



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

*“Modificación del método de preparación de catalizadores
Co(Ni)Mo(EDTA)/SiO₂ para HDS”*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
ROMUALDO ESCOBAR DAVID



MÉXICO, D.F

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: DR. LUIS CEDEÑO CAERO

VOCAL: Profesor: DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA

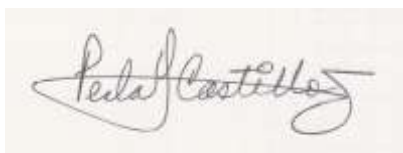
SECRETARIO: Profesor: DRA. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN

1er. SUPLENTE: Profesor: DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

2° SUPLENTE: Profesor: M. C. NATALIA ELVIRA DE LA TORRE ACEVES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**UNICAT. LABORATORIO 225. CONJUNTO E. FACULTAD DE QUÍMICA.
CIUDAD UNIVERSITARIA. UNAM**

A handwritten signature in black ink on a light-colored background. The signature is cursive and reads "Perla Yolanda Castillo Villalón".

ASESOR DEL TEMA: DRA. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN

SUSTENTANTE: DAVID ROMUALDO ESCOBAR

“Si a falta de ocupación o de excesiva soledad Dios no resistiera más, y se marchara a otro lugar, sería nuestra perdición, no habría otro remedio más que adorar a Michael Jackson a Bill Clinton o a Tarzán. Es más difícil ser rey sin corona, que una persona más normal, pobre de Dios que no sale en revistas, que no es modelo ni artista o de familia real”

Shakira Isabel Mebarak Ripoll

AGRADECIMIENTOS

Le doy infinitamente gracias a DIOS, por la fortaleza que me ha dado durante varios años, y por permitirme continuar haciendo lo que más me gusta.

A mis padres Pedro y María de Lourdes por apoyarme en todos los aspectos, en especial a mi madre nunca dejó de caminar para que mi familia y yo progresara. A mi hermanita Montse por comprender el cambio en nuestro estilo de vida.

A mi familia que me acogió en su hogar, principalmente a mis abuelas Angelina, Secundina[†] y Bibis. También a mis tíos Jorge, Inés, Ofelia, Rogelio, Paulino, y mis primos. Y en especial a mis tíos y primitos Lety, Isael, Kevin y Brandon por soportarme en sus aposentos por varios años; así como a mi primo Poncho y su familia.

Agradezco a mis amigos y compañeros de viejos tiempos: Mariel, Israel Colín y Flores, Rigoberto Escobar y Romero, Rubén, Betty, José Gabriel, Ricardo Urvina y Ortiz, Edith, Yesenia, Gaby, Keyla, Eva, Moni, Maricela, Maribel, Danyony, Santiago, Olga Leocadio, Tomás, Ulises “Shaska”, Hugo, Susana, Victorina, Julio, Alfredo, Cesar, Lizbeth, Juanita, Elizabeth, Jonathan Baltazar y Félix, Gonzalo, Rojas, Zabdi, Anabel Contreras, Iván García, Leticia. A l@s maestr@s Lupita, Xochitl, Ileana, Felicitas, Bertha, Elsa, Josefina, David Flores, Leonel, David Mixcoatl, y a todos aquellos que no recuerdo en este momento.

Le doy las gracias a aquellos amigos y compañeros que durante estos últimos años en alguna ocasión trabajamos juntos: Allan, Antonio Vila, Carlos Tapia, Cecilia Medina, Cedric, Claudia Julieta, Daniel “Don”, Diana Ticante, Elva, Emma, Emmanuel Silva, Enrique “Kikin”, Fabiola, Flor, Geovanni Vázquez, Gilma, Guadalupe, Héctor, Iván Moreno, Josele, Laura León, Lidia, Lucía, Luis Antonio “Chano”, Mara, Merari, Omar, Oscar Flores, Oscar Pérez, Pamela Alcocer, Paulina, Raúl Hinojosa, Roberto “Bobby”, Samuel, Sandra Castro, Sandra Nayelli, Sergio Ancheyta, Tomás Santiago, Víctor Lázaro, Víctor Monroy, Yamin, Yoana, y demás compañeros de la Facultad de Química y la banda IQ que por falta de espacio no los pude mencionar.

A mis más grandes amigos Olivia Romualdo, Ulises Romero, Marcela Espinoza, Geovani Ulysses Laurabaquio, José Roberto Jiménez, Erick Montes, Yesica Flores, Cindy Magaly Villa, René Salinas y Angela Carrasco por compartir risas, consejos y diversión.

Durante la licenciatura agradezco a los profesores Gumaro Flores, María de los Ángeles Vargas y Natalia de la Torre por guiarme con su experiencia y consejos en esta etapa. También por ser mis tutores en el periodo de la beca PAEA-UNAM (Programa de Alta Exigencia Académica).

Gracias a la doctora Perla Yolanda Castillo Villalón por permitirme trabajar en la UNICAT, y proporcionarme los recursos humanos, materiales y científicos para dedicarme sin limitaciones más allá de las propias a hacer lo que más me gusta. También a Pamela Vázquez y Rocío Castañeda por formar parte del equipo de trabajo y brindarme su amistad.

En la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) se realizaron algunas de las mediciones experimentales. Agradezco el profesionalismo de Cecilia Salcedo (DRX) e Iván Puente Lee (SEM-EDS).

Agradezco a los doctores Luis Cedeño Caero, Rogelio Cuevas García y Aída Gutiérrez Alejandro por su amable colaboración en la resolución de problemas prácticos y teóricos y por su generosa disposición para la revisión de esta tesis. También le doy gracias al Dr. Jorge Ramírez Solís por su cordial apoyo financiero a partir de los proyectos que él dirige:

CONACyT Proyecto 49479 –Becario:14015

DGAPA-UNAM PAPIIT IN102709

Por último le doy gracias a la Facultad de Química y la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por permitirme ser parte de esta enorme familia y ser orgullosamente PUMA.

DEDICATORIA

A la población de las comunidades Mazahuas de todo México, para que recuerden que no existen limitantes para seguir estudiando y superarse profesionalmente. Con el esfuerzo continuo y algunos sacrificios se consigue una valiosa recompensa.

A mi hermanita Montserrat para motivarla a continuar estudiando.

INDÍCE

NOMENCLATURA	10
ABSTRACT	11
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	13
1.1 HIDROTRATAMIENTO	14
1.2 CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN	15
1.2.1 Soporte	16
1.2.1.1 Sílice (SiO ₂)	16
1.2.2 Fase Activa	17
1.2.3 Promotor	17
1.3 MÉTODO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE HDS	18
1.3.1 Impregnación por mojado incipiente	18
1.3.2 Secado	18
1.3.3 Calcinación	19
1.3.4 Activación	20
1.3.5 Uso de agentes quelantes	20
1.4 OBJETIVOS GENERALES	21
1.5 HIPÓTESIS GENERAL	22
CAPITULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
2.1 SOPORTE	24
2.2 DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE IMPREGNACIÓN DEL SOPORTE	24
2.3 CATALIZADORES PREPARADOS	25
2.3.1 Preparación de catalizadores Mo/SiO ₂ calcinados a diferente temperatura	25
2.3.2 Preparación de catalizadores Mo/SiO ₂ secados por diferente técnica	26
2.3.3 Preparación de catalizadores CoMo/SiO ₂ y NiMo/SiO ₂	27

2.3.4 Preparación de catalizadores CoMoE/SiO ₂ y NiMoE/SiO ₂	29
2.4 ACTIVACIÓN DE CATALIZADORES	30
2.5 EVALUACIÓN CATALITICA EN LA REACCION DE HDS DE 4,6-DMDB	31
2.6 CARACTERISTICAS Y COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES	31
2.7 CARACTERIZACIÓN	33
2.7.1 Difracción de Rayos X (XRD)	33
2.7.2 Microanálisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)	33
2.7.3 Espectroscopia DRS-UV-Visible-NIR	34
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN: HDS DE 4,6-DMDBT	36
3.1 EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HDS DE 4,6 DIMETILDIBENZOTIOFENO.	36
3.1.1 Efecto de la temperatura de calcinación en catalizadores Mo/SiO ₂	36
3.1.2 Efecto de la técnica de secado en catalizadores Mo/SiO ₂	38
3.1.3 Efecto de la promoción con Co ó Ni en catalizadores Mo/SiO ₂	39
3.1.4 Efecto de la adición de EDTA en catalizadores promovidos Co(Ni)Mo/SiO ₂	40
3.1.5 Constantes de rapidez de reacción de catalizadores soportados en SiO ₂	41
3.2 INDICE DE PROMOCIÓN	42
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN	45
4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	45
4.2 MICROANÁLISIS DE MICRÓSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS)	50
4.3 ESPECTROSCOPIA DRS-UV-VISIBLE-NIR	54
4.3.1 Catalizadores Mo/SiO ₂ calcinados a distintas temperaturas	55
4.3.2 Catalizadores Mo/SiO ₂ secados por diferente técnica	62
4.3.3 Catalizadores promovidos con cobalto (con y sin EDTA)	63

4.3.4 Catalizadores promovidos con níquel (con y sin EDTA)	67
4.3.5 UV-Visible-NIR de catalizadores sulfurados	69
CONCLUSIONES GENERALES	73
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
<i>APENDICE A: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES</i>	82
<i>APENDICE B: HDS DE 4,6-DMDBT</i>	86
<i>APENDICE C: OBTENCIÓN DEL BORDE DE ABSORCIÓN</i>	90

NOMENCLATURA

θ	Ángulo de difracción
λ	Longitud de onda
ν	Frecuencia de onda
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
Abs	Absorbancia
DBT	Dibenzotiofeno
DRS-UV-Visible-NIR	Espectroscopia electrónica ultravioleta-visible -cercano infrarrojo de reflectancia difusa (Siglas del inglés)
EDTA	Ácido etildiaminotetracético
F(R)	Función de Kubelka-Munk
h	Constante de Planck
HDS	Hidrosulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HMA	Heptamolibdato de amonio
k	Constante de rapidez de reacción (Actividad catalítica)
L	Longitud de partícula
SEM-EDS	Microscopia Electrónica de Barrido/Energía Dispersiva de Rayos X (Siglas del inglés)
Tc	Temperatura de calcinación
T_{sulf}	Temperatura de sulfuración (activación)
XRD	Difracción de rayos X (Siglas del inglés)
V_{imp}	Volumen de impregnación



ABSTRACT

In this thesis the effect of the preparation method of Mo/SiO₂, Co(Ni)Mo/SiO₂ and Co(Ni)MoEDTA/SiO₂ catalysts on hydrodesulfurization (HDS) of 4,6-DMDBT is revised. The drying conditions and the calcination temperature (T_c) were varied. The best catalyst was then promoted with cobalt or nickel by successive impregnation. The addition of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as chelating agent in slow drying conditions was also studied.

The Mo/SiO₂ catalysts were prepared by incipient wetness impregnation on amorphous silica. Two dry procedures were used: a) slow drying (the catalyst was put inside a desiccator with silica-gel for more than 12 h, and subsequently heated at 1 °C/min to 100 °C) and b) fast drying (the catalyst was introduced directly into the oven at 100 °C). The catalysts were calcined in air flow at 300, 400, 500 or 600 °C. The more active Mo/SiO₂ catalyst was then promoted with cobalt or nickel. Finally, the promoted catalysts were prepared with EDTA. All the catalysts were sulfided for 4 h at 400 °C with H₂S/H₂ (15% v/v).

The activity of all catalysts was evaluated in the HDS of 4,6-DMDBT at 320 °C and 1200 psia of H₂ in batch reactor. The HDS activity of the catalysts prepared with slow drying was better. Also, it was found that the calcination temperature has an effect on the HDS activity: the highest activity was found at $T_c=500$ °C. The HDS activity of the best Mo/SiO₂ catalyst was increased by 11 % with the addition of cobalt and 22 % with nickel. The use of EDTA in the impregnation solution increased the activity 51 % in CoMoE/SiO₂ and 55 % in NiMoE/SiO₂.

The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscopic with EDS (SEM-EDS) and Ultraviolet-Visible-Near Infrared spectroscopy (DRS-UV-Visible-NIR). It was shown that the increase of the calcination temperature from 300 to 500 °C favors the formation of MoO₃ in orthorhombic phase and also that in the sulfided catalyst, the S/Mo ratio was higher when the catalyst was calcined at 500 °C. These results suggest that the orthorhombic phase is the precursor of the active phase.



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los productos del petróleo son consumidos en enormes volúmenes, debido a que poseen altas densidades energéticas; sin embargo, el consumo va creciendo aceleradamente a un ritmo alarmante. Inevitablemente, la quema indiscriminada de estos productos está teniendo un impacto ambiental. En especial los combustibles para transportación contribuyen más al impacto del medio, ya que es difícil de manipular el control de gases en el escape de los vehículos: SO_x , CO , CO_2 , trazas de olefinas e hidrocarburos aromáticos.

Un aspecto clave para el control ambiental es la reducción de los niveles de concentración de SO_x en la atmósfera, ya que estos gases contribuyen a la formación de lluvia ácida, y al envenenamiento del catalizador de los convertidores catalíticos de vehículos, y es un componente integral en la química atmosférica para la formación de ozono y smog. Aunque es posible desarrollar tecnologías para mejorar los convertidores catalíticos, así como desarrollar dispositivos de control en el escape de vehículos de transporte, el desarrollo y aplicación de estos dispositivos son lentos, y los problemas no son del futuro sino de hoy.

Alrededor del mundo, la legislación sobre el contenido de azufre en combustibles será más severa al pasar de los años. En el 2005, en Estados Unidos la meta de contenido máximo de azufre en diesel y gasolina fue de 30 ppm, y en la Unión Europea fue de 50 ppm [1]. En el caso particular de México se extrae el crudo con un contenido de azufre de 9,800 ppm para el caso del crudo olmeca, 14,300 ppm en el crudo del istmo, y 36,000 ppm para el crudo maya. Por esta razón la NOM-086-SEMARNAT-2005 estableció como objetivo para el 2009 un máximo de contenido de azufre, de 15 ppm en diesel y de 80-30 ppm en gasolinas. Sin embargo, en México se produce diesel con un promedio de 250 ppm, gasolina *magna* con 500 ppm y gasolina *premium* con 250 ppm [2]. El alto contenido de azufre en los combustibles



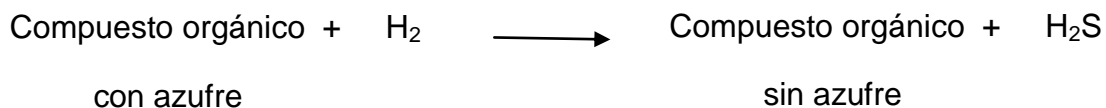
de transporte y las normas ambientales más severas han ocasionado que se necesite mejorar la calidad de los combustibles en los procesos de hidrotratamiento.

1.1 HIDROTRATAMIENTO.

Para lograr la reducción de azufre en los productos del petróleo, la industria de la refinación ha empleado dos tipos de procesos de desulfuración. Cuando el azufre se encuentra como ácido sulfhídrico (H_2S), generalmente el problema es separar este gas de una solución, estos procesos reciben el nombre de endulzado y corresponden a un proceso físico. Por el contrario, cuando el azufre forma parte de una molécula orgánica, se requiere una reacción para separarlo y entonces se utilizan los procesos de hidrotratamiento (HDT). El hidrotratamiento es el nombre genérico aplicado a una variedad de procesos usados en las refinerías para “tratar” corrientes en presencia de hidrógeno, removiendo azufre, nitrógeno, olefinas y otros átomos o moléculas indeseables. El proceso de HDT que remueve al azufre es llamado Hidrodesulfuración (HDS) [1, 3].

La HDS se lleva bajo condiciones de operación adecuadas ($320-360^{\circ}C$) y presiones de hidrógeno de 3.0-5.0 MPa, Usualmente se usa un catalizador de MoS_2/Al_2O_3 promovido con cobalto o níquel. A estas condiciones no es posible llegar a concentraciones menores de 0.05 %. El incremento en la temperatura puede lograr la meta de remoción de S, pero la calidad de los productos comienza a degradarse, además se pueden suscitar reacciones indeseables. Aparte de problemas ambientales, la HDS es empleada por razones técnicas en la refinación del crudo, evitando el envenenamiento de los catalizadores de reformado (Pt principalmente) y reduciendo la corrosión en corrientes diversas [4].

El principio de la HDS radica en la eliminación del azufre de los compuestos de petróleo mediante su conversión en ácido sulfhídrico e hidrocarburos sin azufre:





La reactividad de la HDS depende del tamaño de las moléculas y la estructura del sulfuro en el compuesto. El orden de reactividad que se ha reportado es el siguiente:

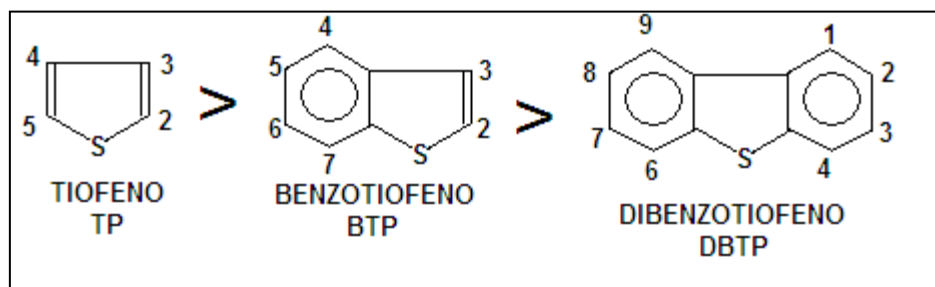


Figura 1.1. Actividad relativa de moléculas que son desulfuradas. [5]

La remoción de grandes cantidades de azufre en los combustibles por medio de HDS se complica en las moléculas de dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados, especialmente el 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) debido a su estructura molecular. Se considera que el 4,6-DMDBT es una molécula refractaria a la desulfuración debido a su baja reactividad en comparación con las demás moléculas orgánicas azufradas.

La baja reactividad de los dimetildibenzotiofenos en la desulfuración directa se debe al impedimento estérico de los grupos alquilo, principalmente en las posiciones 4 y 6. Dichos grupos alquilo están cerca del átomo de azufre y obstaculizan la unión σ con el sitio catalítico. En el caso de la hidrogenación (HYD), los grupos alquilo no obstaculizan la adsorción π de los DMDBT's en la superficie del catalizador. La HYD de uno de los anillos ocasiona que la estructura del aromático deje de ser rígida y plana, permitiendo de esta manera una mayor interacción entre el átomo de azufre y la superficie del catalizador, favoreciendo su remoción [4, 5, 6].

1.2 CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN.

Para este estudio es necesario conocer la información necesaria de catalizadores de hidrotratamiento soportados sobre sílice, así como los métodos de preparación de estos catalizadores.



Los catalizadores de HDS están compuesto por dos o tres especies: soporte, fase activa y/o promotor.

1.2.1 Soporte.

El soporte es una sustancia de gran superficie específica y porosidad cuyo objetivo es extender el área del agente activo. Además de aumentar la superficie activa del catalizador. Puede mejorar la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto del aumento de temperatura; además mejora las propiedades mecánicas del catalizador [7].

Para la investigación de HDS los soportes más empleados son: TiO_2 , ZrO_2 , MgO , carbón, CeO_2 , SiO_2 , zeolitas, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, MCM-41 y SBA-15 [8].

1.2.1.1 Sílice (SiO_2).

El dióxido de silicio (SiO_2) comúnmente llamado sílice, contiene un sistema de enlaces covalentes silicio-oxígeno en una red molecular gigante. Cada átomo de silicio está unido a cuatro átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno está ligado a dos átomos de silicio. La sílice se funde a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ y es muy poco reactiva; sólo reacciona con el ácido fluorhídrico y con el hidróxido de sodio fundido [9].

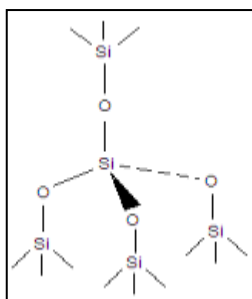


Figura 1.3 Estructura de SiO_2



1.2.2 Fase Activa.

En la HDS la fase activa está constituida por un sulfuro de un metal de transición, normalmente de molibdeno (Mo) o tungsteno (W). El MoS_2 y el WS_2 presentan una estructura tipo sándwich con una capa de molibdeno entre capas de azufre (Fig. 1.4) [3]. Cuando se utiliza molibdeno (Mo), este interactúa con los grupos OH localizados sobre la superficie del soporte durante la calcinación, obteniendo una capa de Mo enlazado al soporte mediante el oxígeno.

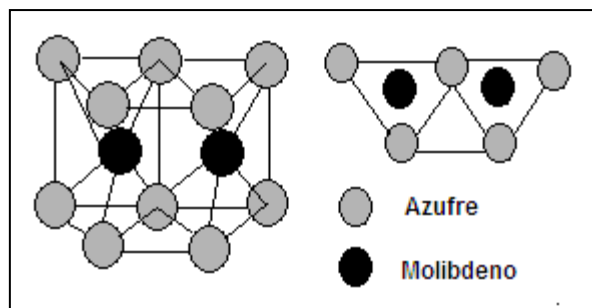


Figura 1.4 Celdas Unidad del sulfuro de molibdeno (MoS_2) base de los catalizadores de hidrotratamiento

1.2.3 Promotor.

Es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objetivo de mejorar la actividad, y/o la selectividad y/o la resistencia. Por lo común un promotor favorece la transferencia de electrones entre reactantes y fase activa [8].

Los catalizadores de HDS normalmente se promueven con níquel (Ni) o cobalto (Co), elevando la actividad catalítica. La formación efectiva de la fase activa se logra cuando el promotor se encuentra en los bordes y esquinas de los cristales de MoS_2 . Topsoe y col. han reportado el uso de la relación $\text{Co}[\text{Ni}]/(\text{Co}[\text{Ni}]+\text{Mo})=0.3$ como la más apropiada en la preparación de catalizadores [5]. En este estudio se empleará dicha relación.



1.3 MÉTODO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE HDS.

Los pasos de preparación de catalizadores de HDS son: Impregnación del precursor sobre el soporte, secado, calcinación, y activación [1].

