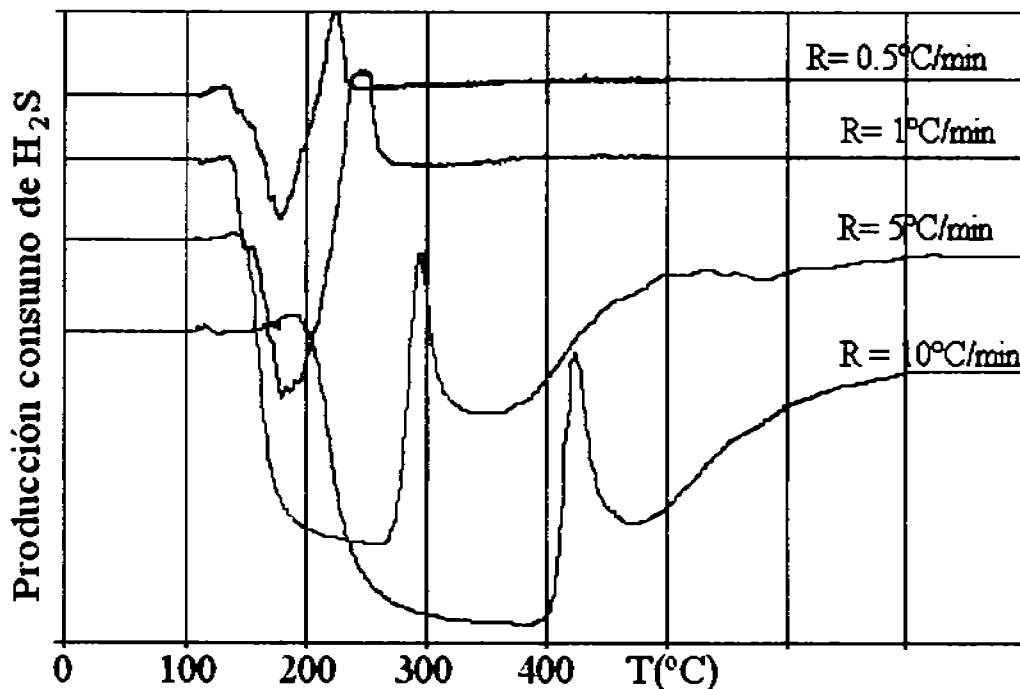


Figura 2.12 Perfiles TPS de CoMoEDTA/Al₂O₃ (EDTA/Co = 0.5), a diferentes velocidades de calentamiento (Tiempo de maduración de 24h).

II.4.3 TPS de CoMoEDTA/SiO₂.

En el caso del MoO₃/SiO₂ en el cual hay una débil interacción entre el Mo y el soporte, la temperatura a la cual inicia la sulfuración es menor que la correspondiente para el mismo catalizador soportado sobre alúmina (120 contra 80°C, ver Figura 2.11 y 2.5). Además se debe puntualizar que mientras en el catalizador soportado en alúmina la transformación de oxisulfuro a MoS_{2-x} toma lugar durante la sulfuración, cuando se soporta en la sílice esta transformación es vía hidrogenación, es decir el camino de reducción I-V-VI-VII, descrito en la Figura 2.1 (L. Medici 1996). La Figura 2.13 muestra los patrones TPS de los catalizadores de referencia, Mo y Co y sus respectivos complejos con el EDTA soportados sobre sílice. De esta Figura podemos decir:



- **La complejación retrasa la sulfuración:** Al igual que lo observado en los catalizadores soportados sobre alúmina, se observa que el proceso térmico de sulfuración se ve retrasado por la presencia del complejo. Mientras que la sulfuración del Mo inicia alrededor de los 80°C cuando está complejado comienza a los 100°C. Lo mismo pasa para el Co, mientras que su sulfuración inicia a los 100°C, su respectivo complejo inicia su sulfuración hasta los 115°C. Aquí vemos que el retraso inicial en la sulfuración del cobalto no es tan grande como cuando está soportado en alúmina.
- **La sulfuración del Co se ve obstruida por el EDTA:** Al observar los termogramas TPS del Co y su complejo, en éste último la sulfuración termina después que para el Co solo (180°C). Éste hecho es importante, ya que evidencia la mejora en el desempeño catalítico. Como ya dijimos esto favorece la decoración por parte del Co a los sitios de MoS₂.

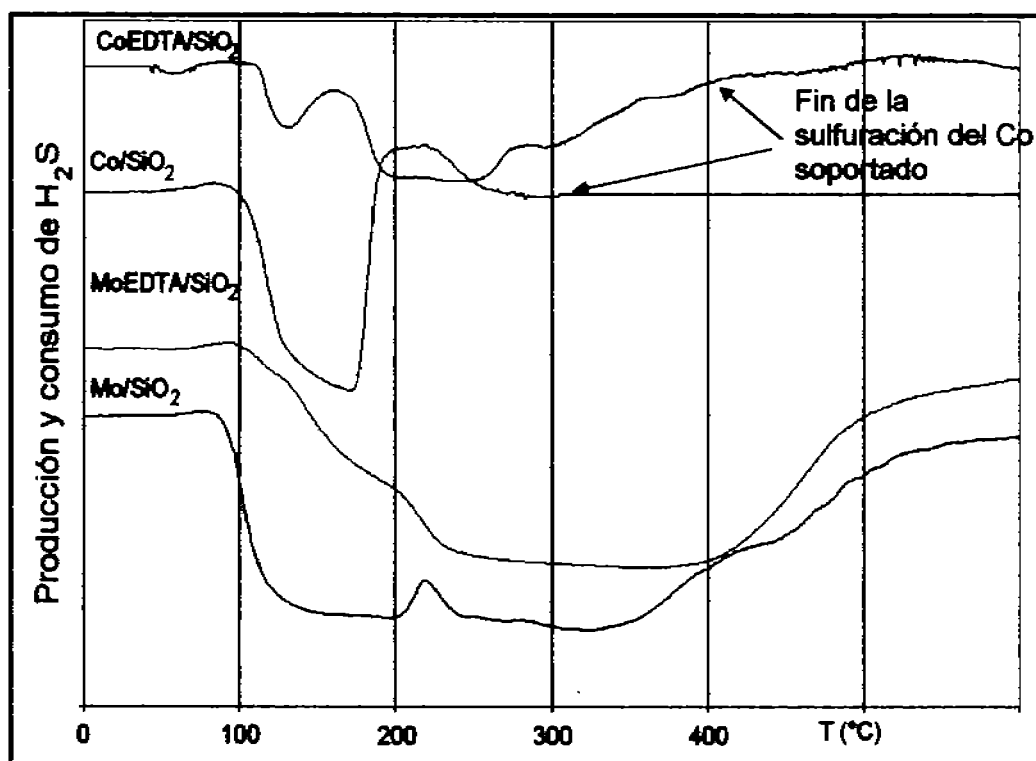


Figura 2.13 Patrones TPS de los catalizadores de referencia Mo y Co y sus respectivos complejos con EDTA soportados sobre sílice (Velocidad de calentamiento de 10°C/min y tiempo de maduración de 24h).



La Figura 2.14 muestra los termogramas TPS de los catalizadores CoMoEDTA/SiO₂ a distintas relaciones EDTA/Co. De la figura se puede deducir que:

- **Existe un muy ligero corrimiento en la temperatura inicial de sulfuración:** La temperatura a la cual se inicia la primera zona de consumo de H₂S se recorre muy ligeramente hacia temperaturas mayores con el incremento de carga de EDTA, esta tendencia es similar a la observada con los catalizadores soportados sobre alúmina.
- **La primer zona de consumo va disminuyendo de intensidad con la carga de EDTA:** Claro indicio de que la sulfuración de Co se ve retrasada al igual que la sulfuración particular de Co/SiO₂.
- **Desaparece el pico de reducción con el aumento de la carga de EDTA:** Una vez sobrepasada la relación molar EDTA/Co = 1 desaparece el pico característico de reducción de Mo⁶⁺ en su estado sulfurado a Mo⁴⁺.
- **La sulfuración tarda más con el aumento en la carga de EDTA:** Esto es evidente al observar los patrones en su parte final. Este hecho es un indicativo más del retraso sufrido en la sulfuración debido a la complejación como se observó en los catalizadores soportados en alúmina.

