



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LIGANTES DE TIPO EDTA EN EL
COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES DE
Ni (Co) Mo / SBA-15 EN HDS PROFUNDA**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

**INGENIERÍA QUÍMICA
(CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES)**

P R E S E N T A:

I.Q. PATRICIA HERNÁNDEZ HIPÓLITO

TUTORA:

DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA



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:	Dr. Martín Guillermo Hernández Luna	FQ, UNAM
Secretario:	Dr. Rafael Herrera Nájera	FQ, UNAM
Vocal:	Dr. José Merced Martínez Rosales	CIQI, UGTO
1^{er}. Suplente:	Dr. Pedro Roquero Tejeda	FQ, UNAM
2^{do}. Suplente:	Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva	FQ, UNAM

Sitio donde se desarrolló la tesis:

Conjunto E, Edificio Ingeniería Química, Laboratorio 222,
Facultad de Química, UNAM.

TUTORA DE LA TESIS

DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA

AGRADECIMIENTOS:

A la Dra. Tatiana Klimova por su dirección y apoyo durante la realización de la tesis y los estudios de Maestría.

Al Proyecto CONACyT 100945 por el apoyo financiero otorgado.

Al CONACyT por la beca otorgada para la realización de los estudios de Maestría.

A los miembros del jurado: Dr. Martín Hernández Luna, Dr. Rafael Herrera Nájera, Dr. Merced Martínez y Dr. Pedro Roquero por su pronta revisión y valiosos comentarios para la mejora de este trabajo.

A la Q. I. Ma. Cecilia Salcedo Luna por los análisis de las muestras por DRX de polvos.

A las Q. Elvia Reynosa Herrera y Q. Margarita Portilla Bauza por los análisis térmicos

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por los análisis de DRX de ángulos bajos.

Al I. Q. Iván Puente Lee por los análisis de microscopía de HRTEM.

DEDICATORIAS:

A mi mamá que siempre ha confiado en mí y me da fuerzas para seguir adelante. A mi papá por todo lo que me enseñó y ser mi guía durante tanto tiempo. Gracias, este trabajo está dedicado a ustedes.

A Esteban por ser mi compañero y amigo, por su ayuda y paciencia en los momentos más difíciles y en los agradables, muchas gracias por estar siempre a mi lado. Amar no consiste en mirarse uno al otro, si no mirar juntos en la misma dirección.

A mis mejores amigas: mis hermanas; Juana, Norma, Luz, Vero y Bety, por apoyarme y acompañarme siempre. Espero que siempre estemos juntas.

A la maestra Pilar, a quien desde mi llegada a la Facultad se convirtió en mi amiga incondicional, porque me ha apoyado en todos los aspectos que se le puede apoyar a alguien. Muchísimas gracias por todo, gran parte de lo que soy ahora se lo debo a usted.

A mis sobrinos: Diana, Armando, Lizbeth y Toñito porque con su alegría me brindan una razón para sonreír día con día.

A mis compañeros del Laboratorio 222; a Arturo por su ayuda en la maestría. A Óscar, Diego y Laura, por las pláticas tan agradables y los consejos constructivos para mejorar a diario.

A mis amigas las locas: Sofía, Toña, Adriana, Karla, Fanny, Carolina, Angélica y Araceli por todos los años de amistad.

A la familia Ramos Reyes: a la Sra. Modesta, Sr. Julián, Ventura, Claudia, Salvador y Tere, por su ayuda.

A todas las personas que me ayudaron y que han hecho posible que hoy se cumpla este sueño. GRACIAS!!

I. Q. PATRICIA HERNÁNDEZ HIPÓLITO

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. ANTECEDENTES	4
2.1 Hidrotratamiento	4
2.2 Hidrodesulfuración	5
2.3 Catalizadores para HDS	10
2.4 Soporte	11
2.4.1 SBA - 15	13
2.5 Fase Activa	15
2.5.1 Modelos de la Fase Activa	16
2.6 Promotor	20
2.7 Agente Ligante	20
3. OBJETIVOS	23
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
4.1 Preparación del soporte y catalizadores	24
4.1.1 Síntesis del soporte SBA-15	24
4.1.2 Preparación de catalizadores	25
4.1.3 Activación del catalizador	27