1.3.1 Impregnación por mojado incipiente.

El objetivo de la impregnación por mojado incipiente es llenar los poros con una solución de la sal precursora para obtener la carga correcta sobre el soporte [10]. Para poder calcular la cantidad de sal precursora es necesario conocer el volumen de poros o también llamado volumen de impregnación incipiente.

Por lo común se prepara una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ como sal precursora, debido a que durante su descomposición en el secado y calcinación se da lugar a la formación de Mo(VI) [11].

1.3.2 Secado.

El secado trata de eliminar totalmente el agua que se utilizó durante la impregnación, manteniendo una buena dispersión sobre el soporte durante la cristalización de la sal. Las condiciones ideales del secado dependerán de la concentración de la sal y del tamaño y forma del poro. Si el ritmo de secado es lento, la evaporación se produce en el menisco del poro, la mayor parte del soluto se concentra dentro de los poros. En el momento de la cristalización las partículas quedan debajo y en el centro del poro. Cuando el secado es rápido, se produce un gran gradiente de temperatura, ocasionando que las partículas migren al exterior del poro, llevándose ahí la cristalización [10].

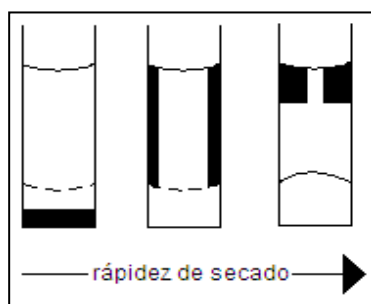


Figura 1.5 Perfil del poro después del secado



Laine y col, secaban sus catalizadores Mo/SiO₂ y NiMo/SiO₂ a 120 °C por convección de aire seco [12]. Thomazeau y col. realizaba el secado de Mo/SiO₂ a 100 °C [11]. Cattaneo y col. lo hacían para NiMo/SiO₂ y NiMoE/SiO₂ a una velocidad de 2 °C/min hasta 120 °C por toda la noche [13]. A las mismas condiciones Mingfeng y col. secaban CoMo/SiO₂ y CoMoE/SiO₂ [20]. Por su parte Hensen y col. al igual que Roukoss y col., secaban catalizadores a 110 °C durante toda la noche [14, 17]. Okamoto y col. secaban a los catalizadores promovidos a 100 °C o 110 °C por 16 h [15, 16]. Venezia y col. iniciaba con la evaporación de la humedad a temperatura ambiente por 10 h y posteriormente realizaban el secado a 100 °C por 2 h [18]. Recientemente Bukhtiyarova y col. estudiaron el secado en catalizadores promovidos con cobalto encontrando un límite en el secado de 220 °C, ya que a más altas temperaturas se forman especies indeseables [19].

1.3.3 Calcinación.

Después del secado se realiza la calcinación, convirtiendo la sal en un óxido o en algunos casos en un metal, evitando la “re-dispersión” de partículas sobre el soporte. Además con la fase oxidada se evita la reacción del sólido con agentes ambientales [10].

Varios autores han reportado la calcinación de sus catalizadores soportados sobre SiO₂ a 500 °C. Hensen y col. calcinaban a esa temperatura por 2 h, Okamoto y col. lo hacían por 5 h. Laine y col. iniciaban el calentamiento a 100 °C/h hasta 500 °C por toda la noche; todos ellos llevaban a cabo la calcinación en una mufla eléctrica (calcinación estática) [12, 14, 15, 16]. Por su parte Roukoss llevaba a cabo la calcinación bajo un flujo de aire a 500 °C por 5 h (calcinación dinámica) [20]. Scheffer y col. estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación de catalizadores soportados sobre γ -alúmina, en la actividad catalítica de HDS de tiofeno, encontrando la actividad máxima en el catalizador calcinado a 512 °C [21]. Jin-Wook Ha, caracterizo mediante difracción de rayos X, a diversos catalizadores soportados sobre sílice calcinados a distintas temperaturas, encontrando una dependencia entre la temperatura de calcinación y las fases ortorrómbica y hexagonal del MoO₃ [22].



1.3.4 Activación.

Es la etapa final para la formación de la fase activa. La activación de catalizadores de HDS se realiza por medio de la sulfuración, reduciendo el Mo(VI) a Mo(IV). La sulfuración puede llevarse a cabo *in situ* [dentro del lugar] o *ex situ* [fuera del lugar]. La activación *in situ* se refiere a cargar el catalizador oxidado en el reactor en donde se va a llevar a cabo la reacción de HDS y alimentarlo con altas concentraciones de H_2 y H_2S , mientras se incrementa la presión y la temperatura. La activación *ex situ* se refiere a poner en contacto al catalizador oxidado con una mezcla de H_2 y H_2S , mientras se va incrementado la temperatura, y posteriormente trasvasarlo al reactor de HDS [1].

Diversos autores utilizan la sulfuración *ex situ* para evitar la corrosión del reactor de HDS. Para catalizadores soportados sobre sílice, Cattaneo y col. realizaron la sulfuración a una rapidez de $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, con una mezcla de 10% H_2S/H_2 , Okamoto y col. practicaron el mismo procedimiento utilizando un flujo de $100\text{ mL}/\text{min}$ de 10% H_2S/H_2 [13, 23]. Por su parte Roukoss y col. emplearon en la sulfuración 15 % H_2S/H_2 por 4 h a $400\text{ }^\circ\text{C}$ [17]. Finalmente Berhault y col. sulfuraron con un flujo de $60\text{ cm}^3/\text{min}$ de 10 % H_2S/H_2 a 400 K por 10 h [24].

1.3.5 Uso de agentes quelantes.

La actividad catalítica de catalizadores soportados en sílice es menor que la actividad de catalizadores soportados en alúmina, no obstante, el uso de agentes quelantes puede mejorar notablemente la actividad. Los ligandos quelantes son moléculas orgánicas que pueden donar dos o más pares de electrones, pudiéndose unir a un catión metálico, de esta manera formar un “quelato”. Se probaron diversos ligantes, entre los que se encuentran: ácido etildiamonotretacético (EDTA), ácido nitrilotretacético (NTA), 1,2-ciclohexanodiamino-*N,N,N,N*-ácido tetracético (CyDTA) y etilendiamino (EN). El propósito de los agentes quelantes es evitar durante la etapa de sulfuración con promotores Ni o Co, la formación de especies $Co(Ni)S_x$, las cuales son poco activas [21, 25, 26].



Rana y col. realizaron la preparación de los catalizadores CoMoEDTA/SiO₂ con una mezcla de sales precursoras de Mo, Co y EDTA disueltas en hidróxido de amonio a un pH>8 ya que en esas condiciones el enlace Co-EDTA es más estable. Los autores utilizaron una relación molar: EDTA/Co=1.2, posteriormente secaron al catalizador por 12 h a temperatura ambiente y después a 120 °C por 12 h. No utilizaron la etapa de calcinación para evitar la descomposición de EDTA. Y finalmente sulfuraron a un flujo de 20 mL/min de 15% H₂S/H₂ por 4 h a 400 °C [26].

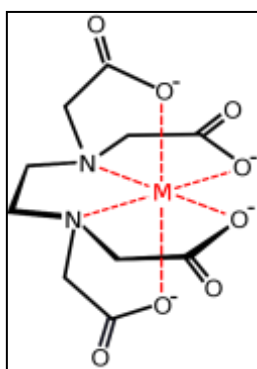


Figura 1.6 Estructura del EDTA. El EDTA coordina por sus cuatro posiciones acetato y sus dos amino, lo cual lo convierte en un ligando hexadentado.

Este sistema catalítico Ni(Co)Mo(W)S ha sido utilizado en la industria por varias décadas y ha sido estudiado profusamente. En el momento actual es necesario optimizar su desempeño, aunque es probable que no se obtengan mejoras espectaculares de actividad. Sin embargo, sí se esperan mejoras que sean muy significativas desde el punto de vista industrial.

1.4 OBJETIVOS GENERALES

- Encontrar un método de preparación de catalizadores Mo/SiO₂ que de lugar a una mejora en actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT.



- Estudiar el efecto que tienen la rapidez de secado y la temperatura de calcinación sobre la actividad catalítica de catalizadores Mo/SiO₂.
- Estudiar el efecto promotor del níquel y del cobalto en el mejor catalizador de Mo/SiO₂.
- Comparar la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT de catalizadores promovidos con Ni o Co preparados con EDTA, contra el mejor catalizador Mo/SiO₂ promovido con Ni o Co preparados de manera convencional (sin EDTA).
- Caracterizar los catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a diferentes temperaturas y secados con procedimientos diferentes por medio de difracción de rayos X y espectroscopia UV-Visible-NIR.
- Caracterizar a los catalizadores promovidos con espectroscopia UV-Visible-NIR.
- Caracterizar catalizadores sulfurados con microanálisis de microscopia electrónica de barrido y espectroscopia UV-Visible-NIR.

1.5 HIPÓTESIS GENERAL

Partiendo de la hipótesis general que:

La actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT de catalizadores soportados sobre sílice se puede mejorar conociendo cómo influyen las variables de preparación en las propiedades del catalizador y por tanto en la actividad catalítica.



CAPITULO 2



DESARROLLO EXPERIMENTAL



CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente capítulo inicia con la descripción de la determinación del volumen de impregnación incipiente del soporte. Enseguida se reporta el procedimiento experimental de la preparación de: a) catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a distinta temperatura; b) catalizadores Mo/SiO₂ secados por técnicas diferentes; c) catalizadores Mo/SiO₂ promovidos con cobalto y níquel; y d) catalizadores CoMo/SiO₂ y NiMo/SiO₂ preparados con EDTA. Posteriormente se detalla el proceso de activación y evaluación catalítica en HDS de 4,6-DMDBT. Finalmente se describen las técnicas experimentales utilizadas en la caracterización de catalizadores: difracción de rayos X, microanálisis de microscopia electrónica de barrido, y espectroscopia electrónica UV-Visible-NIR.

2.1 SOPORTE.

Se utilizó como soporte sílice (SiO₂) Sipernat 320 ®. El soporte es de color blanco, posee un área superficial de 175 m²/g, y diámetro de la partícula (ϕ) de 15 μ m.

2.2 DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE IMPREGNACIÓN DEL SOPORTE.

Para depositar el precursor sobre el soporte, se realiza la técnica de impregnación por mojado incipiente, por lo que se requiere saber el volumen de impregnación del soporte (V_{imp}). Para medir el V_{imp} se agrega gota a gota agua destilada sobre un gramo del soporte. Cuando se forma una pasta o un espejo de agua en el soporte, se suspende la adición de agua, el volumen de agua empleado equivale al volumen de impregnación del soporte. El valor de V_{imp} es 2.3 mL/g de sílice.



2.3 CATALIZADORES PREPARADOS.

Se prepararon catalizadores depositados en SiO_2 : a) catalizadores Mo/SiO_2 a distintas temperaturas de calcinación, b) catalizadores Mo/SiO_2 aplicando distintos métodos de secado, c) catalizadores Mo/SiO_2 promovidos con cobalto y níquel, b) catalizadores promovidos a los que se les adiciono un agente quelante. A continuación se describe el proceso de preparación de estos catalizadores:

2.3.1 Preparación de catalizadores Mo/SiO_2 calcinados a diferente temperatura.

Para este estudio se prepararon catalizadores Mo/SiO_2 , en los que se modificó la temperatura de calcinación (T_c) durante su preparación (300, 400, 500 y 600 °C). Enseguida se detalla el proceso de preparación de estos catalizadores:

1. El soporte fue impregnado con la cantidad adecuada de solución acuosa de heptamolibdato de amonio (HMA) $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich 99.98%), para obtener una carga de 2.8 átomos de Mo/nm^2 de soporte. (Ver cálculos de composición en el apéndice A).
2. Los catalizadores Mo/SiO_2 se maduraron por 2 h en un ambiente húmedo. Posteriormente se eliminó la humedad en exceso dejando los catalizadores durante toda la noche en un desecador con silica-gel. Finalmente los catalizadores Mo/SiO_2 fueron secados isotérmicamente en la estufa WTC-binder a 100 °C por 12 h con una velocidad de calentamiento de 1°C/min.
3. Los catalizadores se calcinaron con un flujo de 35 mL/s de aire seco. La calcinación se lleva a una rapidez de calentamiento de 5 °C/min, hasta la T_c deseada (300, 400, 500, 600 °C), se mantiene isotérmicamente la T_c por 4 h. Al final los catalizadores se guardan en frascos color ámbar.



Los catalizadores preparados y su nomenclatura se presentan en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1. Catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a diferentes temperaturas.

Nombre del Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)
Mo/SiO ₂ -C300	300
Mo/SiO ₂ -C400	400
Mo/SiO ₂ -C500	500
Mo/SiO ₂ -C600	600

2.3.2 Preparación de catalizadores Mo/SiO₂ secados por diferente técnica.

En esta parte se describe el procedimiento de secado (lento y rápido). El secado se realiza después de la impregnación de HMA sobre el soporte. Los procesos utilizados fueron:

1. El soporte fue impregnado con la cantidad adecuada de solución acuosa de HMA (Aldrich 99.98%), para obtener una carga de 2.8 átomos de Mo/nm² de soporte. (Ver cálculos de composición en el apéndice A).
2. Los catalizadores Mo/SiO₂ fueron madurados por 2 h en un ambiente húmedo. Posteriormente se eliminó la humedad por alguna de las técnicas de secado:
 - 2.1. **Secado lento:** El catalizador es colocado durante toda la noche en un desecador con silica-gel. Posteriormente es introducido a temperatura ambiente a la estufa de secado WTC-binder, se aumenta la temperatura a una velocidad promedio de 1 °C/min hasta llegar a 100 °C, el secado se mantiene isotérmicamente por 12 h
 - 2.2. **Secado rápido:** El catalizador es introducido cuando la estufa se encuentra a 100 °C, el secado permanece isotérmicamente por 12 h.
3. Los catalizadores Mo/SiO₂ fueron calcinados a 500 °C por 4 h, en un flujo de 35 mL/s de aire seco. Finalmente se almacenan en frascos color ámbar.



Los catalizadores preparados y su nomenclatura se presentan en la Tabla 2.2:

Tabla 2.2. Secado de Catalizadores Mo/SiO₂.

Nombre del catalizador	Tipo de secado
Mo/SiO ₂ -C500	Secado lento
Mo/SiO ₂ -C500-SR	Secado rápido

2.3.3 Preparación de catalizadores CoMo/SiO₂ y NiMo/SiO₂.

En este estudio se elaboraron catalizadores Mo/SiO₂ promovidos con cobalto y níquel. La preparación se realizó de la siguiente manera:

1. Se tomó el catalizador Mo/SiO₂ calcinado a 500 °C y de secado lento.
2. El catalizador Mo/SiO₂-C500 fue dividido en dos partes iguales, posteriormente se procedió a la adición de promotores de la siguiente manera:
 - a. Promoción con Cobalto: El catalizador Mo/SiO₂ se impregnó de manera sucesiva por impregnación incipiente con la cantidad adecuada de solución acuosa de nitrato de cobalto hexahidratado [Co(NO₃)₂·6H₂O] (Aldrich 99.5%) (Ver cálculos de composición en el apéndice A), para obtener la siguiente relación atómica de cobalto con respecto al molibdeno:

$$\frac{Co}{Co + Mo} = 0.3$$

- b. Promoción con Níquel: Análogamente a la promoción con cobalto, el catalizador Mo/SiO₂ fue impregnado de manera sucesiva por impregnación incipiente con la cantidad adecuada de solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂·6H₂O] (Aldrich 99.6%), (Ver cálculos de



composición en el apéndice A), para obtener la siguiente relación atómica de níquel con respecto al molibdeno:

$$\frac{Ni}{Ni + Mo} = 0.3$$

3. Los catalizadores CoMo/SiO₂ y NiMo/SiO₂ fueron madurados por 2 h en un ambiente húmedo. Enseguida, la humedad en exceso se eliminó dejando los catalizadores durante toda la noche dentro de un desecador con silica-gel. Posteriormente fueron secados isotérmicamente a 100 °C durante 12 h con una velocidad de calentamiento de 1°C/min.
4. Por separado cada catalizador CoMo/SiO₂ y NiMo/SiO₂ fue calcinado a 500 °C por 4 h, en un flujo de 35 mL/s de aire seco.
5. Adicionalmente se preparó un catalizador CoMo/SiO₂, utilizando el procedimiento de secado rápido, que consiste en introducir el catalizador directamente en la estufa WTC binder a 100 °C, evitando la etapa de eliminación de la humedad en exceso con sílica-gel. Los catalizadores promovidos fueron almacenados en frascos color ámbar.

Los catalizadores preparados y su nomenclatura se presentan en la Tabla 2.3:

Tabla 2.3. Promoción de Catalizadores Mo/SiO₂.

Nombre del catalizador	Tipo de Promoción	Tipo de secado
CoMo/SiO ₂	Cobalto	Secado lento
CoMo/SiO ₂ -SR	Cobalto	Secado rápido
NiMo/SiO ₂	Níquel	Secado lento



2.3.4 Preparación de catalizadores CoMoE/SiO₂ y NiMoE/SiO₂.

En esta sección se reporta la preparación de catalizadores promovidos con níquel y cobalto, a estos catalizadores se les agregó etilendiaminotetracético (EDTA) [CH₂N(CH₂CO₂H)₂]₂ como agente quelante. La preparación de catalizadores fue la siguiente:

1. Para cada catalizador se prepararon por separado tres soluciones diferentes:
 - Se prepara una solución de HMA en hidróxido de amonio (NH₄OH) manteniendo una carga de 2.8 átomos de Mo/nm² de soporte. (Ver cálculos de composición en el apéndice A).
 - Para los catalizadores CoMoE/SiO₂ y NiMoE/SiO₂ se prepararon respectivamente disoluciones acuosas de nitrato de cobalto hexahidratado [Co(NO₃)₂·6H₂O] (Aldrich 99.5%) y nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂·6H₂O] (Aldrich 99.6%), para obtener la siguiente relación atómica de cobalto(níquel) con respecto al molibdeno (Ver cálculos de composición en el apéndice A):

$$\frac{Co(Ni)}{Co(Ni) + Mo} = 0.3$$

- Se prepara una disolución de EDTA en hidróxido de amonio (Ver cálculos de composición en el apéndice A), para mantener la siguiente relación molar de EDTA con respecto al cobalto (níquel):

$$\frac{EDTA}{Co(Ni)} = 1.2$$

2. Para la preparación se mezcla primero la disolución de HMA en amoniaco con la disolución de nitrato de cobalto (níquel), y por último se adiciona la disolución de EDTA en amoniaco. En ambos catalizadores se mantiene un pH mayor a 8.



3. Para cada tipo de catalizador el soporte es impregnado por el método de mojado incipiente con la cantidad necesaria de la mezcla respectiva de soluciones.
4. Los catalizadores CoMoE/SiO_2 y NiMoE/SiO_2 se maduraron por 2 h en un ambiente húmedo, enseguida se elimina la humedad en exceso dejando los catalizadores durante toda la noche en un desecador con sílica-gel. Posteriormente fueron secados isotérmicamente a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h a una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Se evita la etapa de calcinación. Los catalizadores se guardaron en frascos color ámbar.

Los catalizadores preparados y su nomenclatura se presentan en la Tabla 2.4:

Tabla 2.4. Promoción de Catalizadores Mo/SiO₂ más EDTA.

Nombre del catalizador	Características
CoMoE/SiO_2	Promoción con cobalto y adición de EDTA
NiMoE/SiO_2	Promoción con níquel y adicción de EDTA

2.4 ACTIVACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores se sulfuraron para la formación de la fase activa MoS_2 , usando el siguiente procedimiento:

1. Se colocó la cantidad suficiente del catalizador en el plato poroso de un reactor de vidrio en forma de "U".
2. Se hizo pasar por el reactor un flujo de 15 mL/s de una mezcla de sulfuro de hidrógeno (15%) en hidrógeno [$\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{H}_2$].
3. La sulfuración se lleva isotérmicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de activación) por 4 h, a presión atmosférica.



3.1 Para la serie de catalizadores Mo/SiO₂, NiMo/SiO₂ y CoMo/SiO₂ el reactor es calentado a una rapidez de 5 °C/min hasta 400 °C.

3.2 Para los catalizadores NiMoE/SiO₂ y CoMoE/SiO₂ el reactor es calentado a una rapidez de 1°C/min hasta 400 °C.

2.5 EVALUACIÓN CATALITICA EN LA REACCION DE HDS DE 4,6-DMDBT.

La evaluación catalítica se realizó en un reactor por lotes (300 mL de capacidad) marca Parr de acero inoxidable. Se colocaron en el reactor 60 mL de una disolución de 1000 ppm de S provenientes de 4,6-DMDBT (Aldrich, 99.8 %) en n-decano [n-C₁₀H₂₂] (Aldrich 99.9 %). Se transvasó el catalizador a la mezcla reaccionante en una atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación de la fase activa. El reactor se ensambló y se presionó con H₂ hasta 700 psia. La reacción se llevó a cabo isotérmicamente a 320 °C y 1200 psia durante más de 24 h. Se tomaron muestras de 0.5 mL, cada 2 horas (0, 1, 3, 5, 7, 9, y aproximadamente a las 24, 26, 28 h).

Los reactivos y productos fueron analizados por cromatografía de gases en un cromatógrafo Varian CP-3800.

2.6 CARACTERISTICAS Y COMPOSICIÓN DE CATALIZADORES.

En la tabla 2.5 se muestra la carga atómica o molecular (para el caso de EDTA), así como el porcentaje en peso de los elementos activos presentes en cada catalizador, y el color que presenta el catalizador antes de la sulfuración:



Tabla 2.5 Características físicas de los catalizadores.