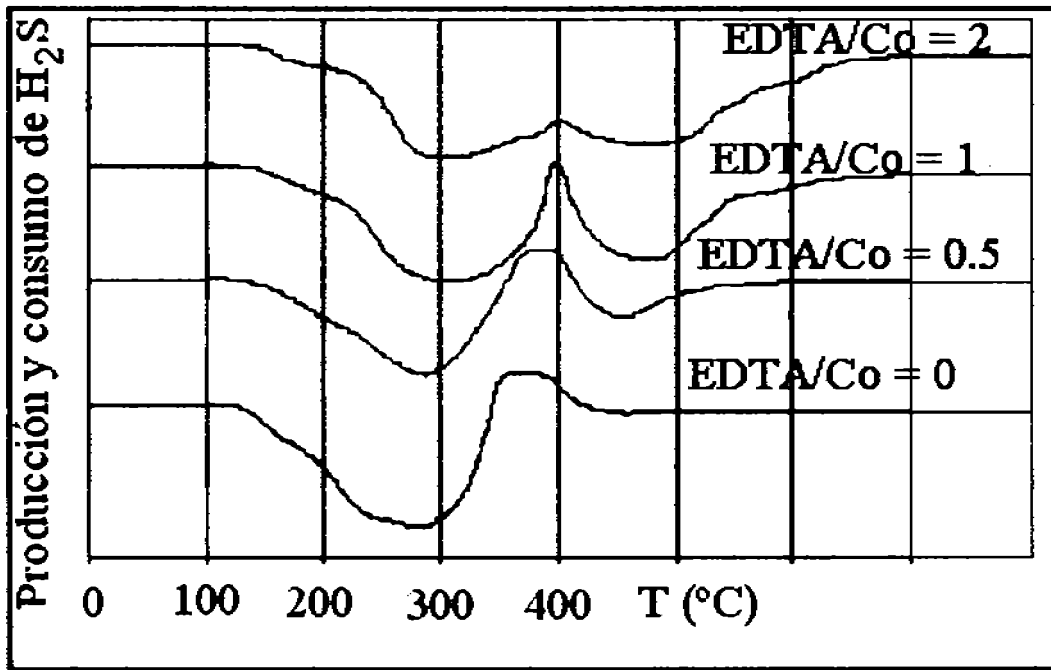


Figura 2.14 Perfiles TPS de CoMoEDTA/SiO₂ con distintas relaciones molares EDTA/Co (Velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}C$ /min y tiempo de maduración de 24h).



Capítulo III

Estudio del efecto de la adición del EDTA a las soluciones impregnadoras de CoMo, sobre la reducción de los catalizadores sulfurados de CoMo sobre alúmina y sílice.

III.1 Resumen

Se hicieron pruebas de reducción a temperatura programada a los catalizadores sulfurados por TPS. Dichas pruebas fueron realizadas para elucidar los cambios en la superficie de reacción del catalizador bajo condiciones altamente reductoras, tal como las que existen en la reacción de HDS.

III.2 Antecedentes: Patrones de reducción de los sulfuros.

La reducción a temperatura programada de catalizadores sulfurados (TPR-S) es una técnica sencilla que se utiliza para obtener información de cómo se reducen los catalizadores en su fase sulfurada. En la técnica TPR-S se obtienen dos señales, una es la correspondiente al consumo de H_2 (señal del TCD) y la otra a la producción de H_2S (señal de espectrofotómetro UV-vis). Las reacciones asociadas al proceso de reducción pueden ser (Rodríguez y col. 1996):

- a) Reducción de azufre no estequiométrico: $S_x + H_2 \rightarrow H_2S$
- b) Reducción de grupos -SH superficiales: $SH-Mo-SH + 1/2H_2 \rightarrow Mo-SH + H_2S$
- c) Reducción de MoS_2 : $MoS_2 + 2H_2 \rightarrow Mo + 2H_2S$
- d) Reducción de MoO_3 en caso de no haber sido completamente sulfurado:
 $MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O$
- e) Formación de vacantes de azufre $Mo-S + H_2 \rightarrow Mo-\square + H_2S$

Como se ve en las reacciones presentadas, el consumo de H_2 implica la producción de H_2S excepto para la reacción (d). Por lo tanto ambas señales serán parecidas, aunque no



idénticas. El equipo que se utiliza para estos experimentos es el mismo que se usa para los experimentos TPS.

Un termograma típico correspondiente a éste tipo de experimentos es presentado en la figura 3.1.

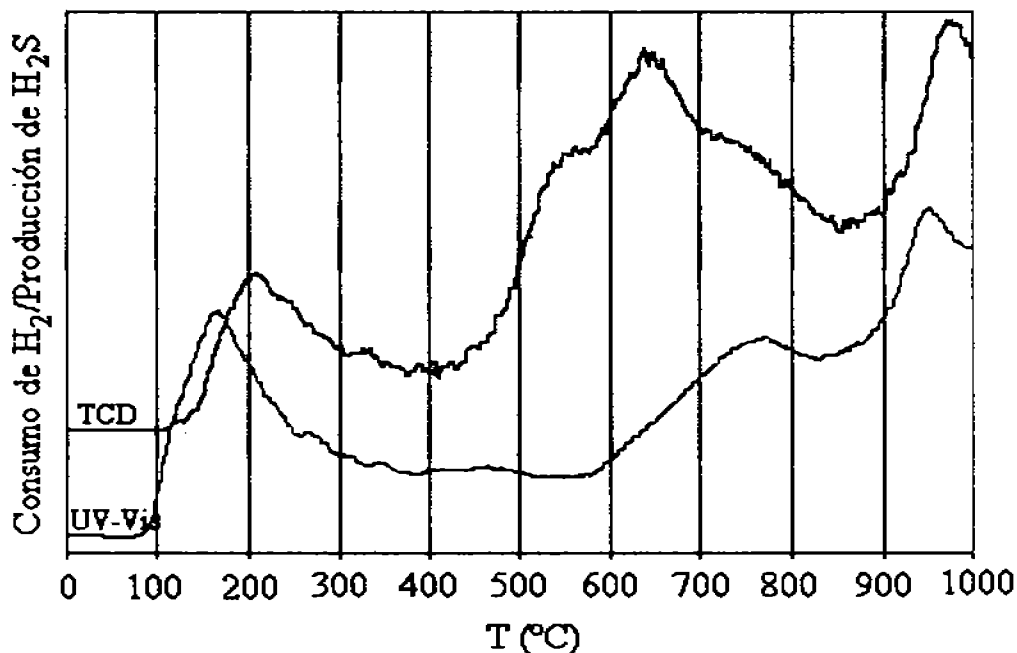


Figura 3.1 Termogramas de TPR-S típicos para un catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Todos estos termogramas se pueden dividir en tres regiones (referencia):

1. **De temperatura ambiente hasta 400°C:** Se debe a la reducción de azufre quimisorbido a H_2S (reacciones a y e), produciendo así los sitios de reacción también llamados sitios de coordinación insaturados que son los responsables de la actividad catalítica (Arnoldy 1985).
2. **De 400 a 700°C:** Donde se realizan las reacciones b y d.
3. **De 700 a 1000°C:** Aquí se realiza la reacción c, es decir la reducción del sulfuro de molibdeno a molibdeno metálico.



III.3 Experimental

Los pasos para la realización de estas pruebas TPR-S son:

- Con la muestra que proviene del TPS (0.25g) se inicia el experimento.
- Se espera a alcanzar un equilibrio de fisiorción entre la mezcla reductora (H_2/Ar con un contenido de H_2 del 70%).
- Se inicia el calentamiento a $10^\circ C/min$ hasta llegar a los $1000^\circ C$.
- Al mismo tiempo se obtienen los termogramas mediante el registro de señales del espectrofotómetro UV-vis y el detector de conductividad térmica (TCD).

III.4 Pruebas de reducción de sulfuros a temperatura programada.

Las Figura 3.2 y 3.3 muestran los termogramas TPR-S obtenidos para $CoMoEDTA/Al_2O_3$ a distintas relaciones de $EDTA/Co$, provenientes de TPS con una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$.