4.1.4	Evaluación de la actividad catalítica	27
4.2	Caracterización de catalizadores	28
4.2.1	Fisorción de nitrógeno	28
4.2.2	Difracción de rayos X de polvos (DRX)	33
4.2.3	Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a. b.)	35
4.2.4	Espectroscopía de reflectancia difusa UV- Visible (DRS UV-Vis)	36
4.2.5	Reducción a temperatura programada (TPR)	39
4.2.6	Análisis termogravimétrico (TGA)	40
4.2.7	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	41
4.3	Caracterización de disoluciones por UV-visible	41
5.	RESULTADOS	43
5.1	Caracterización de disoluciones por UV-visible	43
5.2	Caracterización del soporte y catalizadores	46
5.2.1	Fisorción de nitrógeno	46
5.2.2	Difracción de rayos X de polvos (DRX)	48
5.2.3	Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a. b.)	50
5.2.4	Espectroscopía de reflectancia difusa UV- Visible (DRS UV- Vis)	51
5.2.5	Reducción a temperatura programada (TPR)	54
5.2.6	Análisis termogravimétrico (TGA)	58

5.2.7	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	60
5.3	Evaluación de la actividad catalítica	63
5.4	Distribución de productos	67
6.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	70
7.	CONCLUSIONES	74
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
9.	ANEXOS	82
	Anexo 1	82
	Anexo 2	83
	Anexo 3	84
	Anexo 4	85
	Anexo 5	86
	Anexo 6	87

N O M E N C L A T U R A

BF	Bifenilo
BCH	Biciclohexilo
CHB	Ciclohexilbenceno
DBT	Dibenzotiofeno
DMBF	Dimetilbifenilo
DMBCH	Dimetilbiciclohexilo
CyDTA	Ácido ciclohexilendiaminotetraacético
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
DSD	Desulfuración directa
D_{Pads}	Diámetro de poro de adsorción
D_{Pdes}	Diámetro de poro de desorción
DRX	Difracción de rayos X (de polvos y de ángulos bajos)
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
HID	Hidrogenación
HDS	Hidrodeshulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
HHDMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno

HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (del inglés High Resolution Transmission Electron Microcopy)
HyEDTA	Ácido (2-N-hidroxil)etilendiaminotriacético
MCHT	Metilciclohexiltolueno
NO_x	Óxidos de nitrógeno
S_{BET}	Área superficial BET
S_μ	Área de microporos
SO_x	Óxidos de azufre
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
TGA	Análisis termogravimétrico (del inglés Termogravimetric Analysis)
TPR	Reducción a temperatura programada (del inglés Temperature Programmed Reduction)
V_μ	Volumen de microporos
V_p	Volumen total de poros

R E S U M E N

La producción de combustibles con un bajo contenido de azufre es un tema de gran preocupación en las refinerías. Debido a esto se está llevando a cabo el desarrollo de catalizadores más activos que mejoren la calidad del diesel producido. Para cumplir con este objetivo en los últimos años se ha propuesto el uso de nuevos soportes como el SBA-15 debido a que posee mejores propiedades texturales que el soporte convencional de γ -alúmina. Otra manera encaminada a mejorar el desempeño de los catalizadores es tratar de modificar la naturaleza del precursor mediante el uso de distintos compuestos.

El presente trabajo se enfocó en la modificación de catalizadores que mejoren el proceso de hidrodesulfuración profunda. Para ello se estudió el efecto del uso de tres ligantes (EDTA, CyDTA, HyEDTA) en el comportamiento de catalizadores Ni(Co)Mo/SBA-15 en HDS de una mezcla de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Los catalizadores se caracterizaron mediante las técnicas de fisisorción de N_2 , difracción de rayos X de polvos (DRX) y ángulos bajos (DRX a. b.), reducción a temperatura programada (TPR), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

De todos los catalizadores evaluados el mejor fue el catalizador de NiMo, preparado con EDTA para las dos moléculas estudiadas, ya que presentó la actividad catalítica más alta además de promover tanto la HID como la DSD, para la eliminación de azufre.

1. I N T R O D U C C I Ó N

En la actualidad existe una gran preocupación por solucionar los problemas ambientales derivados del consumo de combustibles provenientes de hidrocarburos de origen fósil como lo es el diesel. Los gases de combustión provenientes de dichos combustibles se han convertido en un problema de gran magnitud ya que tiene elevados contenidos de NO_x y SO_x los cuales poseen alta toxicidad y dañan a los seres vivos y al medio ambiente.

Además la presencia de azufre en el petróleo acelera la corrosión de los equipos en el proceso de refinación y si se encuentra presente en los combustibles provoca daños en los convertidores catalíticos, por ello se han implementado normas más estrictas que disminuyan el contenido de azufre presente en los combustibles y con ello se generen menos gases nocivos [1].

Actualmente existen varios tipos de crudo, encontrados en diferentes partes del mundo y clasificados por su densidad en °API que es un parámetro para definir la calidad del mismo. En México se existen tres tipos principales de petróleo crudo [2]:

- *Olmeca*: Superligero, de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.
- *Itsmo*: Ligero, de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- *Maya*: Pesado, de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.