A=carga (átomo o molécula /nm²), B=por ciento en peso

Catalizador	Molibdeno		Cobalto		Níquel		EDTA		Color del Catalizador
	A	B	A	B	A	B	A	B	
Mo/SiO ₂ -C300	2.80	7.24							Amarillo Claro 80%
Mo/SiO ₂ -C400	2.80	7.24							Amarillo Claro 90%
Mo/SiO ₂ -C500	2.80	7.24							Blanco
Mo/SiO ₂ -C600	2.80	7.24							Blanco
Mo/SiO ₂ -C500-SR	2.80	7.24							Blanco
Mo/SiO ₂ -C500 +H ₂	2.80	7.24							Blanco
CoMo/SiO ₂	2.80	7.10	1.20	1.87					Lila
CoMo/SiO ₂ -SR	2.80	7.10	1.20	1.87					Lila
CoMoE/SiO ₂	2.80	6.39	1.20	1.68			1.44	10.00	Púrpura
NiMo/SiO ₂	2.80	7.10			1.20	1.86			Verde claro
NiMoE/SiO ₂	2.80	6.39			1.20	1.67	1.44	10.00	Amarillo

Antes de la impregnación, las sales precursoras presentan los siguientes colores:

Tabla 2.6 Colores de precursores.

Precursor	Color
Heptamolibdato de Amonio (HMA)	Blanco
Nitrato de Cobalto [Co(NO ₂) ₃]	Rojo
Nitrato de Níquel [Ni(NO ₂) ₃]	Verde limón
Etildiaminotetracético (EDTA)	Blanco

El catalizador Mo/SiO₂ calcinado a 300 °C presentó una ligera tonalidad amarillenta, esta tonalidad fue disminuyendo conforme se prepararon catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a mayor temperatura. Los catalizadores CoMoE/SiO₂ y NiMoE/SiO₂ presentan un tono distinto de sus precursores. Esta diferencia puede atribuirse a enlaces EDTA-Co(Ni).



2.7 CARACTERIZACIÓN

En esta sección se describen las técnicas experimentales utilizadas en la caracterización de catalizadores no promovidos y promovidos en su forma oxidada y/o sulfurada. Las técnicas de caracterización son las siguientes:

2.7.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Se analizaron muestras de catalizadores oxidados. Las muestras molidas fueron medidas en un rango de $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 40^{\circ}$ con un difractómetro Phillips PW 1050/25 usando radiación Cu $K\alpha$ con filtro de Ni ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). La identificación de las fases se realiza comparando el difractograma de la muestra con las tarjetas ASTM que se encuentran en la base de datos del equipo de difracción.

2.7.2 Microanálisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)

Se analizaron muestras recién sulfuradas y después de HDS. En la muestra recién sulfurada el análisis se realiza con el catalizador sulfurado en forma de polvo fino que ha sido preparado en un flujo de $\text{H}_2\text{S}(15\% \text{ v/v})/\text{H}_2$ durante 4 h a la T_{sulf} (400 °C). Para la muestra después de HDS se toma una porción de catalizador después de las pruebas de actividad catalítica de HDS de 4,6 DMDBT (320 °C y 1200 psia).

Para el caso de SEM las muestras sulfuradas se estudiaron en un microscopio de barrido JEOL 5900-LV equipado en un sistema de análisis EDS Oxford. Para introducir la muestra en el microscopio de barrido el polvo se compacta manualmente hasta formar una capa de aproximadamente 0.5 mm de espesor. Se evitó que la muestra tuviera contacto con el aire.



2.7.3 Espectroscopia DRS-UV-Visible-NIR

Se analizan muestras oxidas y recién sulfuradas. Las muestras oxidadas son tomadas después de la calcinación. En la muestra recién sulfurada el análisis se realiza con el catalizador sulfurado en forma de polvo fino que ha sido preparado en un flujo de H_2S (15% v/v)/ H_2 durante 4 h a la T_{sulf} (400 °C).

Para realizar el experimento el polvo de catalizador se compacta en el portamuestras con ventana de cuarzo y se analiza con un aditamento de reflectancia difusa en un espectrofotómetro Varian Cary 500. Se emplea politetrafluoroetileno como referencia (blanco). Se analiza el espectro en un rango de longitud de onda entre 2600-200 nm.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: HDS DE 4,6-DMDBT





CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: HDS DE 4,6-DMDBT.

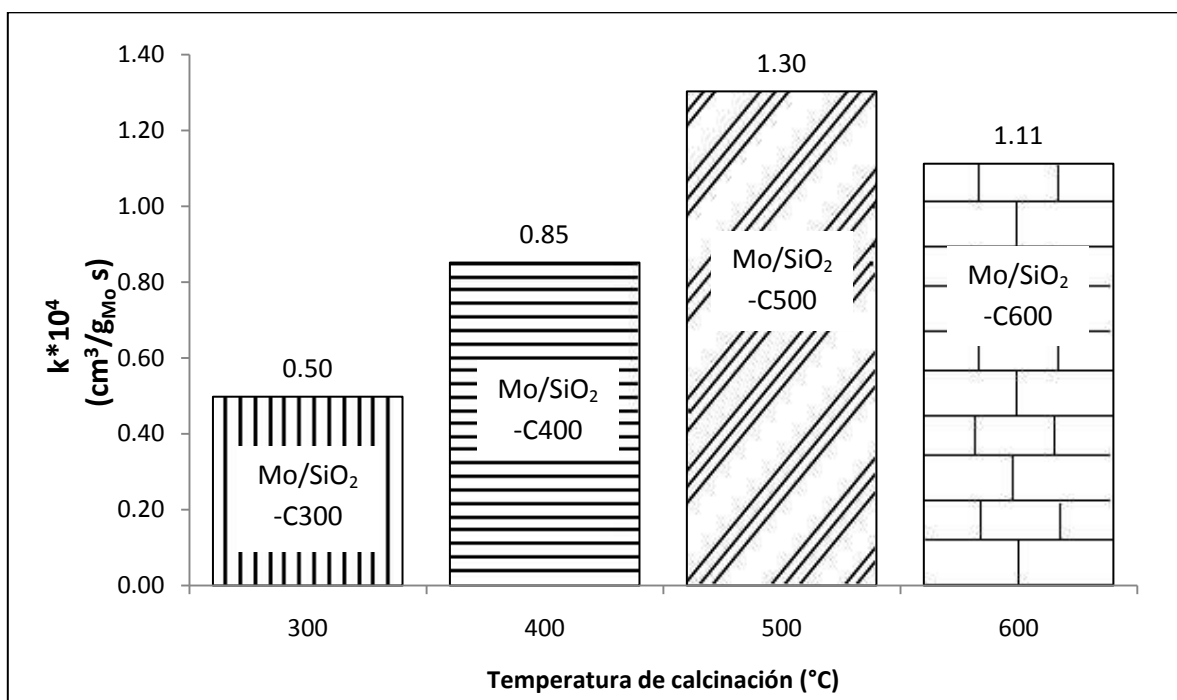
En esta sección se reportan los resultados obtenidos en la HDS de 4,6-DMDBT de catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a diferente temperatura y secados por diferentes procedimientos, así como catalizadores CoMo/SiO₂ y NiMo/SiO₂ con y sin EDTA. Del análisis de las pruebas catalíticas se obtienen las mejores condiciones de las etapas involucradas en la preparación de catalizadores.

3.1 EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HDS DE 4,6 DIMETILDIBENZOTIOFENO.

La reacción de HDS de 4,6-DMDBT se llevó a cabo a 320 °C y 1250 psias de presión de hidrógeno durante más de 24 horas. Se tomaron muestras a las 0, 1, 3, 5, 7, 9, y aproximadamente a las 24, 26 y 28 horas. En este apartado se presentan los resultados de las constantes de rapidez de reacción (actividad catalítica). Se calculan las constantes de rapidez a partir de una reacción de primer orden ($n \approx 1$). (Ver cálculos de constantes de rapidez en apéndice B).

3.1.1 Efecto de la temperatura de calcinación en catalizadores Mo/SiO₂.

En esta parte se reportan los resultados de las evaluaciones catalíticas de los catalizadores Mo/SiO₂, calcinados a 300, 400, 500 y 600 °C.



Gráfica 3.1. Actividad catalítica en hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT a 320 °C y 1250 psia, empleando catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a distintas temperaturas.

En la gráfica 3.1 se reportan las constantes cinéticas de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT calculadas en base a un modelo de reacción de pseudoprimer orden (ver datos en el Apéndice B). En ella se observa un máximo de actividad que se encuentra a la temperatura de calcinación de 500 °C. La temperatura de calcinación que da lugar al mejor catalizador (500 °C) es empleada para la calcinación de posteriores catalizadores soportados en sílice. Es probable que este comportamiento esté relacionado con la cristalinidad de la fase de Mo obtenida durante la calcinación.

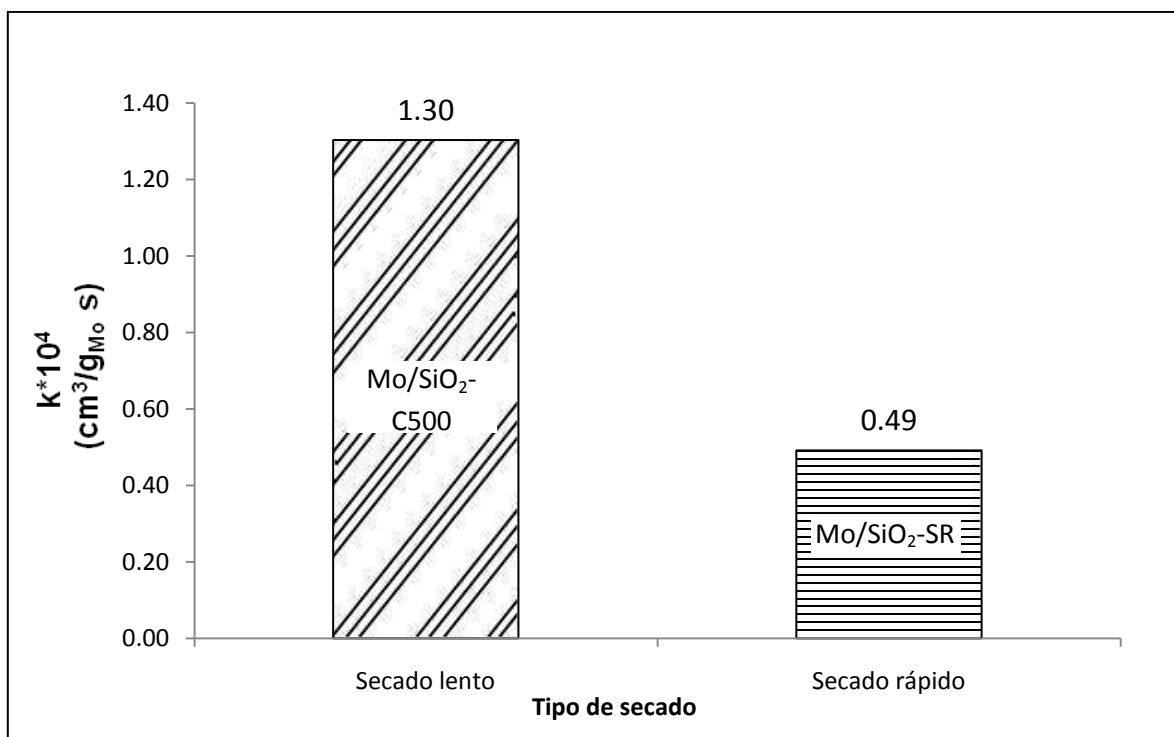
Para los cálculos de la constante de rapidez de reacción, no se usaron los valores obtenidos durante las tres primeras horas de reacción, ya que la conversión es muy pequeña en las muestras 0, 1 y 3 h. Este comportamiento puede indicar que hay un periodo de inducción durante el cual se forman los sitios activos. En un intento por ayudar a la formación de sitios activos se da un tratamiento adicional al catalizador Mo/SiO₂ calcinado a 500 °C (Mo/SiO₂-C500+H₂). El tratamiento consiste en poner al catalizador inmediatamente después de la sulfuración en contacto con un flujo de 15 mL/s de H₂ a 300 °C por 2 h, con el propósito de generar los sitios activos



del catalizador antes de ser usado en la reacción de HDS. La actividad del catalizador $\text{Mo/SiO}_2\text{-C500+H}_2$ fue de $0.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{Mo}} \text{ s}$, que es menor que la actividad del catalizador $\text{Mo/SiO}_2\text{-C500}$ sin tratamiento de H_2 ($k=1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{Mo}} \text{ s}$). Posiblemente el hidrógeno ocasiono una desulfuración excesiva de la fase activa MoS_2 , ocasionando una pérdida en la actividad catalítica. Con el resultado anterior se decide como parte de la preparación de catalizadores no emplear hidrógeno después de la sulfuración.

3.1.2 Efecto de la técnica de secado en catalizadores Mo/SiO_2 .

En esta parte se trabaja con catalizadores Mo/SiO_2 calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, y secados por alguna de las dos técnicas de eliminación de humedad (secado rápido o lento) descrita en la sección 2.3.2. En la gráfica 3.2 se presentan los resultados de la constante de rapidez de reacción para estos catalizadores (ver datos en el apéndice B).



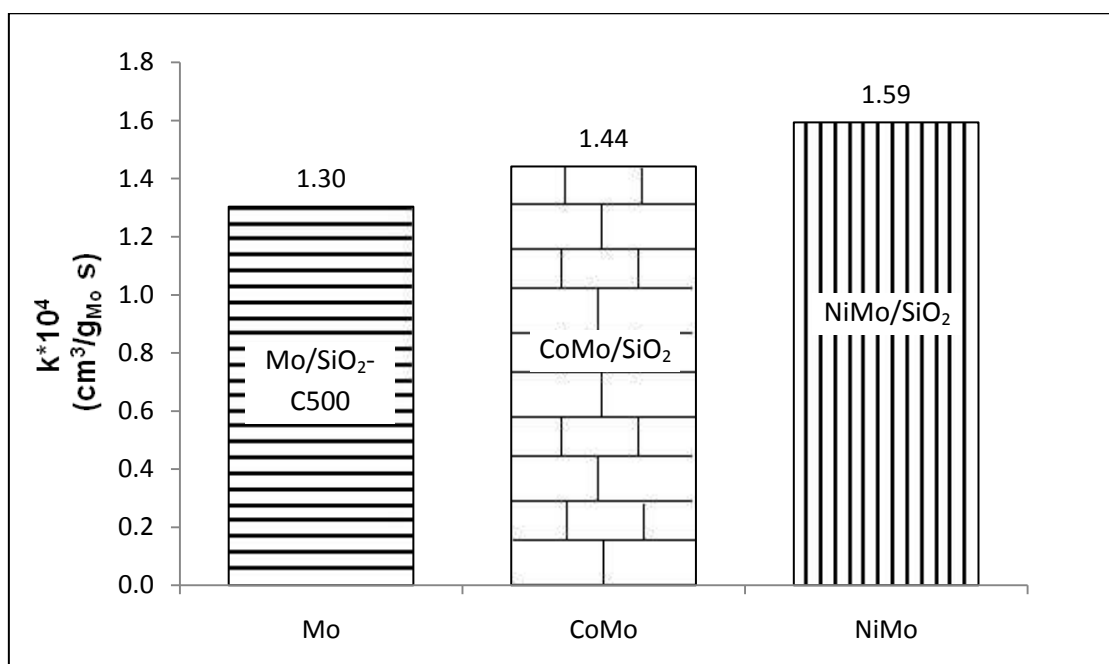
Gráfica 3.2. Actividad catalítica en HDS de 4,6 DMDBT a $320 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1250 psia, empleando catalizadores Mo/SiO_2 calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y empleando diferente técnica de secado.



En la gráfica 3.2 se observa que la actividad catalítica del catalizador Mo/SiO_2 es 265% más grande que la del catalizador $\text{Mo/SiO}_2\text{-SR}$. La baja actividad del secado rápido puede deberse a una mala dispersión y al aglomeramiento de las especies de Mo sobre el soporte durante el secado. Por lo tanto el secado lento es empleado para la preparación de catalizadores soportados en sílice.

3.1.3 Efecto de la promoción con Co ó Ni en catalizadores Mo/SiO_2 .

Para esta parte del trabajo se promueve con níquel o cobalto a los catalizadores Mo/SiO_2 , que han sido preparados por medio del **secado lento y calcinación a 500 °C**. En la gráfica 3.3 se presentan los resultados de la actividad catalítica para estos catalizadores (ver datos en apéndice B).



Gráfica 3.3. Actividad catalítica en HDS de 4,6 DMDBT a 320 °C y 1250 psia, usando catalizadores Mo/SiO_2 promovidos con Co o Ni.

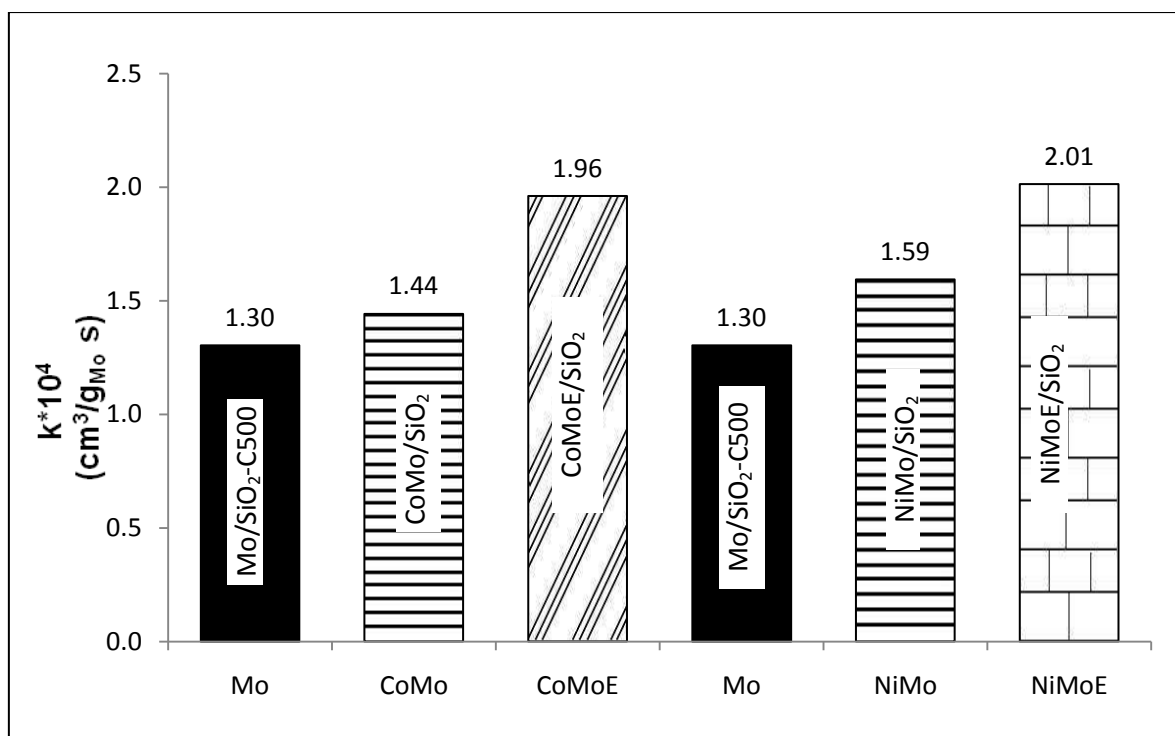
En la gráfica 3.3. se observa que la actividad catalítica aumenta al promover el catalizador con níquel o con cobalto. La actividad catalítica es mayor en el catalizador NiMo/SiO_2 que en el catalizador CoMo/SiO_2 . Es posible que el bajo nivel de promoción se deba a la formación de especies consideradas inactivas en la superficie catalítica.



Para corroborar el efecto de la técnica de secado, se preparo un catalizador CoMo/SiO₂ de secado rápido (CoMo/SiO₂-SR), y se obtuvo para este catalizador una actividad de 0.34×10^{-4} cm³/g_{Mo} s. El catalizador CoMo/SiO₂-SR tiene una menor actividad catalítica que el catalizador CoMo/SiO₂ preparado por secado lento. De esta manera se verifica que el secado rápido ocasiona un decremento en la actividad catalítica en comparación con un catalizador preparado por secado lento.

3.1.4 Efecto de la adición de EDTA en catalizadores promovidos Co(Ni)Mo/SiO₂.

La adición del promotor Co(Ni) a los catalizadores de Mo/SiO₂ da lugar a un incremento en actividad catalítica de 11 y 22 % respectivamente. Con la intención de mejorar aún más la actividad catalítica se empleó EDTA en la preparación de catalizadores, ya que se ha mostrado en el pasado que el uso de agentes quelantes durante la preparación aumenta la actividad catalítica en catalizadores soportados en sílice [26]. En la gráfica 3.4 se presentan los resultados de la constante de rapidez de reacción para catalizadores promovidos con y sin EDTA (Ver datos en apéndice B).



Gráfica 3.4. Actividad catalítica en HDS de 4,6 DMDBT a 320 °C y 1250 psia, usando catalizadores CoMoEDTA/SiO₂ y NiMoEDTA/SiO₂.



En la gráfica 3.4 se observa que la actividad catalítica de los catalizadores promovidos aumenta con la adición de EDTA a la formulación. El catalizador NiMoE/SiO₂ posee una actividad mayor que el catalizador CoMoE/SiO₂. Esta tendencia es análoga con los catalizadores promovidos sin EDTA.

La adición de un quelante aumenta la actividad catalítica en un 51% y 55% al comparar el catalizador Mo/SiO₂-C500 con el catalizador CoMoE/SiO₂ y NiMoE/SiO₂ respectivamente. Este resultado es acorde a lo reportado en la literatura [26]. Este resultado puede indicar que se evitó la sulfuración temprana de los promotores

3.1.5. Constantes de rapidez de reacción de catalizadores soportados en SiO₂.

Finalmente, en la Tabla 3.1 se presentan todas las constantes de rapidez de reacción de los catalizadores usados en este estudio (ver datos en apéndice B).