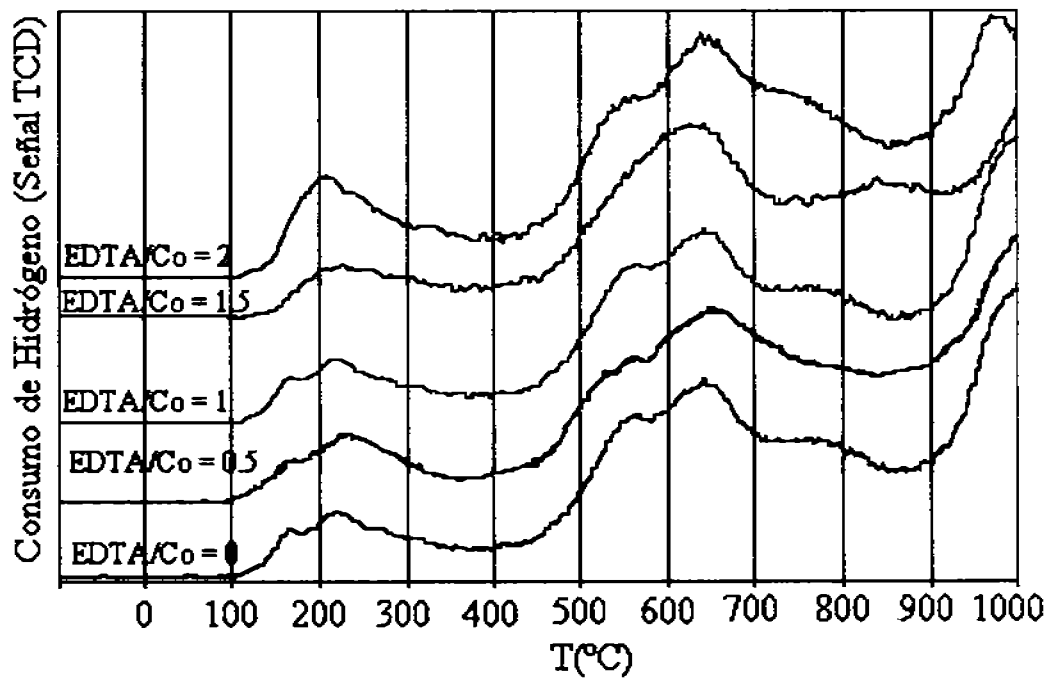


Figura 3.2 Termogramas TPR-S de CoMoEDTA/Al₂O₃ con distintas relaciones EDTA/Co (señal TCD). Tiempo de maduración de 2h.

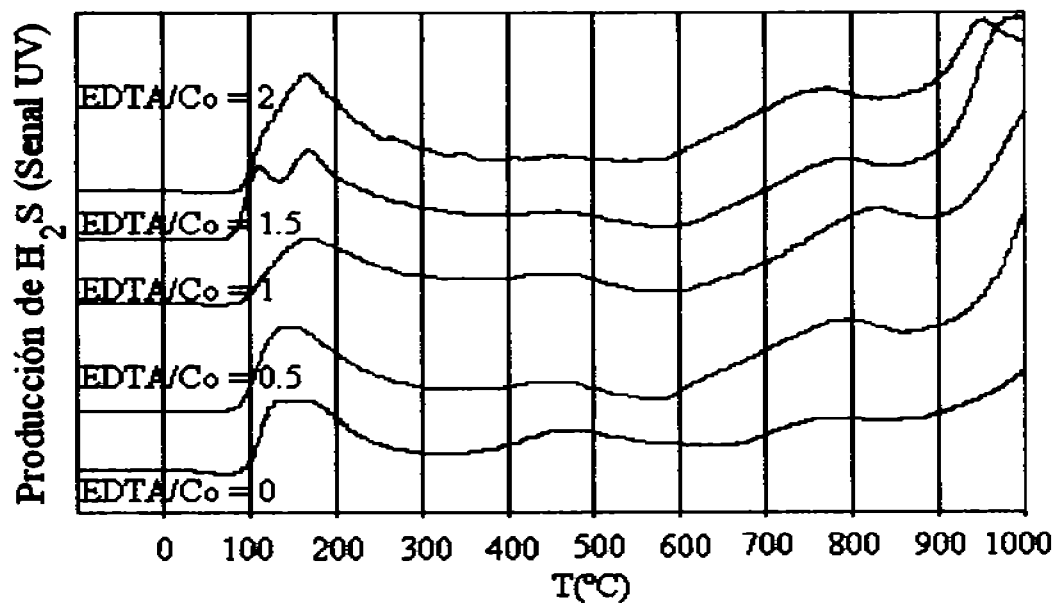


Figura 3.3 Termogramas TPR-S de CoMoEDTA/Al₂O₃ con diferentes relaciones de EDTA/Co. Tiempo de maduración de 2h.



De estas figuras podemos ver:

- **La primera zona de consumo de H_2 aumenta para cargas EDTA/Co > 1:** Esta zona es correspondiente a la reducción del azufre en sitios coordinadamente insaturados (reacción d, en la página 47). Hemos visto que el máximo en la actividad catalítica corresponde al catalizador con una relación EDTA/Co = 0.5. Si uno interpretara la figura sin previo conocimiento de esto pensaría que quizá el mejor desempeño catalítico lo tendría el catalizador con relación molar de 2. Esta aparente contradicción puede ser explicada mediante la consideración de que los catalizadores que mostraron ser más pobremente sulfurados son aquellos que sobrepasan la relación molar EDTA/Co = 1. Esta pobre sulfuración generará sitios deficientemente sulfurados (reacción a).
- **El pico máximo de la primera zona de consumo de H_2 se recorre a temperaturas menores con el aumento en la carga de EDTA:** Este hecho no es más que la confirmación de los argumentos expuestos en el punto anterior. Cuanto más fácil sea la desorción del azufre menor será la temperatura a la cual ocurra esto.
- **La segunda zona de consumo de H_2 aumenta con la carga de EDTA:** La zona correspondiente a la reducción del MoS_2 y el Mo^{6+} , aumenta con la carga de EDTA. Al comparar entre los termogramas vemos que en la señal UV no hay aumento gradual de producción de H_2S , esto es que existe Mo^{6+} no sulfurado que se está reduciendo. Este es otro indicativo más de que las suposiciones previas son correctas, en el sentido de que un exceso estequiométrico de EDTA impide una correcta sulfuración del Mo y genera una baja actividad catalítica.

De estos resultados sigue quedando claro que el control en la cantidad de agente quelante añadido es crucial para lograr un desempeño correcto y apropiado de nuestro catalizador, de nuevo queda en evidencia el efecto negativo en la actividad catalítica de una carga de EDTA inadecuada.

La Figura 3.4 muestra los TPR-S de CoMoEDTA/ Al_2O_3 con una relación EDTA/Co = 0.5, luego de haber sido sometido a TPS a distintas velocidades de calentamiento.

Los hechos que se deducen de la observación de esta figura son:

- **La primer zona de consumo se incrementa con la disminución de la velocidad de calentamiento:** Es muy evidente esta transición. Esto muestra el notable aumento de sitios altamente reactivos. De nuevo queda en evidencia que la velocidad de calentamiento en la sulfuración juega un importante papel en el desempeño del catalizador.
- **La segunda zona de producción disminuye con el decremento en la velocidad:** Este cambio también es drástico. Es signo inequívoco de una muy buena sulfuración.