De acuerdo a los estudios más recientes, se ha encontrado que la mayor parte del petróleo mexicano corresponde al crudo Maya, es decir el más pesado y con mayor contenido de azufre. Por eso surge la necesidad de llevar a cabo estudios enfocados a mejorar los catalizadores empleados en los procesos de refinación del petróleo, en particular a cambiar la naturaleza del soporte y/o modificar el método de preparación de cada catalizador mediante el uso de aditivos [3,4].

La interacción entre la fase metálica y el soporte tiene una importante influencia en la dispersión, morfología y desarrollo de la fase activa. Por otro lado, el cuidado durante la preparación del catalizador para optimizar la incorporación de dicha fase también cobra mucha importancia [5].

En este trabajo se sintetizaron catalizadores de Mo soportados en SBA-15 promovidos por Ni y Co realizando la impregnación de los promotores en presencia de tres diferentes agentes ligantes: EDTA, CyDTA, HyEDTA. Los catalizadores preparados con y sin ligantes fueron caracterizados y evaluados en la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT.

2. ANTECEDENTES

2.1 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) denomina a procesos de tratamiento de hidrocarburos con hidrógeno (H_2) a temperatura y presiones elevadas que permitan la remoción de determinados compuestos; sirve como medio para la reducción del contenido de azufre, nitrógeno y oxígeno en combustibles; siendo uno de los procesos catalíticos indispensables en la industria de refinación del petróleo. El desarrollo de procesos catalíticos incluyendo el sistema catalítico como tal, sigue siendo el tema de estudio dentro del hidrotratamiento, motivo por el cual se ha buscado mejorar cada una de las partes que lo conforman.

En los años 80, el porcentaje de azufre removido del crudo era cerca del 90%, más tarde los avances en la separación y análisis cuantitativo de heterocompuestos individuales en los hidrocarburos permitió aclarar sus transformaciones químicas en procesos del hidrotratamiento. Lo anterior es de particular interés para el tratamiento de heterocompuestos menos reactivos puesto que pertenecen a los grupos de compuestos poliaromáticos que son difíciles de desulfurar.

La constante actualización de las normas para la emisión de contaminantes provenientes de combustibles fósiles y el ajuste correspondiente a los requisitos de la relación combustible-calidad en la última década han propiciado el desarrollo de procesos de hidrotratamiento para reducir más el contenido de heterocompuestos, siendo necesario el desarrollo de la "hidrodesulfuración profunda", que permita cumplir con los niveles de azufre establecidos por la ley [6].

En Estados Unidos la Agencia de Protección Ambiental ha establecido un contenido máximo de azufre de 15 ppm a partir de junio de 2006 [7], por su parte la Unión Europea ha fijado el límite de contenido de azufre en 10 ppm para combustibles de uso vehicular a partir del 2009 [8]. En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece que a partir de septiembre del mismo año el diesel deberá contener un máximo de 15 ppm en combustibles de uso vehicular [9].

2.2 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es el proceso que se usa en las refinerías para eliminar los compuestos de azufre de diferentes fracciones del petróleo. Se realiza a temperatura y presión altas (300 - 350 °C y 1000 psias) en atmósfera de hidrogeno y en presencia de un catalizador heterogéneo. El proceso es altamente exotérmico y termodinámicamente no se encuentra limitado, solo tiene el problema de la desactivación del catalizador con el tiempo [10].

Eliminar el azufre de los combustibles es una tarea que se complica a medida que aumenta la densidad relativa de éstos. Ello obedece a que al aumentar la densidad relativa no solo se incrementa el contenido de hidrocarburos azufrados sino también la dificultad para eliminarlos debido a la mayor complejidad de su estructura molecular y menor reactividad química. Por ejemplo, la gasolina contiene compuestos azufrados de tipo cíclico como el tiofeno y los benzotiofenos y en el diesel se encuentran importantes cantidades de dibenzotiofenos y dibenzotiofenos sustituidos [11].

El problema de la producción de diesel de ultra bajo contenido de azufre (DUBA) está precisamente en retirar el azufre de compuestos dibenzotiofénicos y dibenzotiofénicos sustituidos ya que presentan poca reactividad, y por lo tanto se requiere catalizadores con alta selectividad en la eliminación de estos compuestos que sobreviven durante el proceso de HDS convencional.

La actividad de cualquier molécula azufrada decrece al aumentar el tamaño y complejidad, además varía dependiendo de la presencia de grupos sustituyentes. La Figura 2.1 presenta una relación cualitativa de tipo y tamaño de moléculas azufradas en varias fracciones de combustible destilado y sus reactividades relativas. La posición de las moléculas en dicha figura está basada en observaciones experimentales de varios trabajos [1, 12-13].