Tabla 3.1 Constantes de rapidez de reacción de HDS de 4,6 DMDBT a 320 °C y 1250 psia

k*10 ⁴ (cm ³ /s g _{Mo})			
MoS ₂ /SiO ₂			
	Secado lento	Secado rápido	SL - H ₂ a 300°C x 2h
C300	0.50		
C400	0.85		
C500	1.30	0.49	0.60
C600	1.11		
Co(Ni)Mo/SiO ₂ (T _{calcínación} =500°C)			
Mo	1.30	0.49	
CoMo	1.44	0.34	
CoMoE	1.96		
Mo	1.30		
NiMo	1.59		
NiMoE	2.01		

Si comparamos la actividad catalítica del catalizador Mo/SiO₂-C500-SR (0.49 x 10⁻⁴) con la del catalizador NiMoE/SiO₂ (2.01 x 10⁻⁴) podemos observar que la selección adecuada del procedimiento de preparación puede aumentar la actividad en más de 400%.



3.2 INDICE DE PROMOCIÓN.

En este apartado se compara el efecto de la promoción del níquel y el cobalto con y sin EDTA, con respecto a un catalizador no promovido. El índice de promoción (I_p) es equivalente al valor del cociente de los coeficientes cinéticos del catalizador promovido con respecto al no promovido:

$$I_p = \frac{k_{promovido}}{k_{no\ promovido}}$$

En la tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos para el índice de promoción, se utiliza como catalizador no promovido al catalizador Mo/SiO₂-C500.

Tabla 3.2 Índice de promoción en HDS de 4,6 DMDBT a 320 °C y 1250 psia.

Catalizadores	I_p
CoMo/Mo	1.11
CoMoE/Mo	1.51
NiMo/Mo	1.22
NiMoE/Mo	1.55
CoMo-SR/Mo-SR	0.80

Es evidente que el índice de promoción es mayor en catalizadores con EDTA. También se nota que la promoción es mayor en catalizadores con níquel que en catalizadores con cobalto.

En resumen, con las pruebas de actividad catalítica se encontró:

- En el estudio del efecto de la temperatura de calcinación, se obtuvo un máximo en la actividad catalítica cuando el catalizador se calcina a 500 °C. Si comparamos este resultado con el valor obtenido en un catalizador calcinado a 300 °C, se encuentra un incremento significativo en la actividad de 160%. Por lo tanto la temperatura de calcinación adecuada es 500 °C.
- En un catalizador Mo/SiO₂ calcinado a 500 °C, el secado fue relevante porque se logra aumentar la actividad catalítica en un 165 % cuando el catalizador es



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: HDS DE 4,6-DMDBT

secado lentamente en vez de ser secado rápidamente. En consecuencia, el secado más apropiado en la preparación de catalizadores es el lento.

- En un catalizador Mo/SiO₂ calcinado a 500 °C y de secado lento, se logra aumentar la actividad catalítica en un 11% cuando se promueve con cobalto y 22% cuando es promovido con níquel. Por lo tanto, la promoción logra aumentar la actividad, siendo el níquel el mejor promotor.
- Comparando un catalizador Mo/SiO₂ no promovido (T_c=500 °C y secado lento) con catalizadores promovidos que contienen EDTA como agente quelante, se obtiene un aumento en la actividad de 51% cuando se promueve con cobalto y 55% con níquel. Por lo tanto, la adición de EDTA favorece el incremento en la actividad catalítica, obteniendo mejores resultados en la promoción con níquel.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS Y DISCUSIÓN:
CARACTERIZACIÓN





CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN.

En este capítulo se describen los resultados de la caracterización de catalizadores soportados sobre sílice oxidados y sulfurados. Primeramente se estudia la difracción de Rayos X (XRD) de catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a diferentes temperaturas y de distinto secado, para conocer las fases de Mo oxídico presentes en el catalizador, y determinar cuál de ellas favorece la formación de la fase activa MoS₂. Posteriormente se analizan los catalizadores sulfurados por microanálisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) para obtener el nivel de sulfuración de los catalizadores. Finalmente se presentan las pruebas de espectroscopia electrónica UV-Visible-NIR (DRS-UV-Vis-NIR) de catalizadores calcinados y sulfurados realizadas a fin de obtener información estructural y electrónica de las especies presentes en la superficie.

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

Se analizaron muestras de catalizadores calcinados. Las muestras fueron analizadas en un rango de $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 40^{\circ}$ con un difractómetro Phillips PW 1050/25 usando radiación Cu K α con filtro de Ni ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). La identificación de las fases se realiza comparando el difractograma de la muestra con las tarjetas ASTM que se encuentran en la base de datos del equipo de difracción.

En los difractogramas obtenidos se observan picos claros de difracción correspondientes a MoO₃ en alguna de sus fases para todos los catalizadores:

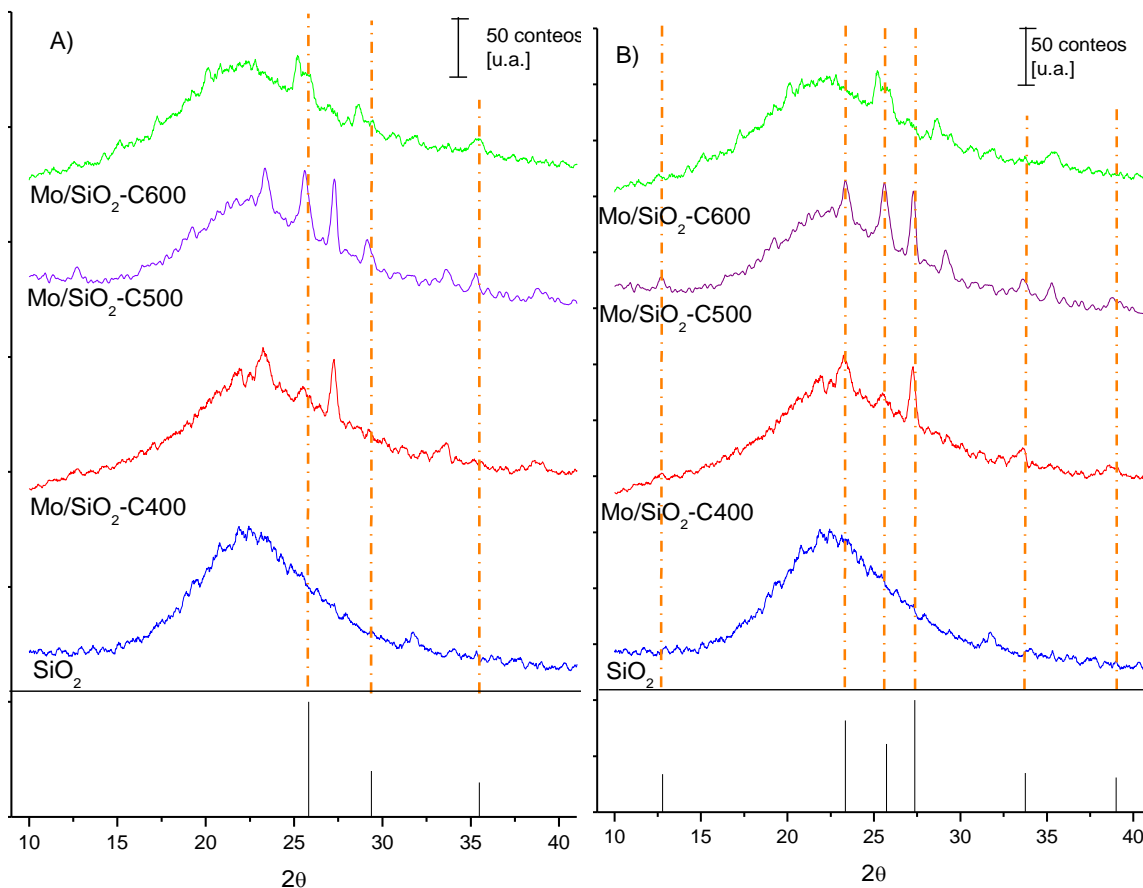


Figura 4.1. Difractogramas de catalizadores Mo/SiO_2 calcinados a distintas temperaturas. Las líneas verticales punteadas corresponden a los picos de difracción de: A) MoO_3 hexagonal. B) MoO_3 ortorrómbico. Mo/SiO_2 -C400 ($T_c=400^\circ\text{C}$), Mo/SiO_2 -C500 ($T_c=500^\circ\text{C}$), Mo/SiO_2 -C600 ($T_c=600^\circ\text{C}$). En la parte inferior las líneas verticales continuas indican la intensidad relativa de cada fase según las tarjetas ASTM.

En las figura 4.1 y 4.2 se reportan respectivamente las gráficas de los difractogramas de los catalizadores calcinados a diferente temperatura (400, 500 y 600°C) y catalizadores secados por diferente procedimiento (secado rápido y secado lento). En la parte inferior de cada gráfica se localizan unas líneas verticales continuas que representan cualitativamente la intensidad relativa de los picos de difracción de las fases de MoO_3 obtenida de las tarjetas ASTM. Las líneas verticales punteadas indican la posición de los picos de difracción de la fase hexagonal (A) y ortorrómbica (B).

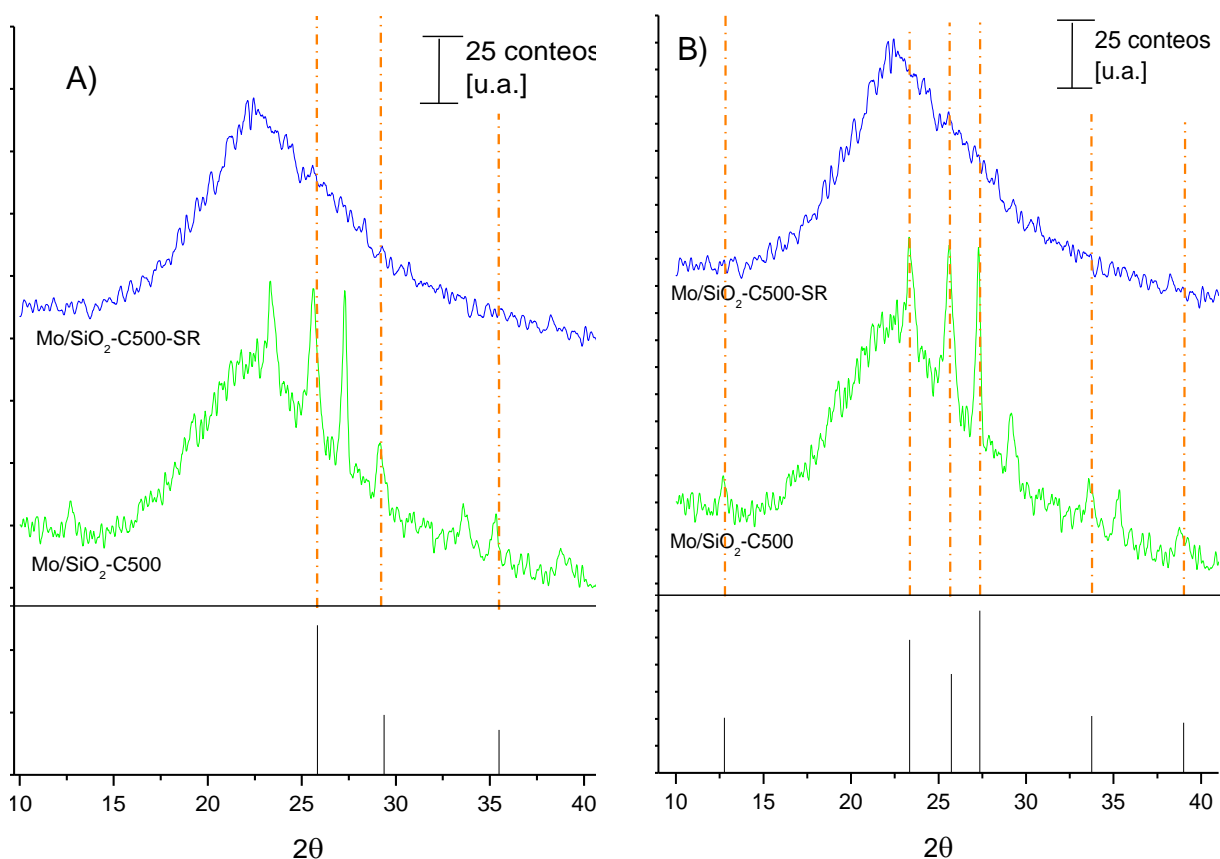


Figura 4.2. Difractogramas de catalizadores Mo/SiO_2 secados por dos distintos procedimientos: $\text{Mo/SiO}_2\text{-C500}$ (Secado lento) $\text{Mo/SiO}_2\text{-C500-SR}$ (Secado rápido). Las líneas verticales punteadas corresponden a los picos de difracción de: A) MoO_3 hexagonal. B) MoO_3 ortorrómbico. En la parte inferior las líneas verticales continuas indican la intensidad relativa de cada fase según las tarjetas ASTM.

En la figura 4.1 en el difractograma del catalizador $\text{Mo/SiO}_2\text{-C400}$ se observan picos pequeños y anchos, así como picos más intensos en $2\theta=27.4$ y $2\theta=23.3$. En el difractograma del catalizador $\text{Mo/SiO}_2\text{-C500}$ se observa un incremento general de la cristalinidad ya que se presentan picos más definidos e intensos en $2\theta=23.3$, 25.8 y 27.4 . Es evidente que el catalizador $\text{Mo/SiO}_2\text{-C600}$ presenta un decremento de cristalinidad ya que los picos son más pequeños.

Comparando con las posiciones reportadas en las tarjetas para MoO_3 ortorrómbico se encontraron coincidencias en un gran número de picos. Sin embargo, las proporciones relativas entre los picos no coinciden al comparar el



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

difractograma con el esquema que está en la parte inferior de cada gráfica. Esto indica que algunos de los picos son el resultado de la contribución de varias fases de MoO_3 . En la gráfica 4.1-A se observan que coincidencias existen con el MoO_3 hexagonal.

De acuerdo a la posición de picos de difracción de MoO_3 ortorrómbico, se encuentra formación de cristales de esta fase a $T_c = 400$ °C. Al incrementar T_c a 500 °C se encuentra una mayor formación de cristales de fase ortorrómbica. Es posible que la ausencia de picos de difracción de MoO_3 ortorrómbico se deba a la degradación de esta fase a T_c de 600°C.

Por otro lado, a $T_c = 400$ °C no existen coincidencias en los picos de difracción con la fase MoO_3 hexagonal. A T_c de 500 °C se observa la formación de cristales en fase hexagonal. Cuando el catalizador se calcina a 600 °C prevalece el MoO_3 hexagonal. Las intensidades relativas de los picos en los difractogramas no coinciden con las reportadas en las tarjetas ASTM, por lo que es muy probable que el pico en $2\theta=25.8$ se deba a la contribución de las fases ortorrómbica y hexagonal.

Esto puede indicar que la fase precursora de la fase activa es el MoO_3 ortorrómbico, debido a que esta fase aumenta y tiene un máximo en 500 °C, igual que la tendencia que existe en la actividad catalítica de los catalizadores calcinados a distinta temperatura, como se reportó en la sección precedente. Si bien la fase ortorrómbica se destruye a alta temperatura, la hexagonal prevalece. Estudios anteriores han hablado de la formación de MoO_3 ortorrómbico cuando el catalizador Mo/SiO_2 se calcina a 500 °C [12, 22].

Por otro lado la figura 4.2 presenta los difractogramas de muestras Mo/SiO_2 calcinadas a 500 °C, sometidas a dos métodos de secado diferentes. Se observan en el difractograma del catalizador $\text{Mo/SiO}_2\text{-C500}$ (Secado lento) picos definidos e intensos en $2\theta=23.3$, 25.8 y 27.4. En cambio, en el catalizador $\text{Mo/SiO}_2\text{-C500-SR}$ (Secado rápido) no existen picos definidos. Esto puede indicar que durante el secado



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

rápido no se logran formar cristales de MoO_3 ortorrómbico y/o hexagonal que puedan ser detectados por el equipo de difracción de rayos X.

Aplicando la fórmula de Scherrer [27] se estima el tamaño promedio de cristales (L):

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Donde: K= constante del equipo

λ = longitud de radiación empleada (1.5418 Å)

θ = ángulo de difracción

β = ancho medio del pico

En la Tabla 4.1 se reportan los valores calculados para los cristales de MoO_3 -ortorrómbico a las temperaturas de calcinación 400 y 500 °C calculados utilizando el pico en $2\theta=27.3$. En la Tabla 4.2 se estima el tamaño de cristales de MoO_3 hexagonal a T_c de 500 y 600 °C calculados del pico $2\theta= 35.3$.

Tabla 4.1. Tamaño promedio de cristales de MoO_3 ortorrómbico.

Catalizador	L (nm)
Mo/SiO ₂ -C400	10.0
Mo/SiO ₂ -C500	14.3

Tabla 4.2. Tamaño promedio de cristales de MoO_3 hexagonal.

Catalizador	L (nm)
Mo/SiO ₂ -C500	5.4
Mo/SiO ₂ -C600	9.6

En resumen, los resultados de la caracterización por difracción de Rayos-X nos indican que el MoO_3 ortorrómbico se desarrolla cuando se incrementa la temperatura



de calcinación, mostrando un máximo en 500 °C, y a partir de ahí desaparece del difractograma. Por otro lado, que el MoO₃ hexagonal se forma a la temperatura de calcinación de 500 °C y prevalece a 600 °C. Este resultado nos puede indicar que la fase precursora para el sulfuro de Mo activo en la reacción de HDS es el MoO₃ ortorrómbico.

4.2. MICROANÁLISIS CON MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS).

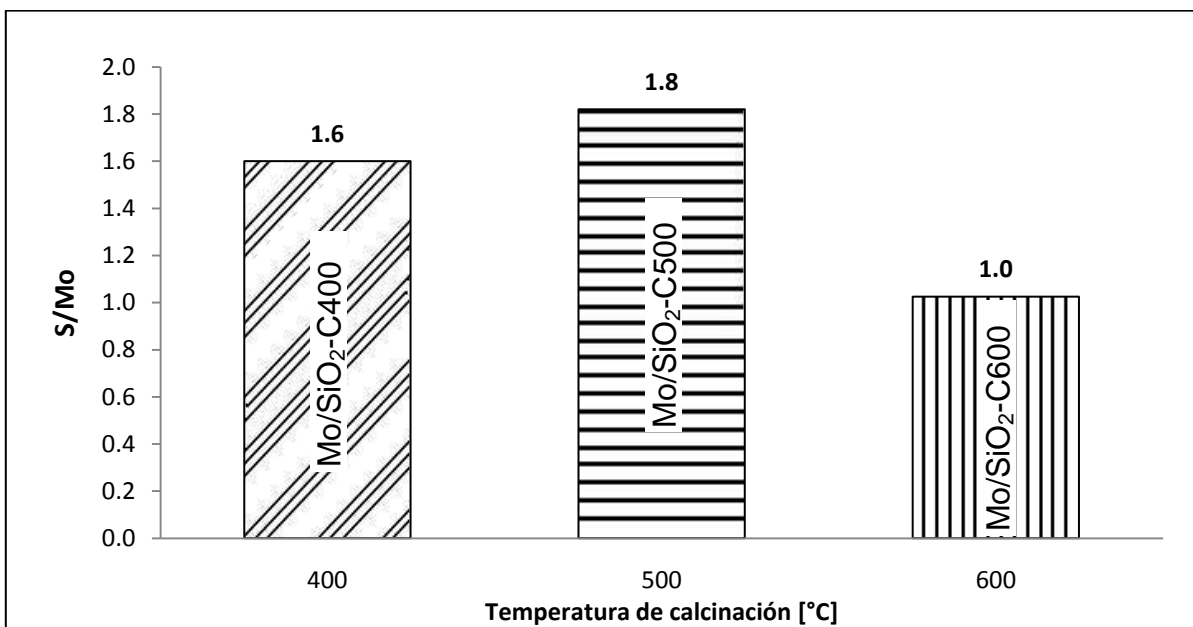
Es posible que las variaciones en actividad catalítica estén relacionadas con el nivel de sulfuración alcanzado por el catalizador en función de la temperatura de calcinación. Para estudiar esta posibilidad se hizo un estudio de microscopía electrónica de barrido de muestras sulfuradas. Las muestras se estudiaron en un microscopio de barrido JEOL 5900-LV equipado en un sistema de análisis EDS Oxford. Para introducir la muestra en el microscopio de barrido el polvo se compacta manualmente en el portamuestras hasta formar una capa de aproximadamente 0.5 mm de espesor. Se evitó que la muestra tuviera contacto con el aire.

Se analizaron muestras recién sulfuradas y después de HDS. En la muestra recién sulfurada el análisis se realizó con el catalizador sulfurado en forma de polvo fino que ha sido preparado en un flujo de H₂S (15% v/v)/H₂ durante 4 h a la T_{sulf} (400 °C). Para la muestra después de HDS se toma una porción de catalizador después de las pruebas de actividad catalítica de HDS de 4,6 DMDBT (320 °C y 1200 psia). En el estudio se determinó el valor promedio de la relación S/Mo para las muestras, utilizando la cantidad de S total y la carga de Mo; también se analizó si el valor S/Mo era homogéneo en los diferentes puntos. El microanálisis de microscopía electrónica de barrido proporciona el azufre total presente en la muestra y no solamente el de la fase activa MoS₂. Sin embargo, la cantidad de azufre perteneciente a otras especies (S elemental, S no estequiométrico, S en interacción con el soporte) es mínima, dado que estas pueden reaccionar con el H₂ en exceso presente durante la sulfuración y la reacción, formando H₂S.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

Se obtuvieron los valores de la relación promedio S/Mo de muestras recién sulfuradas de catalizadores calcinados a 400, 500 y 600 °C, encontrando relaciones de 1.6, 1.8 y 1.0 respectivamente. En la gráfica 4.1 se reportan los resultados:



Gráfica 4.1. Relación S/Mo promedio de muestras recién sulfuradas de los catalizadores calcinados a distintas temperaturas.

Mo/SiO₂-C400 (T_c=400 °C)

- La relación S/Mo promedio de este catalizador es 1.6.
- Los mapeos de composición de diversas zonas indican que en este catalizador la distribución de S y Mo es homogénea.

Mo/SiO₂-C500 (T_c=500 °C)

- La relación S/Mo promedio es igual a 1.8.
- El análisis revela que la composición de este catalizador es homogénea.