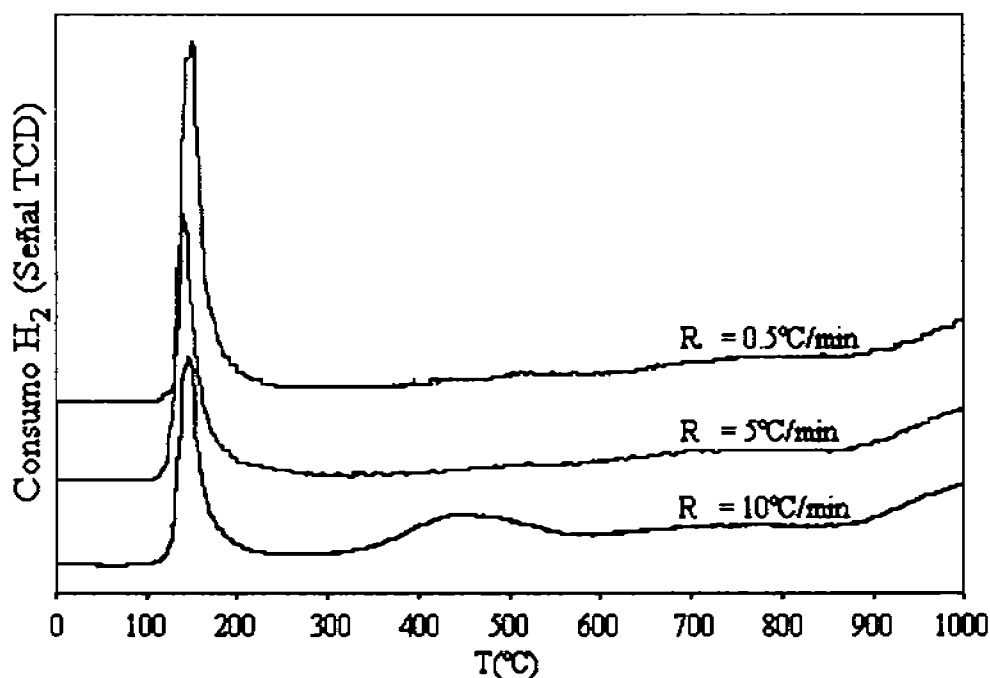


Figura 3.4 TPR-S de CoMoEDTA/Al₂O₃ (EDTA/Co = 0.5), luego de haber sido sulfurado a diferentes velocidades de calentamiento. Tiempo de maduración 24h.

La figura 3.5 muestra la señal UV de los TPR-S de CoMoEDTA/Al₂O₃ con una relación molar EDTA/Co = 0.5 y con dos tiempos de maduración: 2 y 24h. De la figura se deduce que:



- **Mayor tiempo de maduración mayor actividad:** Se puede decir esto debido al notable aumento en la primera zona de producción de H_2S . Esto es evidencia clara de que los CUS aumentan debido a un apropiado tiempo de maduración. Como ya vimos y comprobamos mediante pruebas de actividad, esto genera un mejor desempeño catalítico. Esto queda sustentado con las pruebas de actividad catalítica vistas en el primer capítulo.
- **Mejor sulfuración con mayor tiempo de maduración:** Esto es claro al observar también la segunda zona de producción de H_2S (90-210°C). Como ya vimos esta zona corresponde a la ruptura de enlaces superficiales HS-Mo-SH. Lo cual indica el aumento notable en el grado de sulfuración.

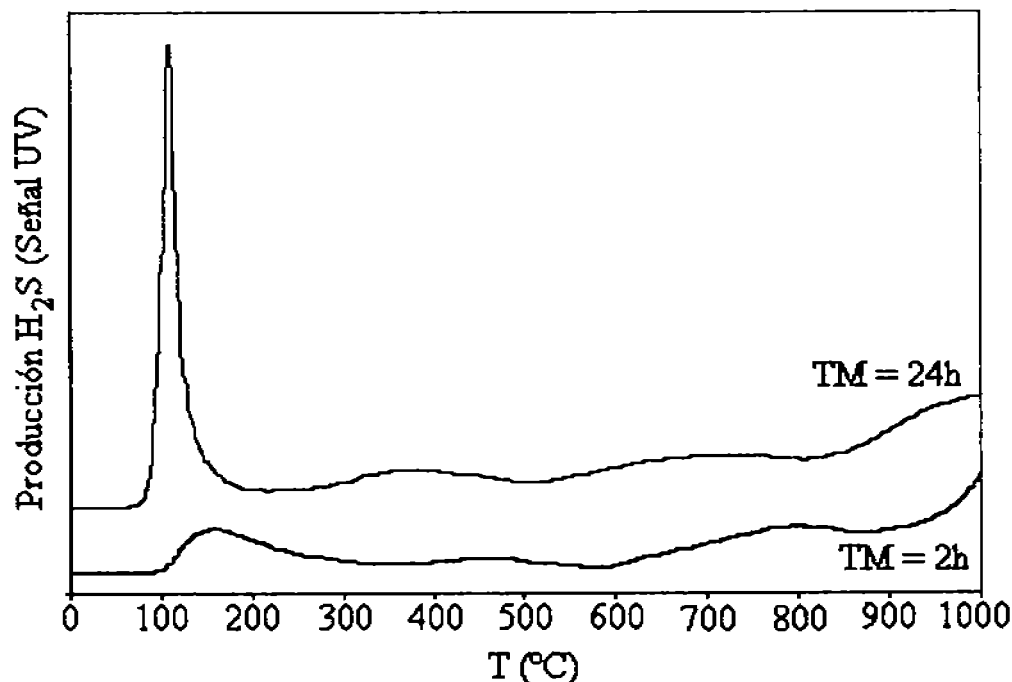


Figura 3.5 Termogramas TPR-S (Señal UV) de $CoMoEDTA/Al_2O_3$ ($EDTA/Co = 0.5$) con distintos tiempos de maduración (TM) luego de TPS a $10^\circ C/min$.

El efecto del tiempo de maduración (TM) es notable también al comparar las Figuras 3.2, 3.4 y 3.5 para $EDTA/Co = 0.5$. Donde todos los catalizadores corresponden a $CoMoEDTA/Al_2O_3$ pero con distinto TM. Para 24h un incremento impactante en el pico de



baja temperatura ($<400^{\circ}\text{C}$, debido a los CUS) se obtiene, lo cual explica el incremento en actividad para éste catalizador.

La Figura 3.6 muestra los TPR-S (señal UV) para los catalizadores CoMoEDTA/SiO₂ con distintas relaciones EDTA/Co, luego de haber sido sometidas a TPS con una velocidad de calentamiento convencional de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

De la figura podemos ver que hay un ligero recorrimiento de la primer zona de producción de H₂S hacia temperaturas menores, esto implica mayor facilidad de desorción por parte del azufre, es decir se dispone de sitios más activos.

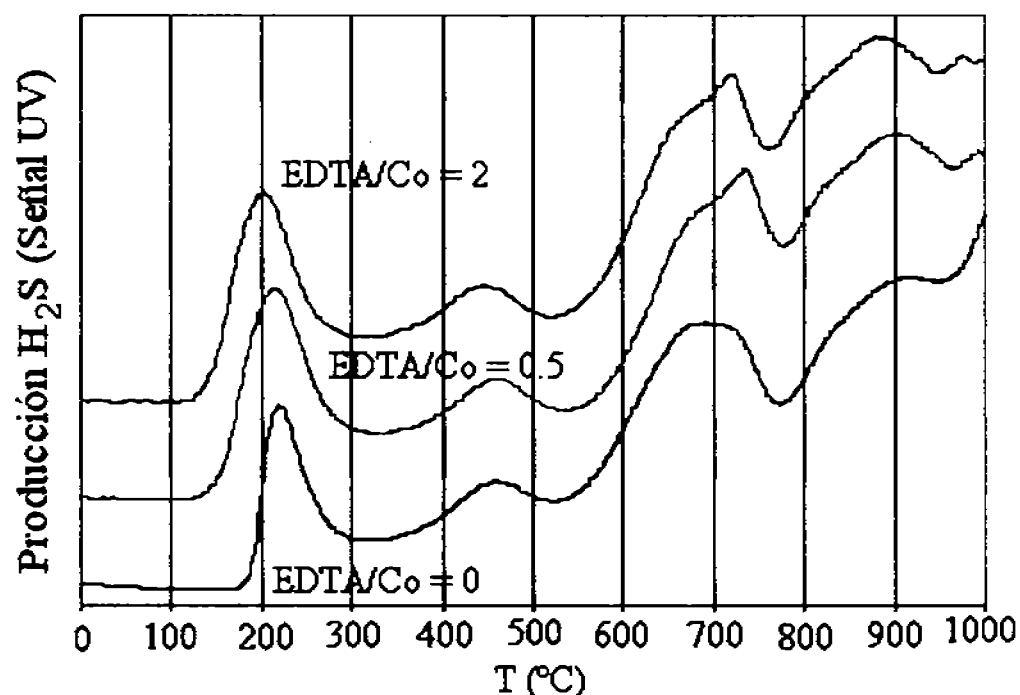


Figure 3.6 TPR-S de CoMoEDTA/SiO₂ con diferentes relaciones de EDTA/Co. TM = 2h.