Mo/SiO₂-C600 (T_c=600 °C)

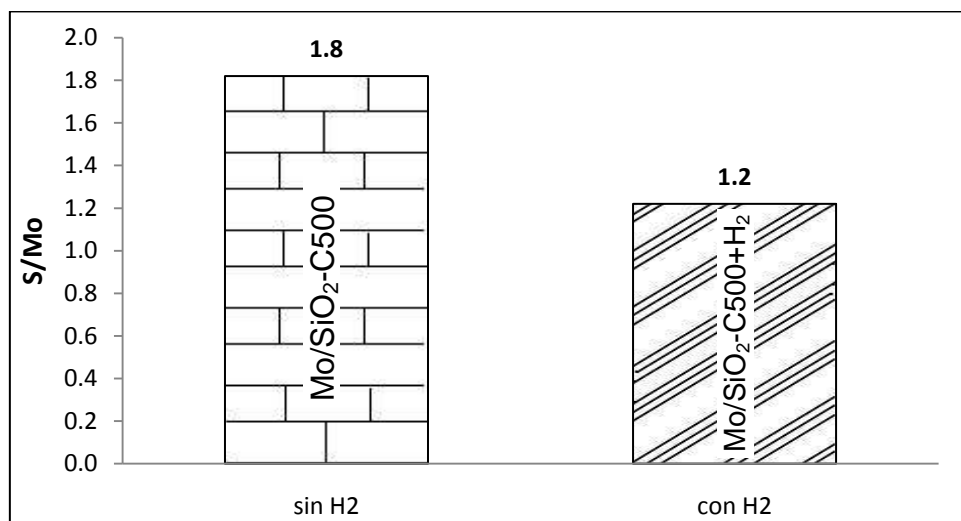
- Relación S/Mo promedio igual a 1.0.
- La distribución de S y Mo es homogénea.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

La relación promedio S/Mo de muestras después de HDS en catalizadores calcinados a 400 y 600 °C es 1.7 y 1.1 respectivamente. Si comparamos la relación S/Mo promedio después y antes de HDS, observamos que ésta no cambia significativamente durante la reacción.

Se analiza en SEM-EDS una muestra del catalizador Mo/SiO₂-C500+H₂ (tratamiento con hidrógeno) después de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. Para la preparación de esta muestra se sulfura el catalizador Mo/SiO₂-C500 en H₂S (15% v/v)/H₂ durante 4 h a la T_{sulf} (400 °C), posteriormente se hace pasar un flujo de H₂ a 320 °C por 2 h. El resultado se presenta en la gráfica 4.2:



Gráfica 4.2. Relación S/Mo promedio de catalizadores calcinados a 500 °C con tratamiento de H₂ (después de reacción) y sin tratamiento (recién sulfurado).

Mo/SiO₂-C500 (sin tratamiento con H₂)

- La relación S/Mo promedio es igual a 1.8.
- la composición de S y Mo de este catalizador es homogénea

Mo/SiO₂-C500+H₂ (tratamiento con H₂)

- La relación S/Mo promedio es igual a 1.2.
- La composición de este catalizador es muy heterogénea, se encuentran zonas en donde se detecta más Mo y menos S y viceversa. La relación S/Mo varía



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

desde 0.9 hasta 5.0, pero la frecuencia de valores S/Mo cercanos a 1.2 es mayor.

Los resultados de SEM-EDS nos indican que el nivel de sulfuración está relacionado con la temperatura de calcinación. En todos los catalizadores estudiados la relación S/Mo promedio es inferior a la estequiométrica de 2. La tendencia de la relación S/Mo para catalizadores calcinados a distintas temperaturas (Gráfica 4.1) se refleja en los resultados obtenidos en la actividad catalítica descritos en la sección anterior, teniendo en ambos casos un máximo en $T_c=500$ °C. También observamos que el catalizador calcinado a 600 °C no se sulfura adecuadamente (S/Mo=1) y que este bajo nivel de sulfuración está relacionado a una baja actividad catalítica.

La comparación de los resultados de Difracción de Rayos X y de SEM-EDS señala que la fase MoO_3 ortorrómbico si es capaz de formar a la fase activa sulfuro de Mo mientras que la fase MoO_3 hexagonal formada a alta temperatura de calcinación no.

En la gráfica 4.2 se observa que el tratamiento con hidrógeno disminuye la relación de S/Mo en un 30%. El tratamiento con hidrógeno se hizo para ayudar a la formación de los sitios activos, pero es evidente que se llegó a una desulfuración excesiva de la fase activa y por tanto a una pérdida de actividad catalítica.

En resumen, los resultados de microanálisis de microscopía electrónica de barrido indican que el nivel de sulfuración (S/Mo) que alcanzan los catalizadores está relacionado con la temperatura de calcinación y por consiguiente con la fase MoO_3 presente en la superficie catalítica. Se encontró que el MoO_3 ortorrómbico es el precursor de una fase MoS_2 bien sulfurada y más activa catalíticamente. La relación promedio S/Mo es máxima a $T_c=500$ °C, coincidiendo con el máximo de actividad catalítica. Sin embargo, la relación promedio S/Mo disminuye drásticamente cuando el catalizador es sometido a un tratamiento de hidrógeno durante la etapa de sulfuración. Por otro lado se observó que el sulfuro de molibdeno está distribuido homogéneamente en catalizadores calcinados a diferentes temperaturas y que por el



contrario la distribución de S y Mo es heterogénea en catalizadores tratados con hidrógeno.

4.3 ESPECTROSCOPIA DRS-UV-VISIBLE-NIR.

La caracterización de catalizadores con UV [ultravioleta] (200 nm - 400 nm)-Visible (400 nm - 750 nm)-NIR [cercano infrarrojo] (750 nm -) permite estudiar las propiedades electrónicas y estructurales tanto de las especies depositadas como del soporte. Para tener más argumentos en la discusión de la formación de MoS₂ primeramente se hizo un estudio de DRS-UV-Visible-NIR con muestras oxidadas.

Para realizar el experimento el polvo de catalizador se compacta en el portamuestras con ventana de cuarzo y se analiza con un aditamento de reflectancia difusa en un espectrofotómetro Varian Cary 500. Se emplea politetrafluoroetileno como referencia (blanco). Se analiza el espectro en un rango de longitud de onda entre 2600-200 nm. La absorbancia obtenida en los espectros es transformada por la función de Kubelka-Munk.

En el rango de longitud de onda estudiado se pueden encontrar señales provenientes de:

- Partículas con características de MoO₃ másico.
- Especies poliméricas de diferentes tamaños en donde el Mo ocupe posiciones tetraédricas.
- Especies poliméricas de diferentes tamaños en donde el Mo ocupe posiciones octaédricas.
- Especies monoméricas de geometrías octaédrica ó tetraédrica.



CATALIZADORES OXIDADOS

4.3.1 Catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a distintas temperaturas.

En la figura 4.3 se muestran los espectros de catalizadores calcinados a diferente temperatura. A la izquierda de la figura se grafica la función de Kubelka-Munk y en el lado derecho se grafica el logaritmo de la función de Kubelka-Munk, ya que esta gráfica permite distinguir las transiciones que no son claramente visibles en el espectro electrónico [28].

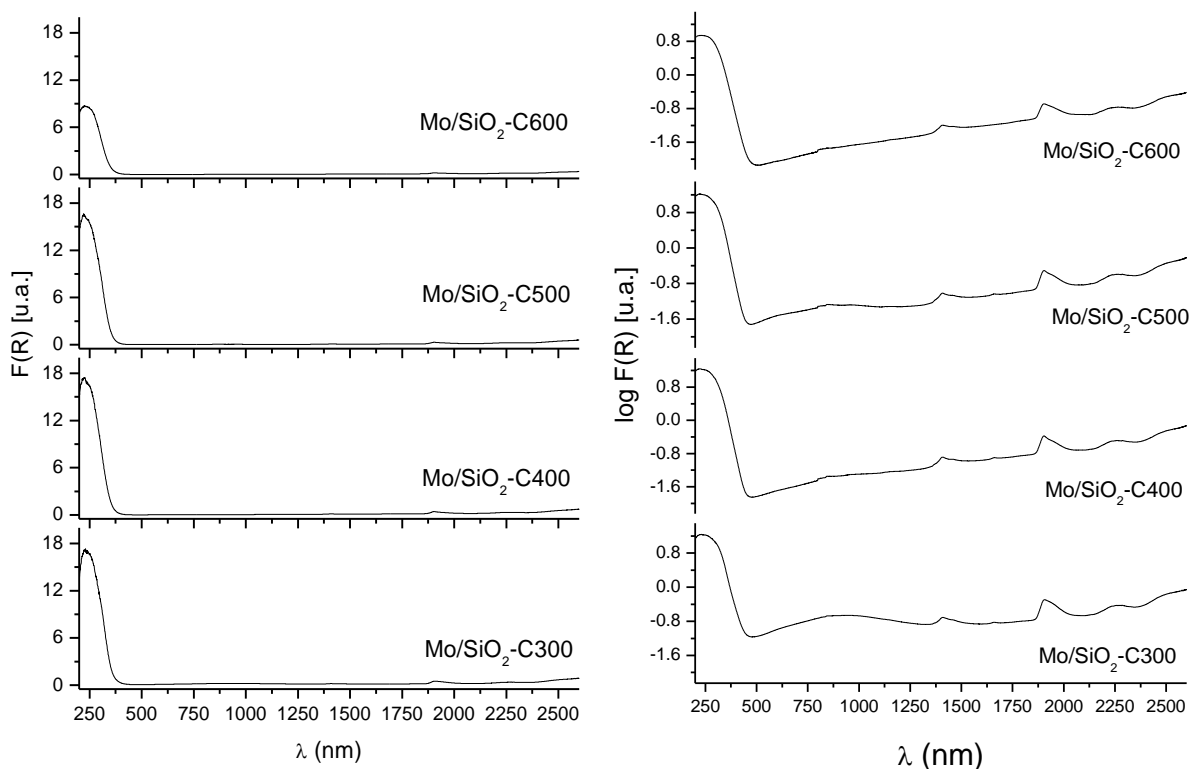


Figura 4.3. Espectros UV-Visible-NIR de catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a diferentes temperaturas Mo/SiO₂-C300 (T_c=300 °C), Mo/SiO₂-C400 (T_c=400°C), Mo/SiO₂-C500 (T_c=500 °C) y Mo/SiO₂-C600 (T_c=600 °C). Izquierda: función de Kubelka-Munk. Derecha: logaritmo de la función de Kubelka-Munk.

Para poder comparar los espectros de los catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a distintas temperaturas, se obtuvieron los espectros de especies patrón tales como Heptamolibdato de Amonio tetrahidratado [HMA](Aldrich, 99.98 %), Trióxido de Molibdeno [MoO₃](Aldrich, 99.5 %) máxicos y mezclados con sílice, y también de Sílice amorfa [SiO₂](Sipernat 320 ®). En la figura 4.5 se muestran los espectros de



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

HMA másico y mezclado con sílice y de la sílice pura. A la izquierda de la figura se grafica la función de Kubelka-Munk y en el lado derecho se grafica el logaritmo de la función de Kubelka-Munk.

Como se observa en la figura 4.4 hay una banda de transferencia de carga en el HMA másico y mezclado con sílice que inicia entre 370-400 nm. El borde de absorción crece rápidamente, como es característico en compuestos que tienen una estructura cristalina bien definida.

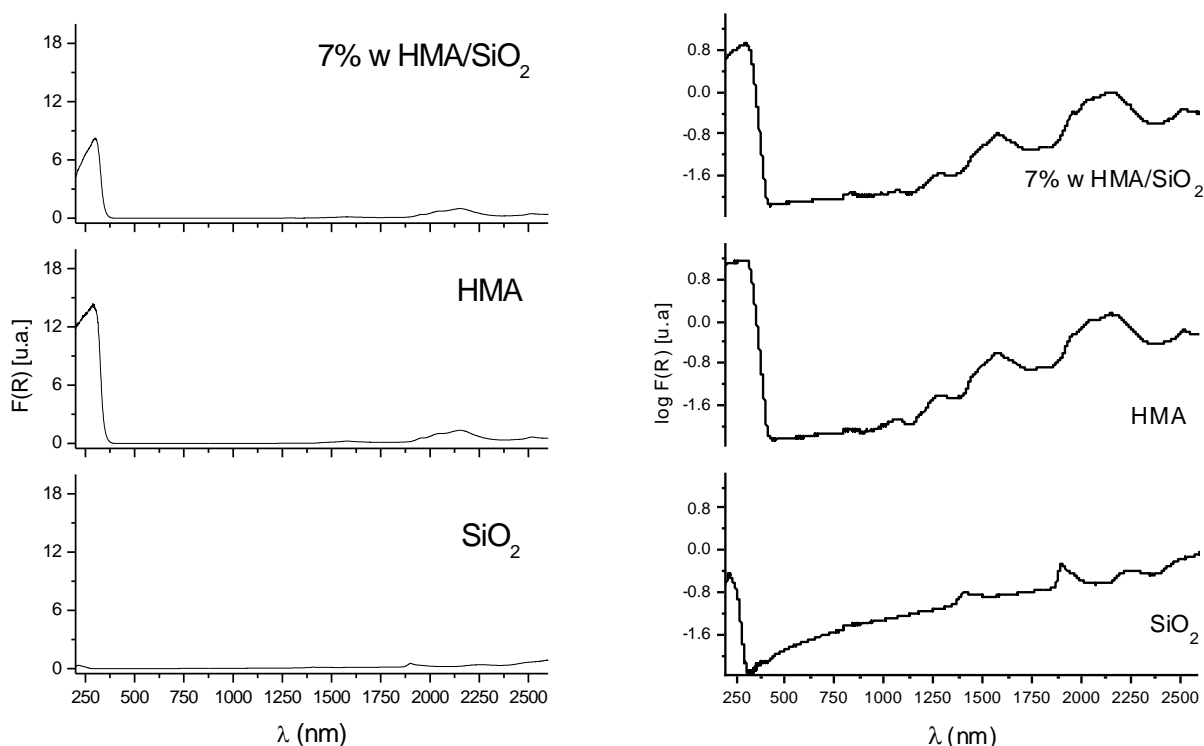


Figura 4.4. Espectros UV-Visible-NIR de muestras patrón: Sílice amorfa, Heptamolibdato de Amonio [HMA] másico, mezcla al 7 % w/w HMA y 93 % w/w sílice. Izquierda: Función de Kubelka-Munk. Derecha: logaritmo base 10 de la función de Kubelka-Munk.

Comparando los espectros de los catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a diferentes temperaturas (Fig. 4.3) y el de la sílice (Fig. 4.4) podemos ver que en el espectro de la sílice hay máximos en la absorbancia en 1395, 1895 y 2233 nm. Estos picos se mantienen en los catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a 300, 400, 500 y 600 °C. Estos picos están asociados a los OH's del soporte. Las otras transiciones de la



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

SiO_2 no son tan intensas (ver fig. 4.5), y esto puede indicar que el soporte presenta propiedades aislantes.

Por otro lado las diversas bandas que van de 1180-1370, 1400-1730, y 1880-2350 nm están asociados a los grupos amonios del HMA (ver Figura 4.4). Estas señales no se observan en los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas (Fig. 4.3). Además la forma que presenta el inicio del borde de transferencia de carga en los catalizadores (≈ 400 nm) es diferente al borde del HMA (comparar Figuras 4.3 y 4.4). Estas dos características indican la desaparición de HMA durante la calcinación. Entonces es posible que las transiciones que vemos en los catalizadores provengan de transiciones del oxido de molibdeno.

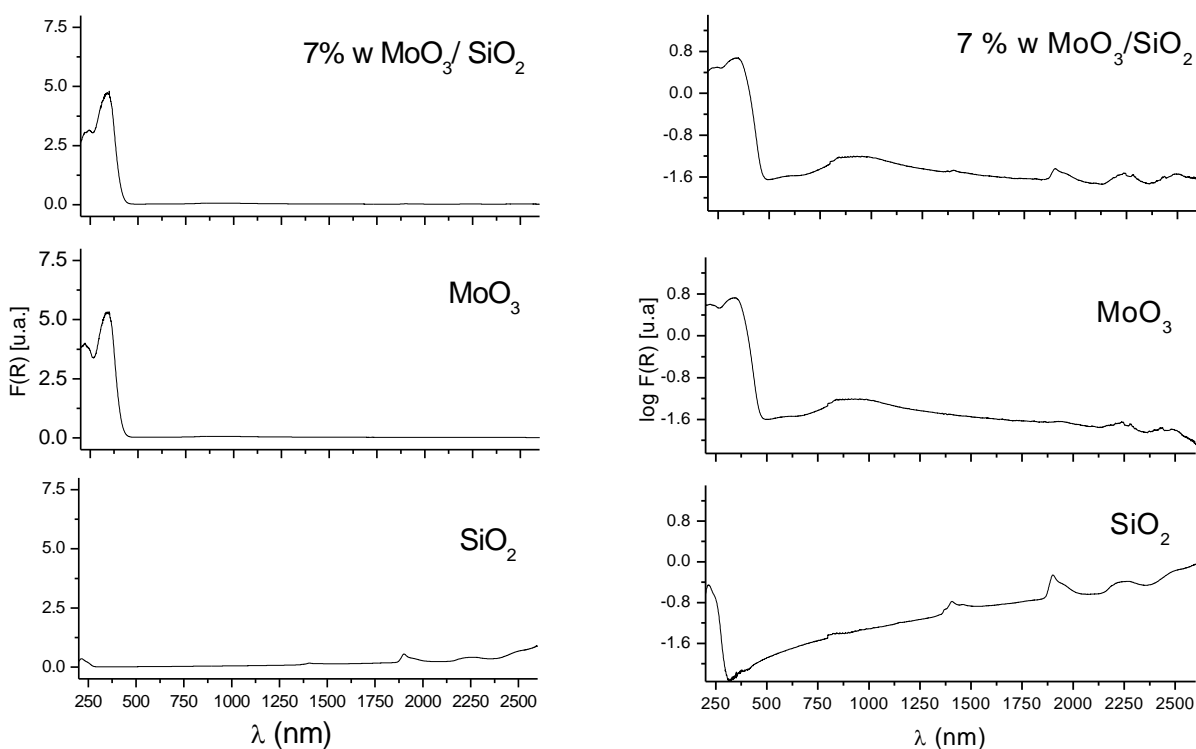


Figura 4.5. Espectros UV-Visible-NIR de muestras patrón: Sílice amorfa, Trióxido de Molibdeno [MoO_3] másico, mezcla al 7 % w/w MoO_3 y 93 % w/w sílice. Izquierda: Función de Kubelka-Munk. Derecha: logaritmo base 10 de la función de Kubelka-Munk.

Para poder comparar los espectros de los catalizadores Mo/SiO_2 se analizaron muestras patrón de MoO_3 másico y mezclado con sílice. Analizando la figura 4.3 y la



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

figura 4.5 podemos observar que el borde de transferencia de carga entre oxígeno y molibdeno ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$) inicia entre 380-400 nm para los cuatro catalizadores analizados y tiene la misma forma que las muestras patrón de MoO_3 másico y mezclado con sílice. Además la banda que va de 600 nm (visible) a 1250 nm (cercano infrarrojo) que está presente en el MoO_3 patrón se mantiene en los catalizadores, no obstante la absorbancia en esta banda va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura de calcinación. Esta transición ancha de mucha menor intensidad probablemente venga del fotocromismo de MoO_3 másico. El fotocromismo es propio de los materiales amorfos, por lo que esta banda nos informa acerca del grado de cristalinidad de los materiales. A medida que aumenta la temperatura de calcinación disminuye la banda proveniente del fotocromismo en los espectros de los catalizadores, indicando un aumento la cristalinidad, en concordancia con los resultados de rayos X. Cuando el catalizador es expuesto a la luz, la absorbancia de la banda perteneciente al fotocromismo aumenta considerablemente [41, 42]

En la Figura 4.6 se presenta solamente la región UV, en donde se lleva a cabo la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$.