Conclusiones

Se prepararon catalizadores de Co y Mo soportados en alúmina o sílice, utilizando EDTA como agente quelante durante la preparación de las soluciones precursoras. Se estudió el efecto de las siguientes variables del método de preparación: contenido de EDTA, tiempo de maduración y la velocidad de calentamiento durante la sulfuración, sobre la hidrodesulfuración de tiofeno.

Los resultados obtenidos muestran que la actividad catalítica se ve favorecida en forma importante sólo si:

- La velocidad de calentamiento en la sulfuración es de 0.5 °C/min, sólo si esta velocidad es lo suficientemente lenta como para evitar la destrucción temprana del complejo de Co con EDTA.
- El tiempo de maduración es de 24 h, es decir el suficiente para permitir la correcta difusión del complejo Co-EDTA.
- La relación molar de EDTA/Co es de 0.5, mayores cargas de agente quelante mostraron como resultado menor actividad, debido a la complejación simultánea del Mo. La relación molar EDTA/Co = 1 ha mostrado también ser benéfica para la actividad catalítica en relación a catalizadores que no tienen EDTA, sin embargo su actividad es menor a la relación molar de 0.5.
- La conjunción de todas las variables anteriores generó los catalizadores más activos.

Mediante la técnica de TPS se pudo deducir que:

- La sulfuración de Co y Mo es retrasada por la complejación con el EDTA.
- El retraso en la sulfuración del Mo, entre otros factores, puede ser el causante de la obtención de una pobre actividad catalítica en los catalizadores que sobrepasan la relación molar EDTA/Co = 1.

Mediante la técnica TPR-S se vio que:

- Un incremento en el tiempo de maduración (24h) favorece la generación de sitios activos o sitios de coordinación insaturados (CUS).



-
- Una velocidad de calentamiento lenta de 0.5°C/min también mostró generar más CUS que las velocidades de calentamiento convencionales (10 y 5°C/min).

Las diferencias principales entre soportar en alúmina o sílice, se relacionan con la baja interacción entre especies soportadas la sílice. Los catalizadores soportados en alúmina demostraron ser más activos (con y sin EDTA en su preparación), además el mejor beneficio al utilizar EDTA fue obtenido para la alúmina (un incremento en la actividad del 170% para CoMo/SiO₂ al utilizar una relación molar EDTA/Co = 0.5 contra un incremento del 227 % para CoMo/Al₂O₃), esto para los catalizadores no calcinados. Esta diferencia se explica al observar los termogramas de TPS de los metales soportados con y sin EDTA (ver Figuras 2.5 y 2.11) donde es visible que sobre alúmina la sulfuración del Co al ser complejado es más retrasada que sobre sílice y dónde también es posible observar que el Mo tarda más en ser sulfurado aún a pesar de la complejación del Co.



Referencias

- P. Arnoldy, J. L. Booy, B. Scheffer, J. A. Moulin, *J. Catal.* 96 (1985) 122.
- T. R. Bhat, R. Krishna, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1967) 179.
- P. Blanchard, C. Mauchausse, E. Payen, J. Grimblot, O. Poulet, N. Bosdron, R. Loutary, G. Poncelet, *Preparation of Catalysts VI*, Elsevier, Science B. V. Amsterdam, (1995) 1037.
- A.M. Bouwens, J. A. R. van Veen, D. C. Koningsberger, V. H. J. de Beer, R. Prins, *J. Phys. Chem* 95 (1991) 123.
- A. M. Bouwens, F. B. M. van Zon, M. P. van Dijk, a. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J.A. R. van Veen, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* 146 (1994) 375.
- R. Candia, O. Sørensen, J. Villadsen, N. Y. Topsøe, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93 (1984) 763.
- R. Candia, O. Sørensen, J. Villadsen, N. Y. Topsøe, B. S. Clausen, H. Topsøe, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 123.
- R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, *J. Catal.*, 185 (1999) 199.
- R. Cattaneo, T. Weber, T. Shido, Roel Prins, *J. Catal.*, 191 (2000) 225.
- M. W. Crajé, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, A. M. van der Kraan, *J. Catal.* 143 (1993) 601.
- K. V. R. Chary, H. Ramakrishna, F. M. Dhar, *J. Mol. Catal.* 68 (1991) 25.
- R. R. Chianelli, *Catalysis Review-Science and Engineering* 25 (1984) 361.



R.R. Chianelli, T.C. Ho, A.J. Jacobson, A.R. Young, European Patent EP 0.181.693 A1 (1986).

F. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 5a. Ed. Wiley Interscience, Toronto, Canada, 1998, 811.

L. Coulier, Hydrotreating Model Catalysts:from characterization to kinetics, Tesis Technische Universiteit Eindhoven (2001).

L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, and J. W. Niemantsverdriet J. Catal. 197 (2001) 26.

S. Eijsbouts, Appl. Catal. A. General 158 (1997) 53.

H. Farag, Energy and Fuels 16 (2002) 944.

D.T. Eadie, M.A. Fefer, US Patent 5,122,258 A (1992).

T.C. Ho, L.E. McCandlish, A.R. Young, E.J. Osterhuber, US Patent 4,831,002 (1989).

K. Inamura, K. Uchikawa, S. Matsuda, Y. Akai, Applied Surface Science 121/122 (1997) 468.

R. Iwamoto, K. Inamura, T. Nozaki, A. Iino Appl. Catal. A: General 163 (1997) 217.

A. M. de Jong, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, and J. W. Niemantsverdriet, J. Phys. Chem. 100 (1996) 7722.

S. P. A. Louwers, R Prins, J. Catal. 133 (1992) 94.

L. Medici, R. Prins, J. Catal. 163 (1996) 28.



-
- R. Prins, I. E. Wachs, L. E. Fitzpatrick, "Characterization of catalytic Materials", Manning Publications Co. Greenwich, 6 (1992) 109.
- J. Ramírez, A. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Brease, M. Lacroix, *Appl. Catal.* 52 (1989) 4.
- J. Ramírez, L. Ruiz- Ramírez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat, M. Breysse, *Appl. Catal. A: general* 93 (1993) 163.
- M. S. Rana, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ancheyta, L. Cedeño, S. K. Maity, *J. of Catal.* 246(2007) 100.
- A. F. H. Sanders, A. M. de Jong, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriert, *Appl. Surf. Science* 144 (1999) 380.
- Sarbak S. *Appl. Catal. A: general* 216 (2001) 9.
- B. Scheffer, J. C. M. de Jonge, P. Arnoldy, J. A. Moulijn, *Bul. Soc. Chim Belg.* 93 (1984) 751.
- W. Robinson, J.A.R. van Veen, V.H.J. de Beer and R.A. van Santen, *Fuel. Proc. Technol.* 61(1999) 89.
- J. Rodríguez y J. Tovar, "Caracterización de catalizadores modificados para hidrodearomatización (HDA)", Tesis, IPN, México.
- T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, M. Yamada, *Catalysis Today* 45 (1998) 271.
- J. A. Schwarz, C. Contescu, J. Jagiello, vol II. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 4 (1994) 127.

M.S. Thompson, European Patent EP 0.181.035 A2 (1986).

H. Topsøe, B. S. Clausen, *Cat. Rev-Sci. Eng.* 26 (1984) 395.

N. Y. Topsøe, H. Topsøe *J. Catal.*, 77 (1982) 293.

J. A. R. van Veen, E. Gerkema, A. M. van der Kraan, A. Knoester, *J. Chem. Soc. Chem Commun Hydrotreating Model Catalysts: from characterization to kinetics* (1987) 1684.

L. Xiang, A. Wang, Y Wang, Y. Chen, Y. Liu, Y. Hu, *Catal. Lett.*, 84 1 (2002) 107.

L. Xiang, A. Wang, S. Zhang, Y. Chen, Y. Hu *Appl. Catal. A: General* 316 (2007) 134.

H. Yokozuka, S. Abe, T. Kamo, T. Suzuki, K. Uekusa, Y. Uragami, E. Yamaguchi, T. Yamaguchi, European Patent EP 0.601.772 B1 (1998).

Apéndice I Preparación de los catalizadores.

Se prepararon catalizadores CoMo/Al₂O₃ (180 m²/g y 0.7mL/g para la alúmina) y CoMo/SiO₂ (115 m²/g y 0.8mL/g para la sílice) con relaciones molares de EDTA/Co de 0.5, 1, 1.5 y 2 (en el caso de la sílice no se preparó el catalizador con relación molar igual a 1.5). Se impregnaron en un solo paso mediante impregnación incipiente, con soluciones amoniacales de Co(NO₃)₂•6H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O y de la sal disódica de EDTA. Como referencias se prepararon catalizadores de Co/Al₂O₃ y Mo/Al₂O₃ con y sin EDTA (relación molar Co/EDTA y Mo/EDTA = 1).

Luego de la impregnación, las muestras se dejaron madurar a temperatura ambiente por 2 ó 24 h. Finalmente todos los catalizadores fueron secados a 100°C durante 20 h. El paso de la calcinación no se llevó a cabo con el fin de evitar la destrucción del complejo.

También fue preparado un catalizador CoMo soportado en alúmina sin EDTA, que sí fue sometido a calcinación, esto con el fin de tener la referencia de un catalizador preparado convencionalmente. Todos los catalizadores que contienen Co y Mo fueron preparados con una carga de 2.8 átomos de Mo por nm² y una relación molar Co/Mo = 0.4286. Para los catalizadores que sólo poseen Co, la carga fue de 1.2 átomos de Co por nm², para tener una carga idéntica a los catalizadores con promotor.

Preparación del complejo sólido para experimentos de DTA.

Para la preparación del complejo se mezcló Co(NO₃)₂•6H₂O con sal disódica de EDTA en agua luego se evaporó la solución. Las cantidades agregadas fueron las correspondientes para tener una relación molar EDTA/Co = 1.2.



Apéndice II. Estudio de las soluciones precursoras.

A.II.1 Resumen

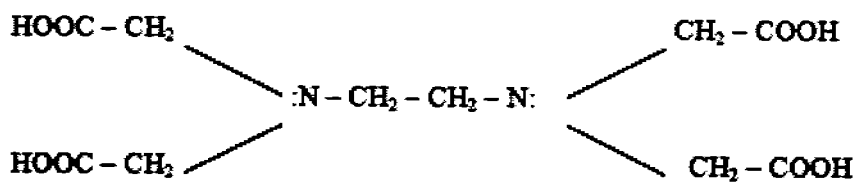
El objetivo primario de esta tesis no fue dilucidar la distribución de especies que prevalece en una solución amoniacal con las soluciones precursoras de Mo y Co más el EDTA. Sin embargo resulta importante saber qué ocurre con la solución precursora de heptamolibdato de amonio (HMA) y nitrato de cobalto $[Co(NO_3)_2]$ al ser preparada con sal disódica de EDTA (Na_2H_2Y) para entender los posteriores efectos.

En primera instancia revisamos aspectos generales de la química del EDTA.

El ácido etilendiaminotetracético (EDTA) es un titulante hexadentado complejométrico muy utilizado.

Peso Molecular del EDTA: 292 g/mol

Fórmula condensada: $C_{10}H_{16}O_8N_2$



Propiedades ácidas:





El H_4Y y la sal $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ se pueden obtener fácilmente en el comercio. El primero puede servir como patrón primario secándolo tres horas a $140^\circ C$ y luego se disuelve con sosa para obtener la sal.

Se sabe que ambas especies, el Mo^{6+} y el Co^{2+} son complejadas por EDTA (Y^{4-}). También se sabe que la complejación del Co tiene una constante de equilibrio mayor que la del Mo. En la presente sección se presentan los resultados de una serie de experimentos para corroborar la complejación de estas especies.

A.II.2 Experimental

A.II.2.1 Análisis de espectrofotometría UV-vis.

Se analizaron soluciones de EDTA 0.1M y de $Co(NO_3)_2$ 0.1M con un espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 50. Luego se realizaron dos pruebas en las cuales primero (prueba 1) se obtuvo el espectro resultante de adicionar mililitro por mililitro de solución de EDTA a 4 ml de solución de nitrato. Después de cada adición se tomó el espectro correspondiente (\ln). Luego (prueba 2) a 4 ml de solución de EDTA se le añadió mililitro a mililitro la solución de nitrato de cobalto y se tomó el espectro correspondiente para cada adición.

A.II.2.2 Titulaciones potenciométricas.

Para las titulaciones de los complejos se prepararon soluciones de 1) Na_2H_2Y [0.1M], 2) HMA [0.01M] + Na_2H_2Y [0.07 M] y 3) $Co(NO_3)_2$ [0.1M] + Na_2H_2Y [0.1M], las cuales se titularon con NaOH [0.1M]. El cambio de pH fue monitoreado con un pHmetro digital Hanna Instruments HI98103.

A.II.3 Resultados.



La Figura A.2 muestra los espectros obtenidos para la solución de EDTA y la de nitrato de cobalto, la diferencia en los espectros es evidente en la banda de cobalto en la zona de 450-580nm.

La Figura A.3 muestra la evolución en el espectro de la solución $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ al ir añadiendo la solución de EDTA. Es claro que conforme se va agregando esta, la señal que se describió en 500 nm (correspondiente al Co) va desapareciendo. Esto es debido a dos factores; la dilución normal producto de la adición de la solución de EDTA y debido a la complejación del Co. Se puede decir esto ya que la disminución de la intensidad no es proporcional a la cantidad de Y agregado, en tal caso sería sólo debido a la dilución; por ejemplo la transición entre t3 y t6 es mayúscula mientras que la transición entre t4 y t8 es pequeña. Al agregar 3 ml de solución de EDTA se observó la formación de precipitado, el cual se observa en el espectro con dos pequeños picos entre 570 y 670 nm. Al agregar más EDTA el precipitado desaparece al igual que ambas señales.

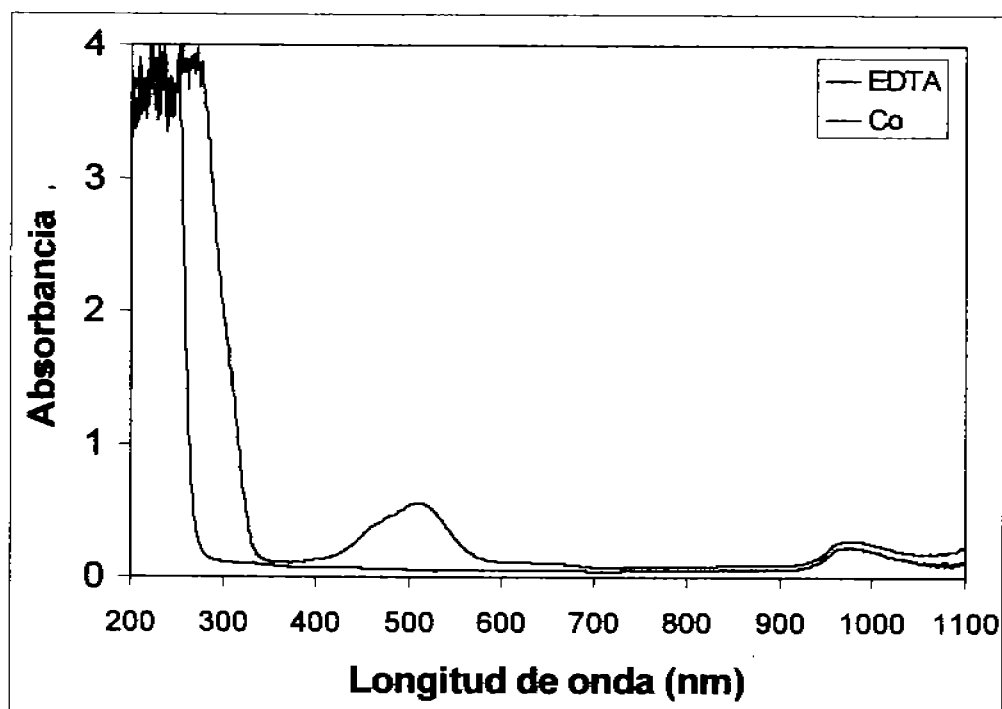


Figura A.2 Espectros UV-Vis de las soluciones EDTA [0.1 M] y de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ [0.1 M]