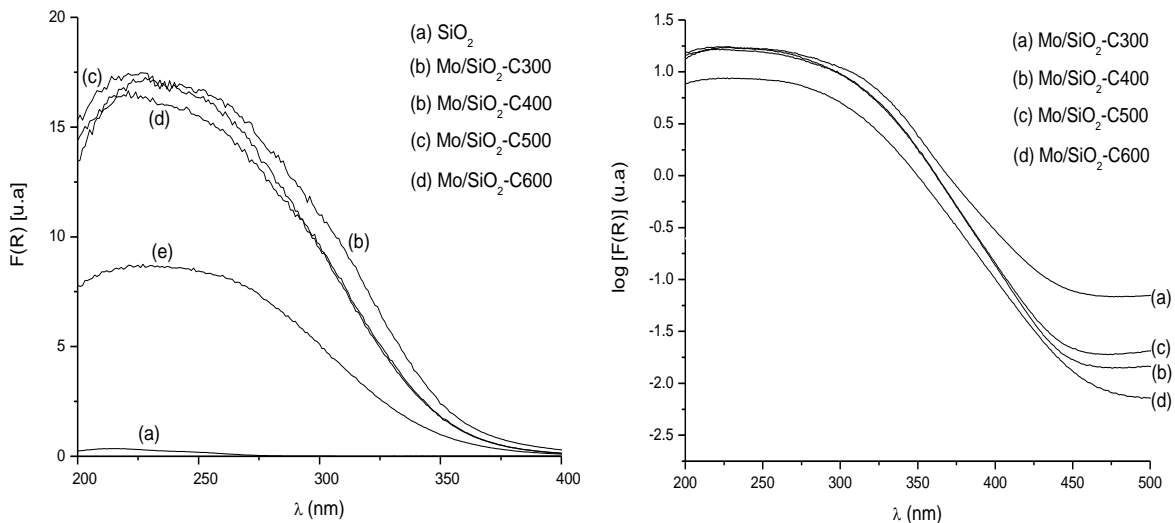


Figura 4.6. Espectros UV-Visible de catalizadores Mo/SiO_2 calcinados a diferentes temperaturas (a) SiO_2 , (b) Mo/SiO_2 -C300 ($T_c=300$ °C), (c) Mo/SiO_2 -C400 ($T_c=400$ °C), (d) Mo/SiO_2 -C500 ($T_c=500$ °C) y (e) Mo/SiO_2 -C600 ($T_c=600$ °C). Izquierda: función de Kubelka-Munk, Derecha: logaritmo de la función de Kubelka-Munk



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

Para cada catalizador se gráfico el $[F(R)\cdot h\nu]^2$ vs energía para obtener la energía del borde de absorción [29] (Fig. 4.7). Esto se realiza trazando una línea recta que toque la mayor cantidad de puntos. El valor de la E_g se determina en el punto en el que cruza la línea recta y el eje de energías en $[F(R)\cdot h\nu]^2 = 0$:

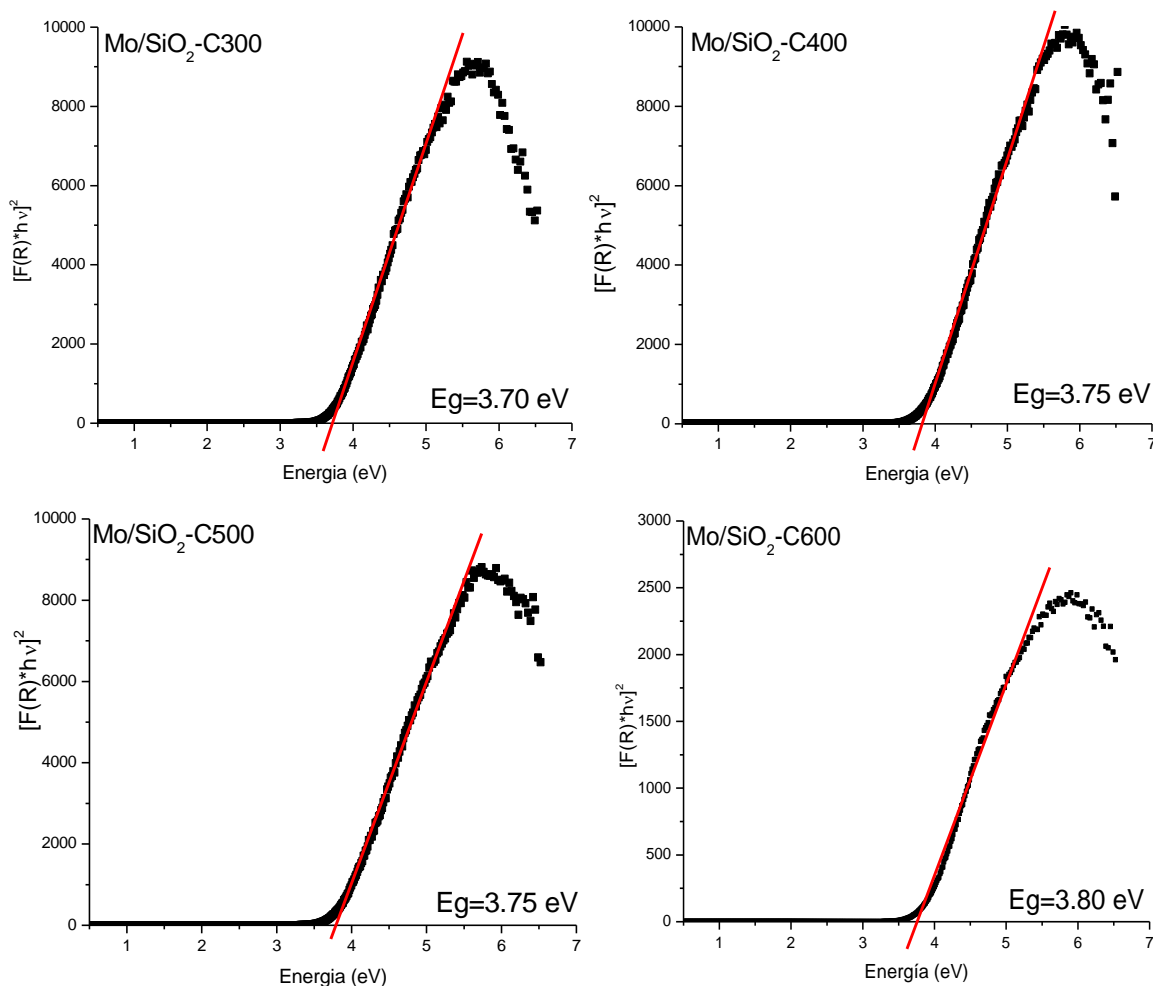


Figura 4.7. Borde de absorción de catalizadores calcinados a diferentes temperaturas. Mo/SiO₂-C300 ($T_c=300$ °C), Mo/SiO₂-C400 ($T_c=400$ °C), Mo/SiO₂-C500 ($T_c=500$ °C) y Mo/SiO₂-C600 ($T_c=600$ °C).

Analizando las figuras 4.6 y 4.7 se puede decir que la transferencia de carga de los catalizadores Mo/SiO₂-C300, Mo/SiO₂-C400 y Mo/SiO₂-C500 proviene de una sola transición de Mo en geometría octaédrica, porque:



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

- La banda ubicada entre 200-380 nm no tiene hombros que indiquen la presencia de molibdeno tetraédrico (Fig. 4.6).
- Al obtener el logaritmo de $F(R)$ no se generan picos entre 200-380 nm (Fig. 4.6)
- El borde de transición se ajusta bastante bien a una sola línea recta (Fig. 4.7)

La absorbancia en la banda de transferencia de carga ubicada entre 200-380 nm es casi la misma para los catalizadores calcinados a 300, 400, 500 °C, y es menor en el catalizador calcinado a 600 °C. (Fig. 4.6). Esto se puede deber a la diferencia entre las propiedades de la fase ortorrómbica ($T_c=300,400$ y 500 °C) y la fase hexagonal ($T_c=600$ °C).

La energía de borde (E_g) ayuda a comparar cualitativamente el tamaño las partículas en los catalizadores. Entre mayor es la E_g mayor es la dispersión debido a que las partículas son más pequeñas, por el contrario entre menor es la E_g mayor es el aglomeramiento [29]. En la tabla 4.3 se reportan los valores de energía a la que se lleva a cabo la transición.

Tabla 4.3. Energía de borde (E_g) de catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a diferentes temperaturas.

Catalizador	E_g (eV)
Mo/SiO ₂ -C300 ($T_c=300^\circ\text{C}$)	3.70
Mo/SiO ₂ -C400 ($T_c=400^\circ\text{C}$)	3.75
Mo/SiO ₂ -C500 ($T_c=500^\circ\text{C}$)	3.75
Mo/SiO ₂ -C600 ($T_c=600^\circ\text{C}$)	3.80

Los valores de E_g nos indican que en los catalizadores no hay variaciones apreciables en el tamaño de partícula. Por lo tanto no se puede comparar cualitativamente la dispersión entre los catalizadores.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

Se sabe que la absorción que se da por debajo del borde de absorción está asociada a los defectos estructurales en los materiales. Se mide la absorbancia de los catalizadores en la longitud de onda igual a 1750 nm. Los resultados se reportan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Absorbancia a la longitud de onda de 1750 nm de catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a diferentes temperaturas

Catalizador	Absorbancia [u.a.]
Mo/SiO ₂ -C300 (T _c =300°C)	0.152
Mo/SiO ₂ -C400 (T _c =400°C)	0.131
Mo/SiO ₂ -C500 (T _c =500°C)	0.097
Mo/SiO ₂ -C600 (T _c =600°C)	0.076

De la tabla 4.4 se encuentra que la absorbancia disminuye al aumentar la temperatura de calcinación, lo cual permite indicar que este intervalo de temperatura a medida que aumenta la temperatura de calcinación disminuye el número de defectos en el material por lo tanto aumenta la cristalinidad en las partículas. Este resultado concuerda con los resultados de Rayos X.

En resumen, esta técnica de caracterización nos permitió ver en los catalizadores Mo/SiO₂:

- El HMA se descompone completamente cuando se lleva a cabo la etapa de calcinación
- Las bandas provenientes de los OH's presentes en el soporte se mantienen en los catalizadores calcinados.
- El molibdeno que está depositado en los catalizadores Mo/SiO₂-C300, Mo/SiO₂-C400 y Mo/SiO₂-C500 tienen coordinación octaédrica ya que no hay evidencia de otras geometrías.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

- Los valores de la energía de borde (E_g) indican que la dispersión de molibdeno sobre el soporte es la misma para los cuatro catalizadores estudiados. Por lo tanto esta técnica no permitió distinguir las diferencias en tamaño de partícula.
- La absorbancia de la banda entre 600-1250 nm, perteneciente al fotocromismo (propiedad de materiales amorfos), disminuye al aumentar la temperatura de calcinación. También la absorción que se da por debajo del borde de absorción (asociada a defectos estructurales) disminuye al aumentar la temperatura de calcinación. Estas dos características indican que al aumentar la temperatura de calcinación aumenta la cristalinidad de las partículas.

4.3.2. Catalizadores Mo/SiO₂ secados por diferente técnica.

Se gráfico $[F(R) \cdot h\nu]^2$ vs energía para obtener la energía del borde de absorción (4.8).

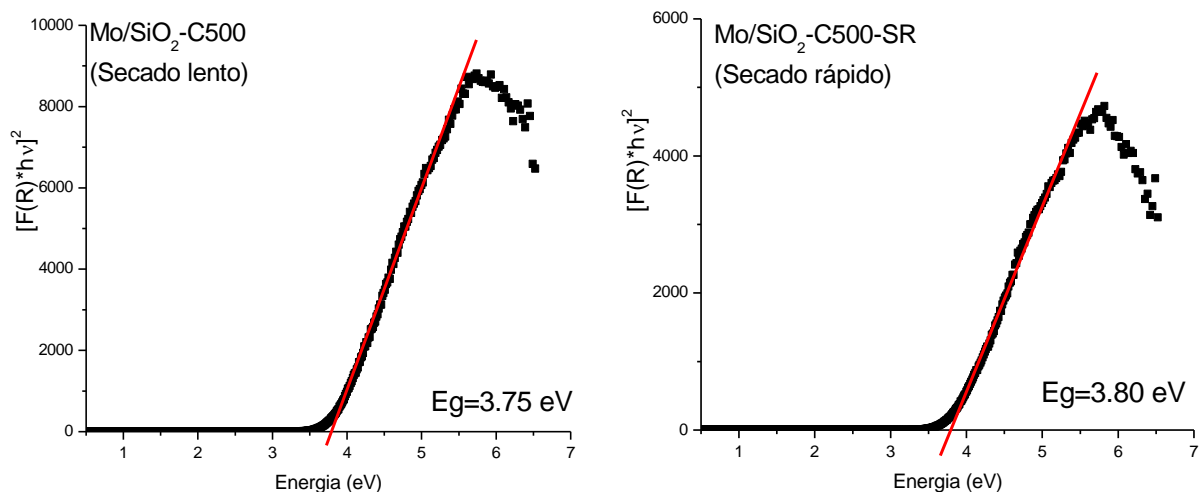


Figura 4.8. Borde de absorción de catalizadores calcinados a 500 °C y secados por técnicas diferentes. Mo/SiO₂-C500 (Secado lento), Mo/SiO₂-C500-SR (Secado rápido).

Analizando la figura 4.8 se puede decir que la estructura octaédrica se encuentra en los dos catalizadores, debido a que el borde de transición se ajusta bien a una sola línea recta. Por otro lado los valores de E_g de ambos catalizadores



son parecidos, por lo que puede indicar que la dispersión es la misma en los dos catalizadores.

Los catalizadores Mo/SiO₂-C500 y Mo/SiO₂-C500-SR tienen una absorbancia por debajo del borde de absorción ($\lambda=1750$ nm) de 0.097 y 0.110 u.a. respectivamente. Estos valores indican que durante el secado rápido hay mayor número de defectos en el material que durante el secado lento. Por lo tanto la cristalinidad de las partículas incrementa cuando el catalizador se somete al secado lento, este resultado concuerda con la información obtenida en rayos X.

4.3.3 Catalizadores promovidos con cobalto (con y sin EDTA).

En la figura 4.9 se presentan los espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores Mo/SiO₂-C500 ($T_c=500$ °C y secado lento), CoMo/SiO₂ ($T_c=500$ °C y secado lento), CoMo/SiO₂-SR ($T_c=500$ °C y secado rápido) y CoMoE/SiO₂ (con EDTA).

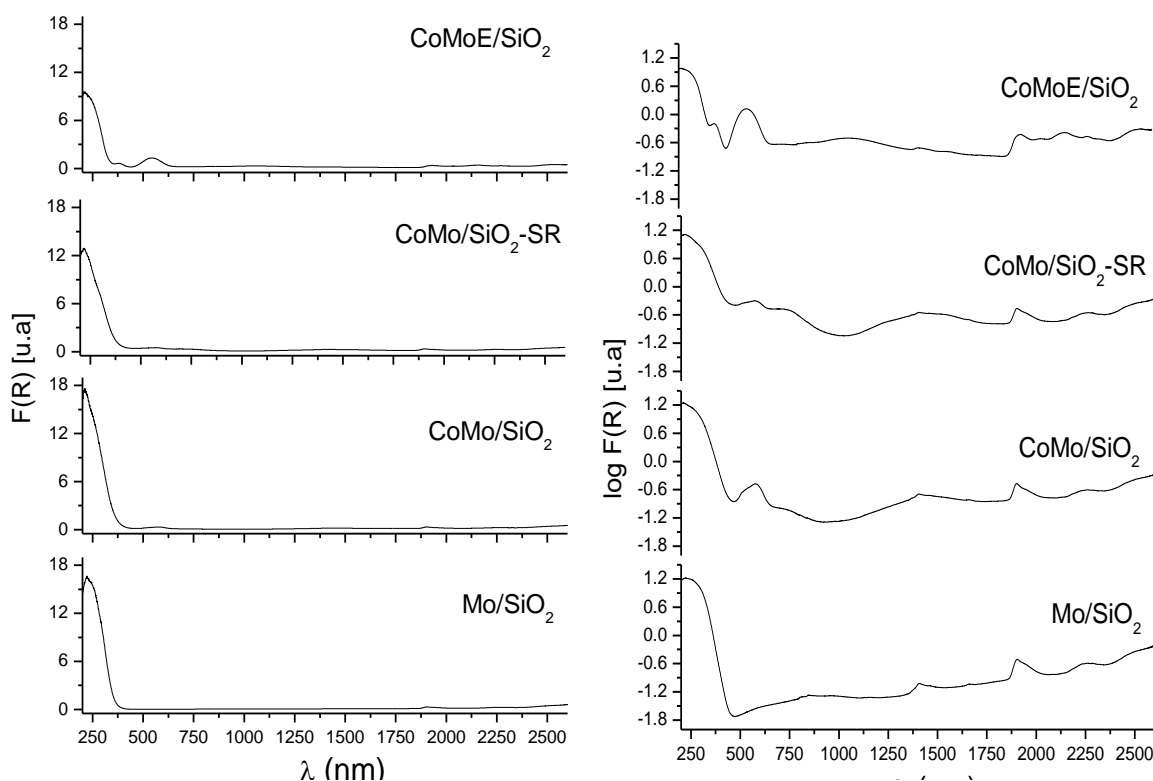


Figura 4.9. Espectros UV-Visible-NIR de catalizadores Mo/SiO₂ (Mo/SiO₂-C500), CoMo/SiO₂, CoMo/SiO₂-SR (secado rápido) y CoMoE/SiO₂ (con EDTA). Izquierda: función de Kubelka-Munk, Derecha: logaritmo de la función de Kubelka-Munk.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

Todos los espectros de los catalizadores calcinados están dominados por la señal proveniente de la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ en la región 200-430 nm. Además, en el espectro del catalizador CoMo/SiO₂ hay otras señales de mucho menor intensidad que se pueden ver con facilidad en la gráfica del log de F(R) vs λ . Se observa una señal asimétrica entre 490-630 nm, con máximo en 577 nm y hombro 513 nm. También se localiza una banda ancha entre 956-1829 nm con máximos en 1368 y 1460 nm; en ella se montan los picos característicos de SiO₂. Todas estas señales provienen de Co octaédrico [30,31]. Es posible que la banda asimétrica indique la formación de molibdato de cobalto [CoMoO₄] [32,33]. La aparición de esta especie indica la formación de un compuesto cristalino y por tanto una pérdida de dispersión de Co octaédrico, que es el promotor en estos catalizadores. En el espectro no se observan señales de formación de cobalto tetraédrico, indicando que no se han formado otras especies inactivas de cobalto en el catalizador.

Por otro lado, se observa en el espectro del catalizador CoMo/SiO₂ una banda mucho menos intensa entre 660-820 nm con máximo en 736 nm y un levantamiento de la absorbancia en 467 nm. Las características anteriores provienen de Co³⁺ octaédrico y pueden indicar la formación incipiente de óxido de cobalto [Co₂O₃], que tiene una señal muy intensa en esas longitudes. La formación de óxido de cobalto nos indica una mala dispersión de cobalto en el catalizador [34, 35, 36].

Por su parte, en el espectro del catalizador CoMo/SiO₂-SR (Secado rápido), se observan las mismas señales de cobalto octaédrico encontradas en el catalizador CoMo/SiO₂ y ninguna de las bandas de cobalto tetraédrico. No obstante, aumentaron mucho las señales propias de óxido de cobalto (736 nm y el levantamiento de 470 nm). Esto puede indicar que hay mayor formación de Co₂O₃, y en consecuencia se empeora la dispersión de Co y se disminuye la promoción. La formación de especies inactivas que disminuyen el efecto promotor, se ve reflejada en los índices de promoción: $k_{CoMo-SR}/k_{Mo-C500-SR}=0.8$ (secado rápido) y $k_{CoMo}/k_{Mo-C500}=1.11$ (secado lento). Como se aprecia en el índice de promoción del secado rápido, el incremento



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

en la formación de especies inactivas ha ocasionado un decremento en la actividad catalítica.

En el espectro de CoMoE/SiO₂ (**catalizador no calcinado**) observamos una banda intensa alrededor de 444-647 nm y con un máximo en 522 nm, que nos indica la formación de Co octaédrico en interacción con EDTA. La presencia de esta interacción es favorable, ya que es la fase que evita durante la etapa de activación, la sulfuración a bajas temperaturas del Cobalto. El resto de los picos presentes en el espectro provienen de otras especies presentes en el catalizador.

Para los catalizadores promovidos en su forma oxidada se gráfico el $[F(R)\cdot h\nu]^2$ vs energía para obtener la energía del borde de absorción.

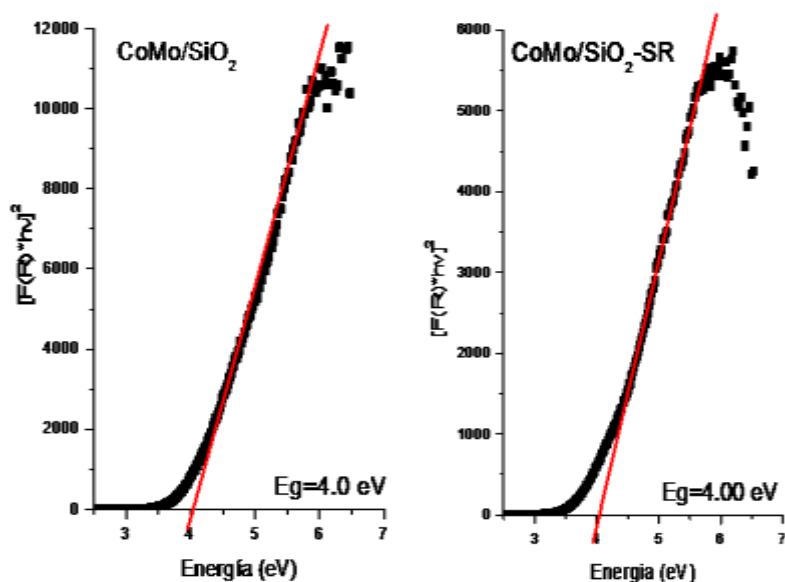


Figura 4.10. Borde de absorción de catalizadores promovidos con cobalto. Izquierda: CoMo/SiO₂., Derecha: CoMo/SiO₂-SR (Secado rápido).

En la fig. 4.10 se observa que los dos catalizadores poseen el mismo valor de energía de borde ($E_g=4.0$ eV), lo cual puede indicar que la dispersión de Mo es la misma en los dos catalizadores promovidos con cobalto. Si comparamos los valores anteriores con el obtenido para Mo/SiO₂-C500 ($E_g=3.75$ eV), se encuentra que la E_g



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

de los catalizadores promovidos con cobalto es mayor que la E_g del catalizador no promovido. Esto puede deberse a la disminución de los agregados de Mo por la adición de Co. También puede indicar que el cobalto modifica las propiedades electrónicas del Mo en una fase mixta Co-Mo, precursora de la fase Co-Mo-S.

Se midió la absorbancia de los catalizadores promovidos con cobalto en la longitud de onda $\lambda=1750$ nm, para comparar los defectos estructurales de los catalizadores. Los valores se reportan en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Absorbancia a la longitud de onda de 1750 nm de catalizadores Mo/SiO₂ promovidos con cobalto.

Catalizador	Absorbancia [u.a.]
CoMo/SiO ₂ (secado lento)	0.230
CoMo/SiO ₂ -SR (secado rápido)	0.245

Los valores de la tabla 4.5 indican que el catalizador CoMo/SiO₂-SR tiene mayor absorbancia, por consecuencia posee mayor número de defectos estructurales que en el secado lento. Por lo tanto posee menor cristalinidad.

En resumen, la caracterización con espectroscopia electrónica de los catalizadores promovidos con cobalto:

- Nos señala la formación de Co octaédrico, que es la especie promotora de este tipo de catalizadores. No obstante, hay indicios de mala dispersión de Co sobre el soporte, a través de la formación de especies consideradas inactivas como CoMoO₄ y Co₂O₃.
- Se observó en el catalizador CoMo/SiO₂-SR una mayor formación de especies inactivas que en el catalizador CoMo/SiO₂. Ya que las especies inactivas no promueven esto se ve reflejado en los índices de promoción; $K_{CoMo-SR}/K_{Mo-C500-SR}=0.8$ (secado rápido) y $K_{CoMo}/K_{Mo-C500}=1.11$ (secado lento).



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

- El borde de absorción de energía de catalizadores promovidos ($E_g=4.0$ eV) es mayor que el de catalizadores no promovidos ($E_g=3.75$ eV). Este resultado puede indicar que la presencia de cobalto disminuye el tamaño de agregados de Mo, y también que el Co modifica las propiedades electrónicas del Mo en una fase mixta Co-Mo, precursora de la fase Co-Mo-S.
- Finalmente, se pudo observar en el catalizador CoMoE/SiO_2 , la formación de Co octaédrico interactuando con EDTA, que es la fase precursora que evita la sulfuración temprana del Co.

4.3.4 Catalizadores promovidos con níquel (con y sin EDTA).

En la figura 4.11 se presentan los espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores $\text{Mo/SiO}_2\text{-C500}$ ($T_c=500$ °C y secado lento), NiMo/SiO_2 ($T_c=500$ °C) y NiMoE/SiO_2 (con EDTA).

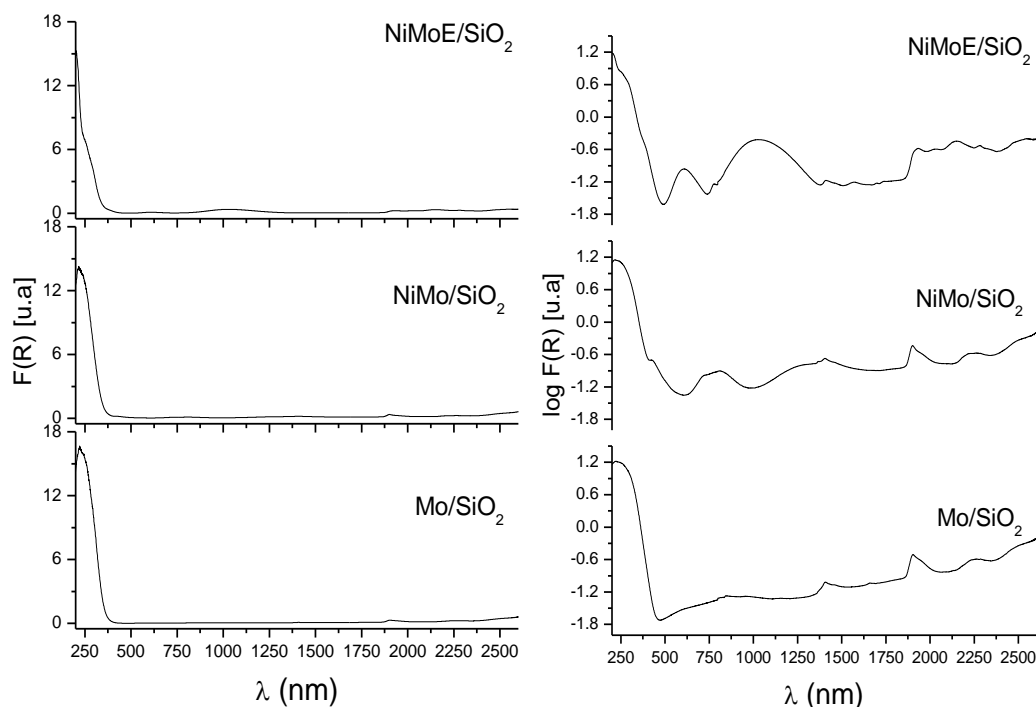


Figura 4.9. Espectros UV-Visible-NIR de catalizadores Mo/SiO_2 ($\text{Mo/SiO}_2\text{-C500}$), NiMo/SiO_2 , y NiMoE/SiO_2 (con EDTA). Izquierda: función de Kubelka-Munk, Derecha: logaritmo de la función de Kubelka-Munk.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

Todos los espectros de los catalizadores calcinados están dominados por la señal proveniente de la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ en la región 200-460 nm. Las bandas de los catalizadores se pueden apreciar con más claridad en las gráficas de \log de $F(R)$ vs λ . En el espectro del catalizador $NiMo/SiO_2$ se observa una señal asimétrica entre 630-966 nm con un máximo en 809 nm y un hombro en 720 nm. También se localiza una banda ancha entre 1033-1652 nm con máximos en 1368 y 1460 nm; en ella se montan los picos característicos de SiO_2 . Todas estas señales provienen de Ni octaédrico. Es posible que la banda asimétrica indique la formación de molibdato de níquel $[NiMoO_4]$ [37,38]. Como se vio en la sección anterior, la formación de este compuesto cristalino, ocasiona una pérdida en la dispersión de Níquel. En este espectro no se encuentran señales provenientes de níquel tetraédrico, o de otras especies inactivas de níquel.

Por su parte, en el espectro del catalizador $NiMoE/SiO_2$ (**catalizador no calcinado**) observamos la formación de bandas entre 478 y 1355 nm que nos indica la formación de Ni octaédrico en interacción con EDTA. Esta interacción nos indica la formación de la fase que evita la sulfuración del Ni a bajas temperaturas de activación. El resto de los picos provienen de otras especies presentes en el catalizador.

Se gráfico el $[F(R) \cdot hv]^2$ vs energía para obtener la energía del borde de absorción del catalizador $NiMo/SiO_2$

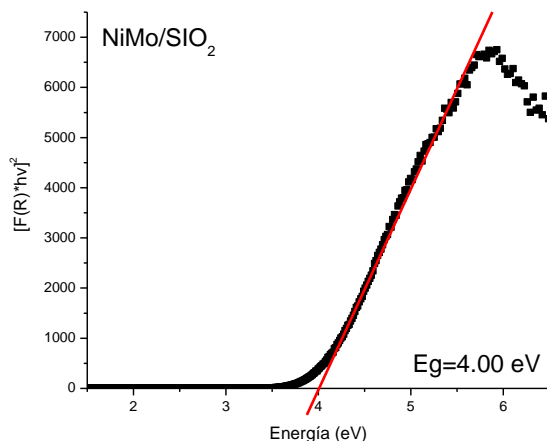


Figura 4.12. Borde de absorción del catalizador $NiMo/SiO_2$



Se observa que el valor del borde de absorción del catalizador promovido con Níquel es igual 4.00 eV. Este desplazamiento a mayores energías respecto al catalizador Mo/SiO₂-C500 (E_g=3.75 eV) se puede deber a la disminución de los agregados de Mo por la adición de Ni; y también a que el níquel modifica las propiedades electrónicas del Mo en una fase mixta Ni-Mo, precursora de la fase Ni-Mo-S.

En resumen, los resultados obtenidos de la caracterización electrónica de catalizadores promovidos con Níquel son análogos a los encontrados con cobalto. Se encontró la formación de Ni octaédrico, que es la especie promotora. No obstante, hay indicios de una mala dispersión de Ni sobre el catalizador proveniente de la formación de la especie considerada inactivas NiMoO₄. Por otro lado, el valor del borde de absorción es mayor en el catalizador NiMo/SiO₂ que en el catalizador no promovido (E_g=3.75), lo que puede indicar que el níquel disminuye el tamaño de agregados de Mo; y que también modifica las estructuras electrónicas del Mo en una fase Ni-Mo. Finalmente, se encontró formación de Ni octaédrico en interacción con EDTA, esta interacción evitaría la sulfuración temprana de Ni.

CATALIZADORES SULFURADOS

4.3.5 UV-Visible-NIR de catalizadores sulfurados.

En la figura 4.13 se reportan los espectros de catalizadores sulfurados no promovidos y promovidos.

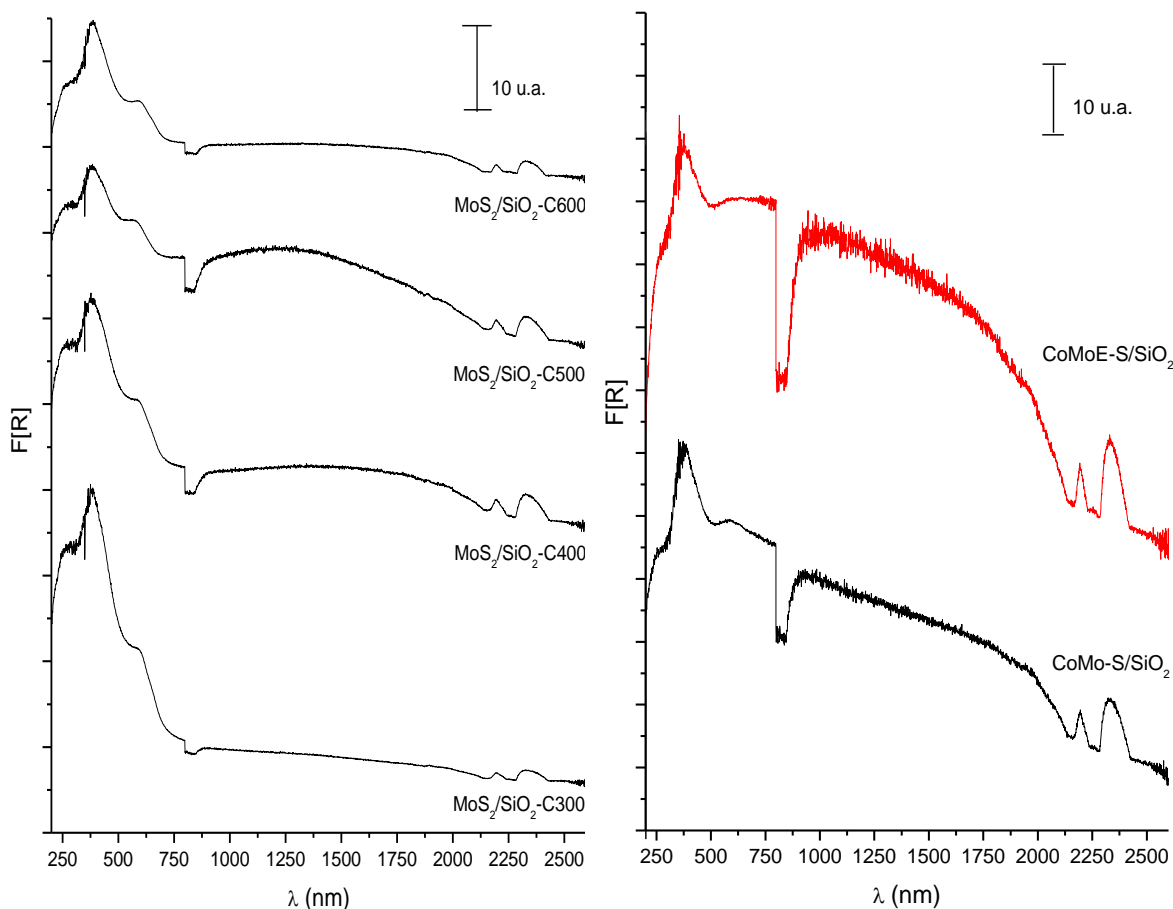


Figura 4.13. Espectros UV-Visible-NIR en $F(R)$ de catalizadores sulfurados a 400 °C por 4h con (15%) H_2S/H_2 : IZQUIERDA (catalizadores no promovidos): MoS_2/SiO_2 -C300 ($T_c=300$ °C), MoS_2/SiO_2 -C400 ($T_c=400$ °C), MoS_2/SiO_2 -C500 ($T_c=500$ °C), MoS_2/SiO_2 -C600 ($T_c=600$ °C). DERECHA (catalizadores promovido): CoMo-S/ SiO_2 CoMoE-S/ SiO_2 (con EDT) El cambio de la absorción en 800-880 nm se debe al cambio del detector.

En la banda ubicada entre 200 y 800 nm de los catalizadores MoS_2/SiO_2 no promovidos vemos una serie de transiciones, cuya intensidad disminuye conforme aumenta la temperatura de calcinación hasta $T_c=500$ °C. A pesar de tratarse de catalizadores sulfurados a 400 °C por 4h con (15%) H_2S/H_2 , esta disminución progresiva pudiera indicar que las transiciones en la banda provienen de una mezcla de contribuciones de Mo en ambiente de O y Mo en ambiente de S, como si las transiciones provenientes de Mo sulfurado estuvieran encimadas con la transición de Mo oxidado. La disminución de la intensidad global con el aumento de T_c , sugiere una disminución de especies oxidicas de Mo (que dan lugar a bandas de



RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

transferencias de carga intensas por ser completamente permitidas) hasta tener un espectro de menor intensidad, proveniente del sulfuro de molibdeno, cuyas transiciones son menos intensas, por ser transiciones prohibidas entre orbitales con carácter d [39]. Esta propuesta coincide con los resultados obtenidos en la microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS), que indica que a medida que crece la T_c , aumenta la relación S/Mo después de la sulfuración en el catalizador, teniendo como máximo $T_c=500$ °C.

En el espectro del catalizador $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2\text{-C600}$ ($T_c=600$ °C), la intensidad crece en relación al catalizador $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2\text{-C500}$, y al mismo tiempo la relación S/Mo obtenida con SEM-EDS pasa de 1.8 en el catalizador calcinado a 500 °C a S/Mo=1.0 en el catalizador calcinado a 600 °C.

Por otro lado, el espectro electrónico del MoS_2 presenta varias transiciones, dos de ellas directas. El primer umbral se da alrededor de 1.8 eV, y el segundo umbral en 2.5 eV [40]. Las transiciones indirectas son menos intensas y por lo tanto es más difícil identificarlas. En la tabla 4.6 se encuentran los valores de los umbrales de los catalizadores reportados en este estudio calculados por medio de la gráfica $[F(R)\cdot h\nu]^2$ vs energía.

Tabla 4.6 Valores del borde de energía en donde se localizan el primer y el segundo umbral.

Catalizador	E_{g_2} (eV)	E_{g_3} (eV)
Literatura *	1.80	2.50
$\text{MoS}_2/\text{SiO}_2\text{-C300}$	1.70	2.54
$\text{MoS}_2/\text{SiO}_2\text{-C400}$	1.62	2.51
$\text{MoS}_2/\text{SiO}_2\text{-C500}$	1.59	2.54
$\text{MoS}_2/\text{SiO}_2\text{-C600}$	1.61	2.47

*Ref 40.

Como se puede observar en la tabla 4.6 los umbrales de los catalizadores no promovidos se ubican cerca de los valores de los umbrales de MoS_2 reportados en la



literatura. Este resultado indica que en todos los catalizadores Mo/SiO₂ se forma MoS₂.

Por otro lado, la figura 4.13-derecha, muestra el espectro del catalizador CoMo-S/SiO₂, en el cual se observan que las propiedades electrónicas del sulfuro de molibdeno se modifican por la presencia del cobalto, ya que el segundo umbral (aproximadamente 500-700 nm) ha desaparecido parcialmente, y en el catalizador CoMoE-S/SiO₂ este segundo umbral ya no se logra apreciar. Las características anteriores indican que se logró formar en los catalizadores con cobalto la fase CoMoS, la adición de EDTA en la preparación incrementa la cantidad de esta fase

Finalmente en el espectro del catalizador CoMoS/SiO₂, se muestra que las propiedades electrónicas del sulfuro de molibdeno se modifican por la presencia del cobalto, ya que el segundo umbral (aproximadamente 500-700 nm) ha desaparecido del espectro (ver fig. 4.13)

En resumen, la caracterización con espectroscopia electrónica de catalizadores sulfurados nos permite ver, que a medida que aumenta la temperatura de calcinación, aumenta la sulfuración de especies de Mo oxidico hasta un máximo en T_c=500 °C. Por otro lado, los umbrales directos nos permitieron ver cualitativamente la formación de MoS₂ en todos los catalizadores no promovidos. Finalmente, la presencia de Co ha modificado las propiedades electrónicas en los catalizadores, desapareciendo los umbrales propios del MoS₂.

CONCLUSIONES GENERALES



CONCLUSIONES GENERALES

- El incremento de la temperatura de calcinación desde 300 °C hasta 500 °C por un lado conduce a un aumento en la cantidad de MoO₃ ortorrómbico y por otro lado a una mayor actividad en la HDS de 4,6-DMDBT. Este resultado indica que la fase precursora de la fase activa MoS₂ es el MoO₃ ortorrómbico.
- La presencia de picos de difracción de Rayos-X en catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a distintas temperaturas, señala que los cristales de MoO₃ presentan tamaños de partícula superiores a 5 nm. Esto indica una mala dispersión de fase activa, típica de catalizadores soportados en sílice.
- La adición de níquel o cobalto como promotor del catalizador Mo/SiO₂, puede mejorar la dispersión del Mo y modificar sus propiedades electrónicas por la formación de una fase mixta Co(Ni)Mo precursora de la fase Co(Ni)MoS. Esto se refleja en un aumento de actividad catalítica del 11 % con Co y 22 % con Ni.
- La presencia de Co²⁺ tetraédrico, Co³⁺ octaédrica y Ni²⁺ tetraédrico en catalizadores de Mo/SiO₂ promovidos, se debe a la formación de especies inactivas como CoMoO₄, Co₂O₃, NiMo₄ respectivamente. La formación de las especies anteriores indican una mala dispersión del promotor sobre el catalizador ocasionando un efecto limitado en la promoción.
- El proceso de secado es una etapa muy importante en la preparación de catalizadores de Mo depositados en sílice. Un secado controlado conduce a una mejora del 165 % en la actividad del HDS de 4,6-DMDBT. Esto puede deberse a que se tiene una mejor cristalinidad de MoO₃ con el secado lento, como lo indican los resultados de rayos X y DRS UV-Visible-NIR de óxidos.



- En el caso de los catalizadores promovidos se observa que en el secado lento se forma una menor proporción de especies inactivas. Con el secado rápido se tiene baja actividad debido a la mala dispersión del promotor y en consecuencia la formación de mayor cantidad de especies inactivas.
- La adición de EDTA mejora la actividad de los catalizadores de Mo promovidos soportados sobre sílice preparados con secado lento. Posiblemente por la formación de más cantidad de fase activa CoMoS, como se observa en los resultados de espectroscopia electrónica DRS UV-Visible-NIR.
- La espectroscopia electrónica DRS UV-Visible-NIR es una técnica de caracterización poderosa que de manera sencilla permitió estudiar diferencias significativas en los catalizadores sulfurados promovidos y no promovidos. Con el estudio espectroscópico fue posible determinar que los catalizadores calcinados a bajas temperaturas no se sulfuraban adecuadamente y en consecuencia presentaban baja actividad catalítica.

**REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HORVÁTH I., "Encyclopedia of Catalysis Vol. 3" Ed Wiley-Interscience, pag 667, Año 2003.
- [2] NOM-086-ECOL-1994. "Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que usan en fuentes fijas y móviles".
- [3] STARTEV. A. N. "The Mechanism of HDS Catalysis " Catalysis Review- Science and Engineering. Vol. 37 (3),353 (1995).
- [4] DUAYNE W. Isoda T., Mochida I., "Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds" Advances in Catalysis, Vol 42 (1998), pag 345.
- [5] TOPSOE H, Clausen B, Massoth F, Catalysis Science and Technology Vol. 11, Ed Springer. Año 1996.
- [6] WANG H., Prins R., "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃", Journal of Catalysis, Vol. 264 (2009) 31-43.
- [7] CABALLERO, Suarez L. M., "Introducción a la catálisis heterogénea" Univ. Nac. De Colombia. Año 2002.
- [8] RAMIREZ J., Sanchez F., "Support effects in the hydrotreatment of model molecules", Catalysis Today, Vol. 130 (2008) 267-271.
- [9] RAYNER-CANHAM G., "Química inorgánica descriptiva" 2da ed. Ed. Pearson Education, 276, Año 2000.
- [10] RICHARSON J. T., Principles of Catalyst Development, Ed Plenum publishing Corp, 1989.
- [11] THOMAZEAU C., Martin V., Afanasiev P., "Effect of support on the thermal decomposition of (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O in the inert gas atmosphere", Applied Catalysis A: General, Vol. 199 (2000) 61-72.
- [12] LAINE J., Brito J., Severino F., "Structure and activity of NiCo-Mo/SiO₂ hydrodesulfurization Catalysts", Journal of Catalysis, Vol.131, (1991) 385-393.
- [13] CATTANEO R., Weber T., Shido T., Prins R., "A Quick EXAFS Study of the sulfidation of NiMo/SiO₂ Hydrotreating Catalysts Prepared with Chealting Ligands", Journal of Catalysis, Vol. 191 (2000), 223-236.