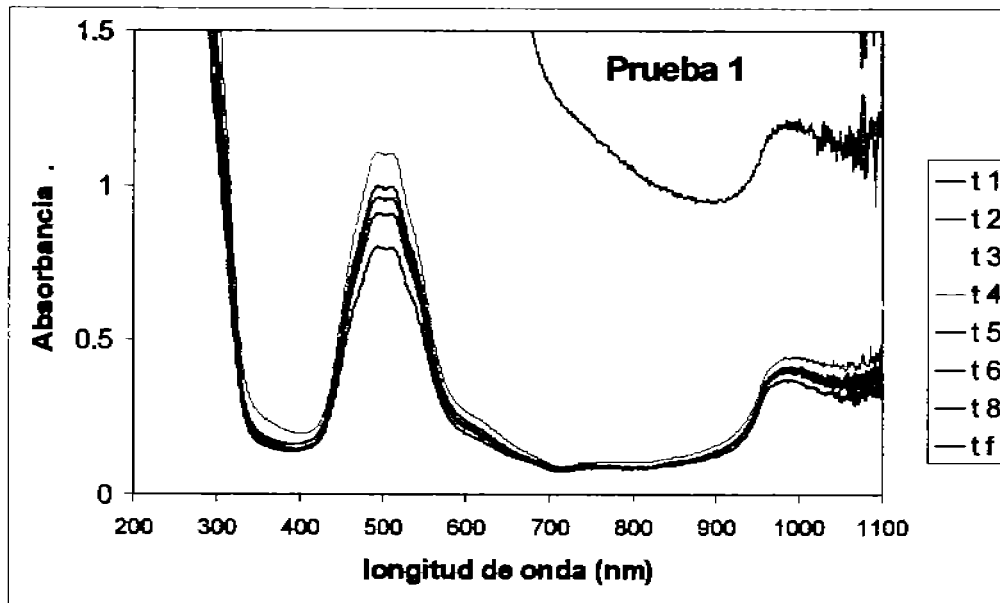


Figura A.3 Espectros UV-visde la solución de nitrato de cobalto al añadir sucesivamente la solución de EDTA.

Las figuras A.4 y A.5 muestran los espectros obtenidos de la solución de EDTA la solución de nitrato de cobalto. Aquí resulta interesante observar el hombro que sucesivamente va aumentando entre los 270 y 330 nm. Esta señal puede ser adjudicable a la formación del complejo EDTA-Co. Además también la señal de 500 nm no aumenta proporcionalmente, ya que se puede observar un cambio drástico de t6 a t7, es decir cuando ya hay un exceso considerable de la solución de nitrato de cobalto, es decir una prueba más de la complejación del Co.

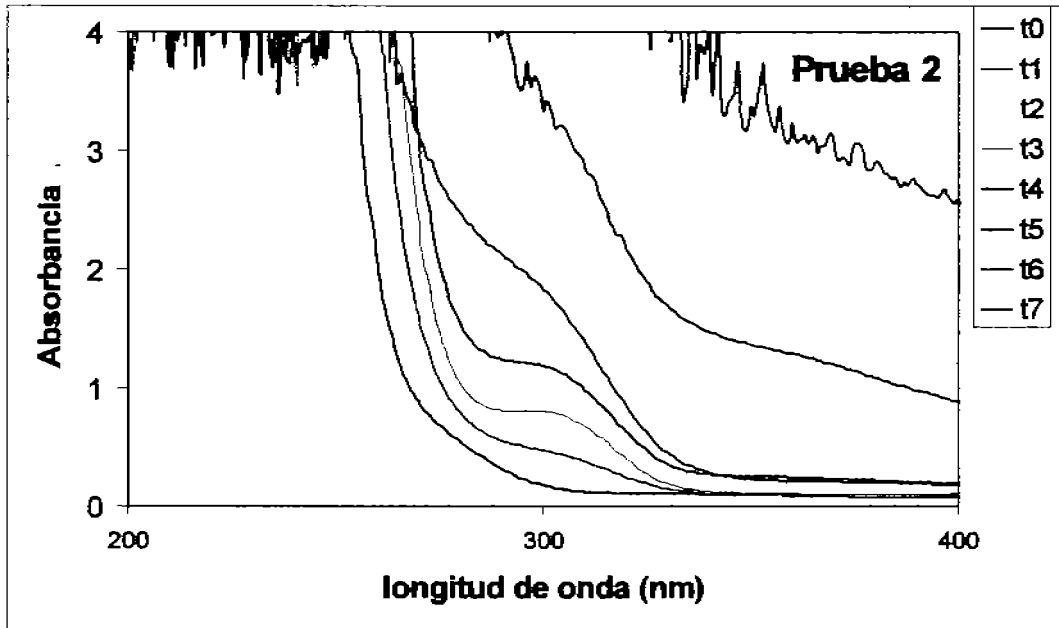


Figura A.4 Espectros de la solución de EDTA y adición sucesiva de la solución de nitrato de cobalto (acercamiento).

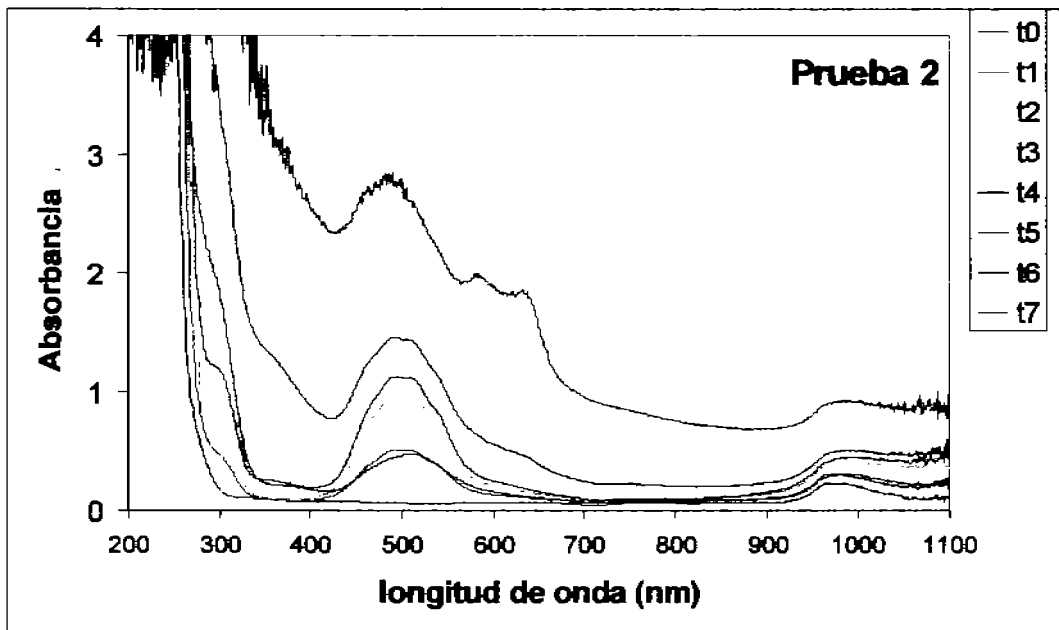


Figura A.5 Espectros de la solución de EDTA y adición sucesiva de la solución de nitrato de cobalto.



Los resultados obtenidos mediante espectrofotometría UV-vis, no son concluyentes. Además de que la solución de heptamolibdato no pudo ser evaluada con su correspondiente complejo debido a lo incoloro de la misma, por ello se optó por la técnica de valoración.

La Figura A.6 muestra la titulación de la solución (1) con una solución de NaOH al 0.1 M. Se puede observar un cambio de pH drástico de 8 a 10 (a 22ml) y otro menos cuantitativo entre 12 y 13 (a 45ml), evidenciándose así la desprotonación del H_2Y^{2-} .