- [14] HENSEN, E. J. M., Kooyman P. J., Y. van der Meer, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, and R. A. van Santen., “The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS₂ Particles”, *Journal of Catalysis*, Vol. 199 (2001), 224-235.
- [15] OKAMOTO Y., Kato Y., Usman, Sato K., Hiromitsu I., Kubota T. “Intrinsic catalytic activity of SiO₂-supported Co–Mo and Co–W sulfide catalysts for the hydrodesulfurization of thiophene” *Journal of Catalysis*, Vol. 233 (2005), 16–25.
- [16] OKAMOTO Y., Ochiai K., Kawano M., Kobayashi K., Kubota T., “Effects of support on the activity of Co–Mo sulfide model catalysts” *Applied Catalysis A: General*, Vol. 226, (2002) 115–127.
- [17] ROUKOSS C., Laurenti D., Devers E., Marchand K., Massin L., Vrinat M., “Hydrodesulfurization catalysts: Promoters, promoting methods and support effect on catalytic activities”, *C. R. Chimie*, Ed.12, (2009) 683-691.
- [18] VENEZIA A., La Parola V., Deganello G., Cauzzi D., Leonardi G., Predieri G., “Influence of the preparation method on the thiophene HDS activity of silica supported CoMo catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 229 ,(2002) 261-271.
- [19] BUKHTIYAROVA G., Klimov O., Kochubey D., Noskov A, Pashigreva A., “EXAFS study of oxide precursors of the high active Co–Mo hydrotreating catalysts: Effect of drying conditions” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, Vol. 603 ,(2009) 119–121.
- [20] MINGFENG Li, Huifeng Li, Feng Jiang, Yang Chu, Hong Nie “The relation between morphology of (Co)MoS₂ phases and selective hydrodesulfurization for CoMo catalysts”, *Catalysis Today*, Vol. 149 (2010) 35–39.
- [21] SCHEFFER B., Arnoldy J., Moulijn A. “Sulfidability and hydrodesulfurization activity of Mo catalysts supported on alumina, silica and carbon” *Journal of Catalysis*, Vol. 112 (1988) 516-527.
- [22] JIN-WOOK HA, “The use of X-ray Diffraction for Solid and Catalyst Characterization” *Applied Chemistry*, Vol 2 (1998) 437-440.
- [23] OKAMOTO Y., Hioka K., Arakawa K., Fujikawa T., Ebihara T., Kubota T., “Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO₂-supported Co–Mo sulfide catalysts: Local structure and intrinsic activity of the active sites”, *Journal of Catalysis*, Vol. 268 ,(2009) 49–59.
- [24] BERHAULT G., Perez De la Rosa M., Mehta A., Ya’caman M., Russell R. Chianelli, “The single-layered morphology of supported MoS₂-based catalysts-



- The role of the cobalt promoter and its effects in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene” Applied Catalysis A: General, Vol. 345, (2008) 80–88.
- [25] SUN M, Nicosia D, Prins R., "The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis” Catalysis Today, Vol. 86, (2003) 173-189.
- [26] RANA M, Ramírez J., Gutiérrez-Alejandre A., Ancheyta J., Cedeño L., Maity S.K. "Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent”, Journal of Catalysis, Vol. 246 (2007), 100-108.
- [27] NIEMANTSVERDIET J.W., “Spectroscopy in catalysis: an introduction”, 3 ed, Ed. Weinheim : Wiley-VCH., Año 2007.
- [28] MARCINKOWSKA K., Rodrigo L., Kaliaguine S., “UV characterization of octahedrally coordinated Mo(IV) supported on SiO₂; The effect of surface hydration” Journal of Molecular Catalysis, Vol. 33 (1985) 189-200.
- [29] WEBER R. S., “Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides”, Journal of Catalysis, Vol. 151 (1995), 470-474.
- [30] ELKABOUSS K., Kacimi M, Ziyad M., Ammar S., Bozon-Verduraz F., “Cobalt-exchanged hydroxyapatite catalysts: Magnetic studies, spectroscopic investigations, performance in 2-butanol and ethane oxidative dehydrogenations”. Journal of Catalysis, Vol. 226 (2004), 16-24.
- [31] BRIK Y., Kacimi M., Ziyad M., Bozon-Verduraz F., ”Titania-Supported Cobalt and Cobalt–Phosphorus Catalysts: Characterization and Performances in Ethane Oxidative Dehydrogenation” Journal of Catalysis, Vol. 202 (2001), 118-128.
- [32] HERRERA J., Resasco D. “Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co–Mo interaction in the catalyst”, Journal of Catalysis, Vol. 221 (2004), 354-364.
- [33] MAIONE A., Devillers M., “Solid solutions of Ni and Co molybdates in silica-dispersed and bulk catalysts prepared by sol–gel and citrate methods” Journal of Solid State Chemistry, Vol. 177 (2004), 2339-2349.
- [34] USMAN, Kubota T., Hiromitsu I., Okamoto Y., “Effect of boron addition on the surface structure of Co-Mo/Al₂O₃ catalysts”, Journal of Catalysis, Vol.247 (2007), 78-85.
- [35] VAN DE WATER L., Leendert B. G. Bergwerff J.A., Versluijs-Helder M., Weckhuysen B., Krijn P., “Spatially resolved UV–vis microspectroscopy on the



- preparation of alumina-supported Co Fischer–Tropsch catalysts: Linking activity to Co distribution and speciation” *Journal of Catalysis*, Vol. 242(2006), 287-298.
- [36] GAJARDO P., Grange P., Delmon B., “Structure of oxide CoMo/ γ - Al_2O_3 hydrodesulfurization catalysts: An XPS and DRS study”, *Journal of Catalysis*, Vol. 63 (1998), 201-216.
- [37] KUKULA P., Červený L., “Characterization of chirally modified Raney nickel and compounds of tartaric acid and nickel” *Applied Catalysis A: General*, Vol. 223 (2002), 43-55.
- [38] ZANJANCHI M. A., Ebrahimian A., “Studies on the solid-state ion exchange of nickel ions into zeolites using DRS technique” *Journal of Molecular Structure*, Vol. 693 (2004), 211-216.
- [39] KYEONG Ae., Yee, Timothy. Hughbanks “Utility of semilocalized bonding schemes in extended systems: three-center metal-metal bonding in molybdenum sulfide (MoS_2), niobium tantalum sulfide bronze ($\text{Hx}(\text{Nb,Ta})\text{S}_2$), and zirconium sulfide (ZrS)” *Inorganic Chemistry*, Vol. 30 (1991), 2321–2328.
- [40] WILCOXON J. P., Samara G. A., “Strong quantum-size effects in a layered semiconductor: MoS_2 nanoclusters” *Physical Reviews B*, Vol. 51(1995), 7299-7302.
- [41] HE Tao, Yao Jiannian “Photochromism of molybdenum oxide” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 4, (2003), 125-143.
- [42] MO Yeon-Gon, Dillon R. O., Snyder P. G., Tiwald T. E., “Optical properties of photochromic organic–inorganic composites”, *Thin Solid Films*, Vol. 355-356, (1999), 1-5

APENDICES

**APÉNDICE A: PREPARACION DE CATALIZADORES.****A.1. Determinación del volumen de impregnación sobre el soporte.**

Siendo:

W_{SiO_2} = masa del soporte

V_{imp} = Volumen de impregnación

$$V_s = W_{SiO_2} \cdot V_{imp}$$

$$V_s [=] g_{soporte} \cdot \frac{mL}{g_{soporte}}$$

$$V_s [=] mL$$

A.2. Preparación de catalizadores Mo/SiO₂

Se emplea como precursor del Molibdeno al heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA) $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Aldrich 99.98%)

Siendo:

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

$$PM_{Mo} = 95.94 \text{ g/mol}$$

$$\text{Carga del catalizador} = \frac{\text{átomos de Mo}}{\text{área superficial}_{SiO_2}}$$

No. Av = Número de Avogrado

Con la información anterior se calculan los moles necesarios de Mo:

$$n_{Mo} = W_{SiO_2} \cdot \frac{\text{área superficial}_{SiO_2}}{g_{SiO_2}} \cdot \frac{\text{átomos de Mo}}{\text{área superficial}_{SiO_2}} \cdot \frac{1}{\text{No. Av}}$$

$$n_{Mo} [=] g_{soporte} \cdot \frac{nm^2_{soporte}}{g_{soporte}} \cdot \frac{\text{átomos de Mo}}{nm^2_{soporte}} \cdot \frac{1 \text{ mol Mo}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos Mo}}$$

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



$$\frac{n_{\text{Mo}}}{V_s} = \frac{n}{V_{\text{aforo}}}$$

$$\frac{\text{mol Mo}}{\text{mL}} [=] \frac{n}{\text{mL}}$$

$$n [=] \text{mol Mo}$$

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

$$W_{\text{HMA}} = n \cdot \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \cdot PM_{\text{HMA}}$$

$$W_{\text{HMA}} [=] \text{mol de Mo} \cdot \frac{\text{mol HMA}}{\text{mol Mo}} \cdot \frac{\text{g mol HMA}}{\text{mol HMA}}$$

$$W_{\text{HMA}} [=] \text{g HMA}$$

A.3. Preparación de catalizadores CoMo/SiO₂ y NiMo/SiO₂

Se emplea la misma información de la preparación de catalizadores Mo/SiO₂ descrita en el apéndice A.2. La secuencia de cálculo es la misma para catalizadores CoMo/SiO₂ y NiMo/SiO₂.

- Catalizador CoMo/SiO₂

Se utiliza nitrato de cobalto hexahidratado [Co(NO₃)₂·6H₂O] (Aldrich 99.5%)

$$PM_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 290.93 \text{ g/mol}$$

Relación atómica cobalto con respecto a Molibdeno: $\frac{\text{Co}}{\text{Co}+\text{Mo}} = 0.3$

- Catalizador NiMo/SiO₂

Se utiliza nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂·6H₂O] (Aldrich 99.6%)

$$PM_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 290.69 \text{ g/mol}$$

Relación atómica níquel con respecto a Molibdeno: $\frac{\text{Ni}}{\text{Ni}+\text{Mo}} = 0.3$



Se calcula la cantidad necesaria de moles de cobalto (níquel) a impregnar.

$$n_{\text{Co(Ni)}} = \frac{0.3}{0.7} n_{\text{Mo}}$$

$$\frac{n_{\text{Co(Ni)}}}{V_s} = \frac{n}{V_{\text{aforo}}}$$

$$\frac{\text{mol Co(Ni)}}{\text{mL}} [=] \frac{n}{\text{mL}}$$

$$n [=] \text{mol Co(Ni)}$$

Posteriormente se calcula la masa de sal precursora de níquel o cobalto a impregnar.

$$W_{\text{Co[Ni](NO}_3)_2} = n \cdot \frac{1 \text{ mol Co[Ni](NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co[Ni]}} \cdot PM_{\text{Co[Ni](NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

$$W_{\text{Co[Ni](NO}_3)_2} [=] \text{mol de Mo} \cdot \frac{\text{mol Co[Ni](NO}_3)_2}{\text{mol Co[Ni]}} \cdot \frac{\text{g mol Co[Ni](NO}_3)_2}{\text{mol Co[Ni](NO}_3)_2}$$

$$W_{\text{Co[Ni](NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} [=] \text{g Co[Ni](NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

A.4 Preparación de catalizadores CoMoEDTA/SiO₂ y NiMoEDTA/SiO₂.

Se emplea la misma información de la preparación de catalizadores Mo/SiO₂ promovidos y no promovidos descrita en el apéndice A.2 y A.3. La secuencia de cálculo es la misma para catalizadores CoMoEDTA/SiO₂ y NiMoEDTA/SiO₂.

Se utiliza como agente quelante etilendiaminotetracético (EDTA) [CH₂N(CH₂CO₂H₂)₂] (Aldrich 99 %). PM_{EDTA} = 671.58 g/mol

- Catalizador CoMoEDTA/SiO₂.

$$\text{Relación molar EDTA con respecto a cobalto: } \frac{\text{EDTA}}{\text{Co}} = \frac{n_{\text{EDTA}}}{n_{\text{Co}}} = 1.2$$

- Catalizador NiMoEDTA/SiO₂.

$$\text{Relación molar EDTA con respecto a níquel: } \frac{\text{EDTA}}{\text{Ni}} = \frac{n_{\text{EDTA}}}{n_{\text{Ni}}} = 1.2$$



Se calcula la cantidad necesaria de moles de EDTA a impregnar:

$$n_{\text{EDTA}} = 1.2n_{\text{Co(Ni)}}$$

$$n[=]\text{mol EDTA}$$

Posteriormente se calcula la masa de sal precursora de EDTA a impregnar:

$$W_{\text{EDTA}} = n \cdot PM_{\text{EDTA}}$$

$$W_{\text{EDTA}} [=\text{mol de EDTA}] \cdot \frac{\text{g EDTA}}{\text{mol EDTA}}$$

$$W_{\text{EDTA}} [=\text{g EDTA}]$$

**APENDICE B: HDS DE 4,6-DMDBT.****B.1 Constantes de rapidez de reacción de HDS de 4,6 DMDBT.**

A partir del modelo de rapidez de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT, se obtiene el valor de la constante de rapidez de reacción (actividad catalítica), Considerando una reacción irreversible:

$$r_{4,6-DMDBT} = k C_{4,6-DMDBT}^{\alpha} \cdot C_{H_2}^{\beta} \quad (1)$$

Puesto que el H_2 se encuentra en exceso, la constante de rapidez se agrupa como un valor constante:

$$k_{4,6-DMDBT} = k C_{H_2}^{\beta} \quad (2)$$

Sustituyendo (2) en (1)

$$r_{4,6-DMDBT} = k_{4,6-DMDBT} \cdot C_{4,6-DMDBT}^{\alpha} \quad (3)$$

Para una reacción de pseudo-primero orden: $\alpha=1$

$$r_{4,6-DMDBT} = k_{4,6-DMDBT} \cdot C_{4,6-DMDBT} \quad (4)$$

Representando la rapidez de reacción con el método pseudohomogéneo de reactor por lotes, se tiene que:

$$-\frac{dC_{4,6-DMDBT}}{dt} = k_{4,6-DMDBT} \cdot C_{4,6-DMDBT} \quad (5)$$

Se resuelve la ecuación 5. Se consideran los siguientes valores a la frontera $\{t=0, C=C_0\}$ y $\{t=t, C=C\}$.

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC_{4,6-DMDBT}}{C_{4,6-DMDBT}} = k_{4,6-DMDBT} \int_0^t dt \quad (6)$$

$$-\ln(C_{4,6-DMDBT}) \Big|_{C_0}^C = k_{4,6-DMDBT} \cdot t \Big|_0^t \quad (7)$$

$$-\ln(C_{4,6-DMDBT} - C_{0,4,6-DMDBT}) = k_{4,6-DMDBT} \cdot t \quad (8)$$

$$\ln(C_{4,6-DMDBT} - C_{0,4,6-DMDBT}) = -k_{4,6-DMDBT} \cdot t \quad (9)$$

$$\ln\left(\frac{C_{4,6-DMDBT}}{C_{0,4,6-DMDBT}}\right) = -k_{4,6-DMDBT} \cdot t \quad (10)$$

$$\begin{array}{ccccc} \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ \mathbf{y} & = & \mathbf{m} & & \mathbf{x} \end{array}$$



Al realizar la regresión lineal de la gráfica de $\ln\left(\frac{C_{4,6-DMDBT}}{C_{0,4,6-DMDBT}}\right)$ vs t , se obtiene de la pendiente el valor de la constante de rapidez de reacción ($m = -k_{4,6-DMDBT}$)

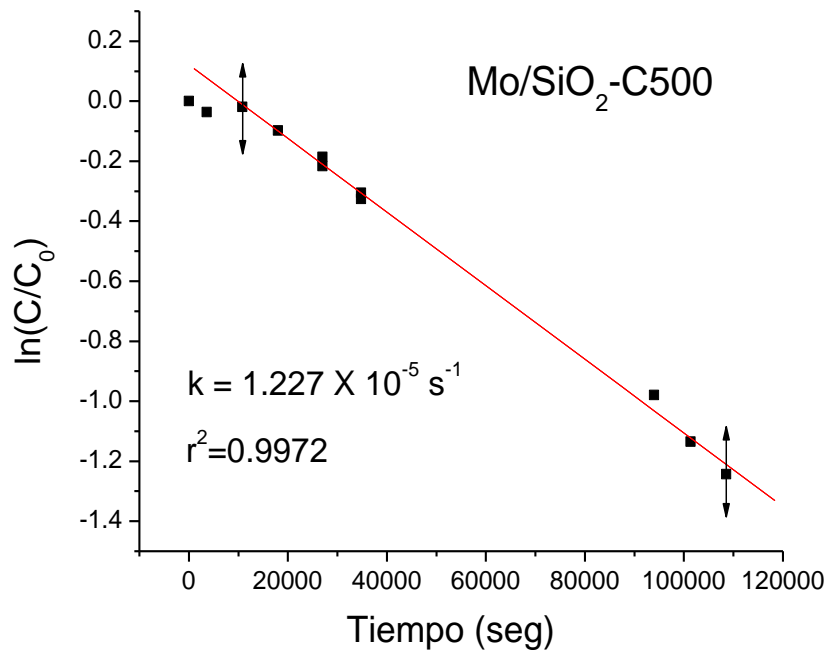
$$k_{4,6-DMDBT} = \frac{-\ln\left(\frac{C_{4,6-DMDBT}}{C_{0,4,6-DMDBT}}\right)}{t} \quad (11)$$

$$[k_{4,6-DMDBT}] = \left[\frac{1}{s}\right] \quad (12)$$

A continuación se presenta la regresión lineal de la reacción con el catalizador Mo/SiO₂-C500 (T_c=500) para el cálculo de la constante de rapidez, se toman los puntos desde las 3 primeras horas (muestras 0,1, 3):

Tabla B.1. Datos experimentales de la corrida en HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador Mo/SiO₂-C500. Co=2.3x10⁻⁵ mol_{4,6-DMDBT}/cm³

Tiempo	Tiempo	C	X	Ln(C/Co)
hr	s	mol _{4,6-DMDBT} /cm ³		
0	0	2.30E-05	0.00	0.000
1	3600	2.22E-05	0.04	-0.037
3	10800	2.26E-05	0.02	-0.019
5	18000	2.08E-05	0.09	-0.098
7.5	27000	1.88E-05	0.18	-0.201
9.66	34776	1.68E-05	0.27	-0.316
26.11	93996	8.64E-06	0.62	-0.979
28.16	101376	7.39E-06	0.68	-1.135
30.16	108576	6.64E-06	0.71	-1.243



Gráfica B.1. Regresión lineal para determinar la constante de actividad empleando el modelo pseudohomogéneo, para un catalizador Mo/SiO₂ calcinado a 500 °C.

Debido a que la constante de rapidez de reacción del modelo pseudohomogéneo no considera la masa de catalizador, se realiza un ajuste para dejar expresada la rapidez de reacción en términos de la masa de catalizador.

En una reacción heterogénea de primer orden, la rapidez de reacción se expresa en términos de la masa de catalizador o fase activa:

$$[-r_s] = kC_{4,6-DMDBT} \quad (13)$$

Siendo que las unidades de la concentración de reactivo y de la rapidez de reacción son las siguientes:

$$[C_{4,6-DMDBT}] = \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right] \quad \text{y} \quad [-r_s] = \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ s}} \right] \quad (14) \text{ y } (15)$$

Se despeja k de la ecuación (11)

$$k = \frac{[-r_s]}{C_{4,6-DMDBT}} \quad (16)$$

Se sustituyen las unidades de (12) y (13) en (14)



$$[k] = \frac{\left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ s}} \right]}{\left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right]} \quad (17)$$

$$[k] = \frac{\text{cm}^3}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ s}} \quad (18)$$

Se ajusta la k del modelo pseudohomogéneo para llegar a las unidades de la ecuación (16)

$$k = k \frac{V_{\text{reacción}}}{m_{\text{cat}}} \quad (19)$$

$$k = k \frac{V_{\text{reacción}}}{m_{\text{cat}}} \cdot \frac{1}{\%w_{\text{Mo}/\text{cat}}} \quad (20)$$

Donde:

$$\%w_{\text{Mo}/\text{cat}} = \frac{m_{\text{Mo}}}{m_{\text{cat}}} \quad (21)$$

La ecuación (19) queda en términos de la masa de catalizador y la ecuación (22) en términos de la masa de fase activa.

En la tabla B.1. se presentan los valores de k (modelo pseudohomogeneo), masa de catalizador, por ciento en peso de molibdeno y k , siendo $V_{\text{reacción}}=60 \text{ cm}^3$.

Tabla B.1. Constante de rapidez de reacción en HDS de 4,6 DMDBT a 320 °C y 1250 psia.

Nombre del catalizador	$k \cdot 10^5$ (s^{-1})	masa de catalizador (mg)	% w Mo/cat	$k \cdot 10^4$ ($\text{cm}^3/\text{g}_{\text{Mo}} \text{ s}$)
Mo/SiO ₂ -C300	0.47	410	7.24	0.50
Mo/SiO ₂ -C400	0.88	459	7.24	0.83
Mo/SiO ₂ -C500	1.23	410	7.24	1.30
Mo/SiO ₂ -C600	1.26	492	7.24	1.11
Mo/SiO ₂ -C500-SR	0.55	486	7.24	0.49
Mo/SiO ₂ -C500+H ₂	0.65	468	7.24	0.60
CoMo/SiO ₂	1.56	461	7.10	1.44
CoMo/SiO ₂ -SR	0.36	450	7.10	0.34
CoMoE/SiO ₂	1.80	352	6.39	1.96
NiMo/SiO ₂	1.90	508	7.10	1.59
NiMoE/SiO ₂	2.10	400	6.39	2.01

**APENDICE C: OBTENCIÓN DEL BORDE DE ABSORCIÓN.**

El procedimiento se realizó como el propuesto por [29], se gráfico $[F(R) \cdot hv]^2$ vs energía. Por esta razón procedemos a transformar la longitud de onda a energía de los espectros UV-Visible-NIR, de la siguiente manera:

$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

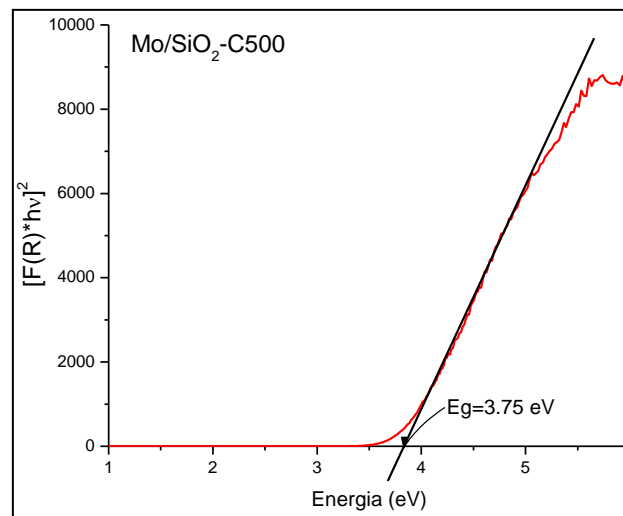
$$\therefore E = \frac{c \cdot \nu}{\lambda} \quad (3)$$

Donde: $c = 2.998 \times 10^{17} \text{ nm/s}$ Velocidad de la luz

$h = 4.135 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ Constante de Planck

$$\therefore E = \frac{1239.6 \text{ eV}}{\lambda}$$

Se transforma el espectro y se gráfica: $[F(R) \cdot hv]^2$ vs energía y se trazo una línea que toque la mayor parte de los puntos de la pendiente.



La parte lineal se toma y se traza una línea que intersecta al eje; se tomaron la mayor cantidad de puntos y se obtuvo la ecuación de la recta, haciendo $y=0$, el valor obtenido es la energía de borde.

Este procedimiento se realizó para catalizadores oxidados no promovidos y, promovidos. Además para obtener los umbrales de catalizadores sulfurados.