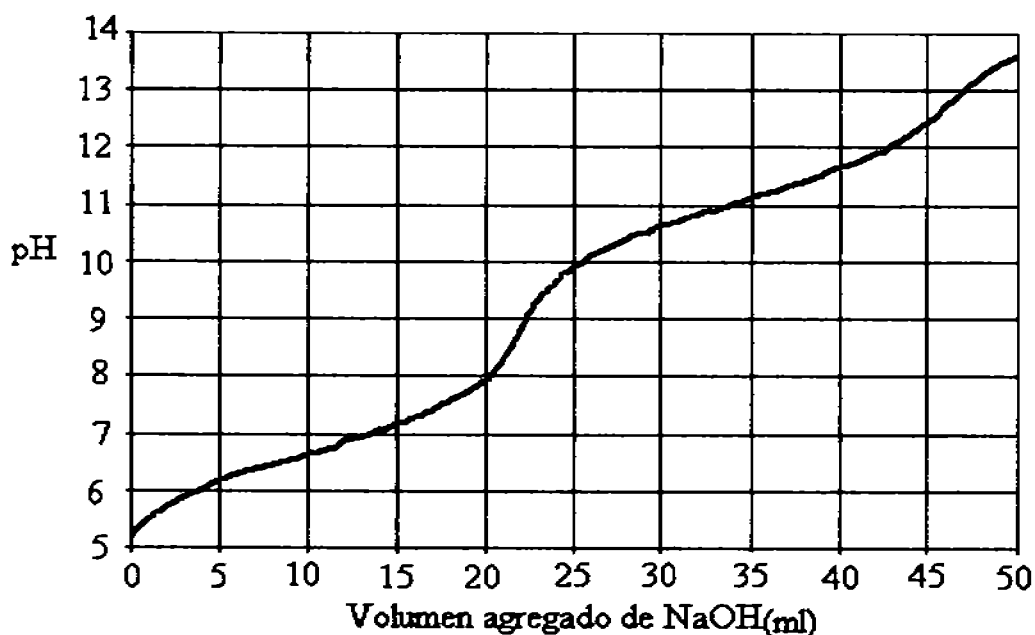


Figura A.6. Curva de titulación de EDTA [0.1 M] con solución NaOH [0.1 M].

La Figura A.7 muestra la titulación de la solución (2) de EDTA [0.07 M] y de heptamolibdato de amonio [0.01 M].

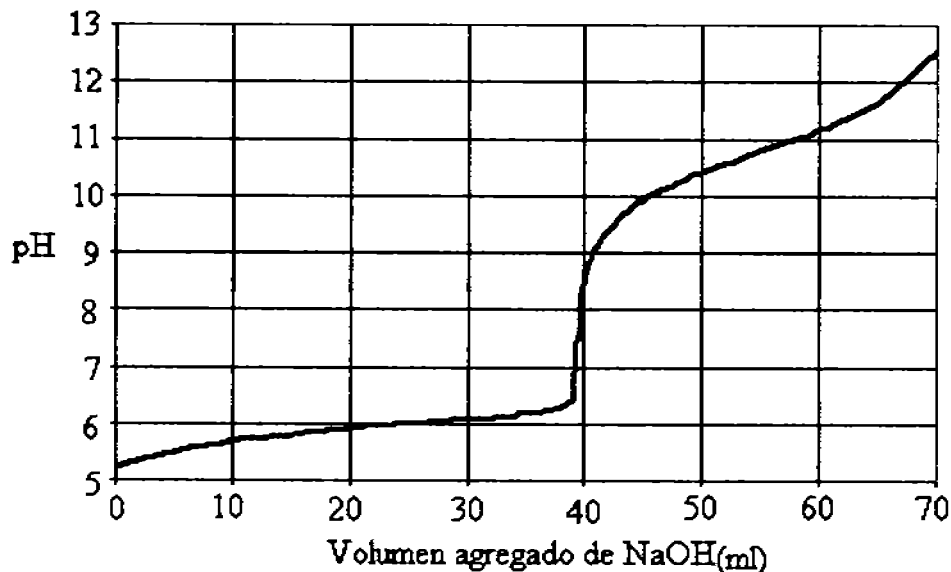
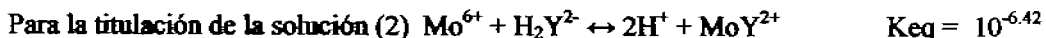
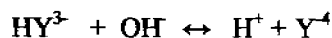
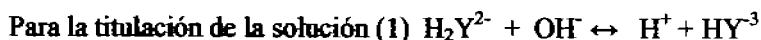


Figura A.7 Curva de titulación de la solución de EDTA (0.07 M) y de heptamolibdato de amonio (0.01 M) con una solución NaOH (0.1 M).

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



De la comparación de ambas figuras (A.6 y A.7) es claro que el EDTA ha complejado al Mo^{6+} del heptamolibdato, aunque quedo un poco de EDTA. Esto debido a que el cambio de pH es más drástico evidenciándose así que el Mo^{6+} es complejado.

La figura A.8 corresponde a la curva de titulación de la solución (3) de EDTA [0.1 M] y nitrato de cobalto [0.1 M] con NaOH [0.1 M]. La reacción global es:

Para la titulación de la solución con NaOH (2):



Si comparamos las figuras A.7 y A.8 veremos que el complejo más favorecido es el CoY y esto es congruente con la literatura (R Kula; Anal Chem., 38, 1581, 1966 y A. E. Martell y R. M. Smith, Critical Stability Constants, Vol. 1 New York: Plenum Press, 1974, pp. 204-211.). Por ello se puede afirmar una vez más que:

1. El EDTA compleja al Co^{2+} .
2. El EDTA compleja al Mo^{6+} .
3. Si coexisten en una solución el EDTA, el Mo^{6+} y el Co^{2+} , el Mo^{6+} será complejoado sólo cuando exista EDTA en exceso, para una relación molar EDTA/Co = 1, el único complejo que existe es Co-EDTA.

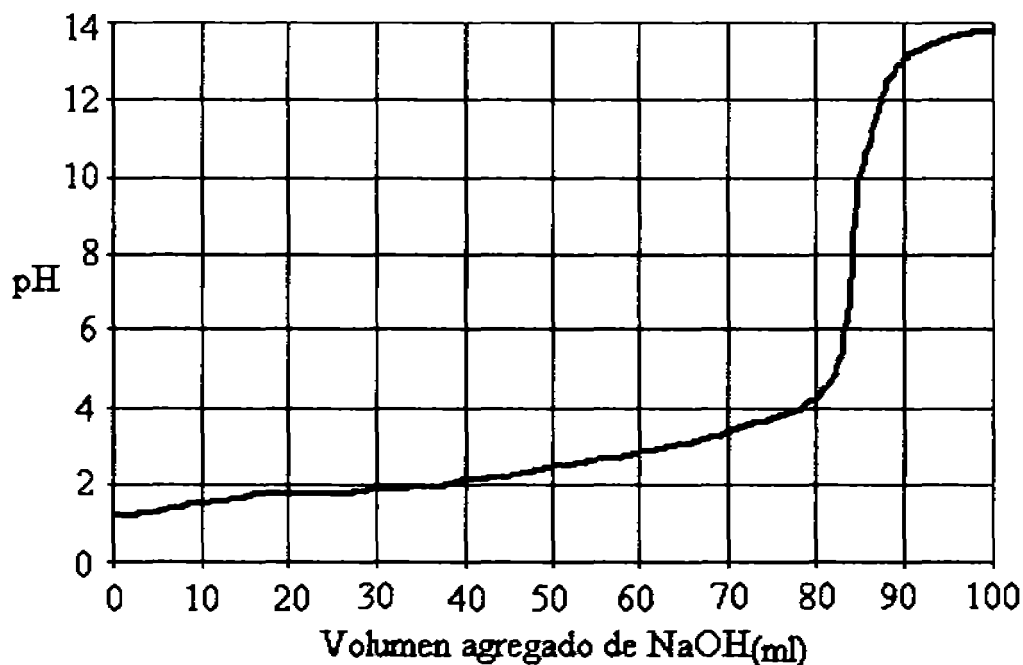


Figura A.8. Curva de titulación de la solución EDTA [0.1 M] y nitrato de cobalto [0.1 M] con NaOH a 0.1 M.