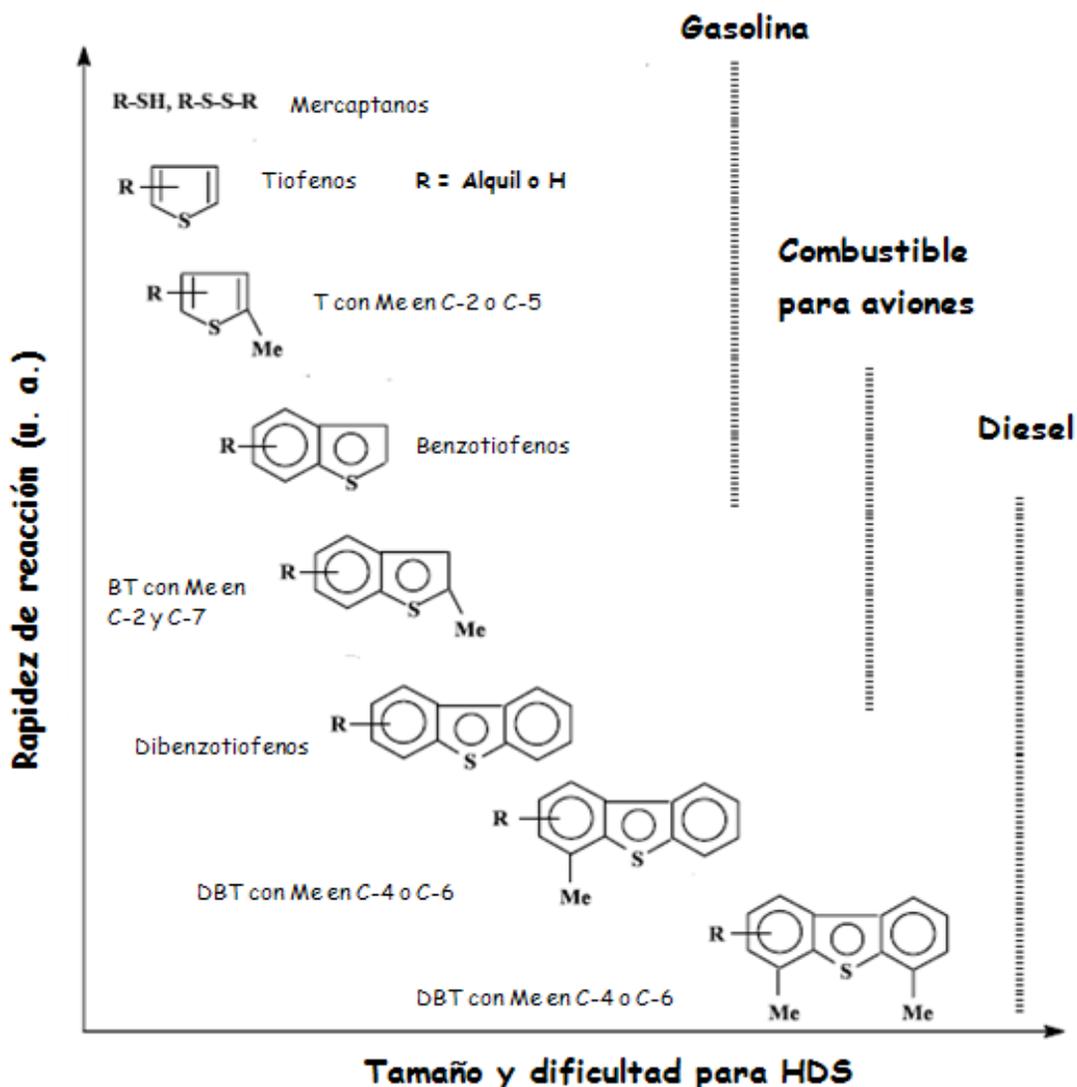


Figura 2.1 Reactividad en HDS de compuestos azufrados con relación a tamaño y posición de los sustituyentes en los anillos aromáticos [14].

Para los compuestos de azufre sin estructura conjugada entre los pares de electrones del átomo de azufre y los electrones de un anillo aromático (disulfuros, sulfuros, tioles, tetrahidrotiofeno) la HDS ocurre a través de un paso de hidrogenólisis. Mientras que el proceso de HDS de compuestos dibenzotiofénicos puede proceder a través de dos caminos: hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD) [13].

La HID consiste en la hidrogenación de un anillo aromático de la molécula que conserva el azufre, con la hidrogenólisis posterior que es la ruptura del enlace C-S. En la DSD el enlace C-S se rompe sin prehidrogenación. Diferentes moléculas dibenzotiofénicas pueden reaccionar por ambas rutas o preferir alguna de las dos.

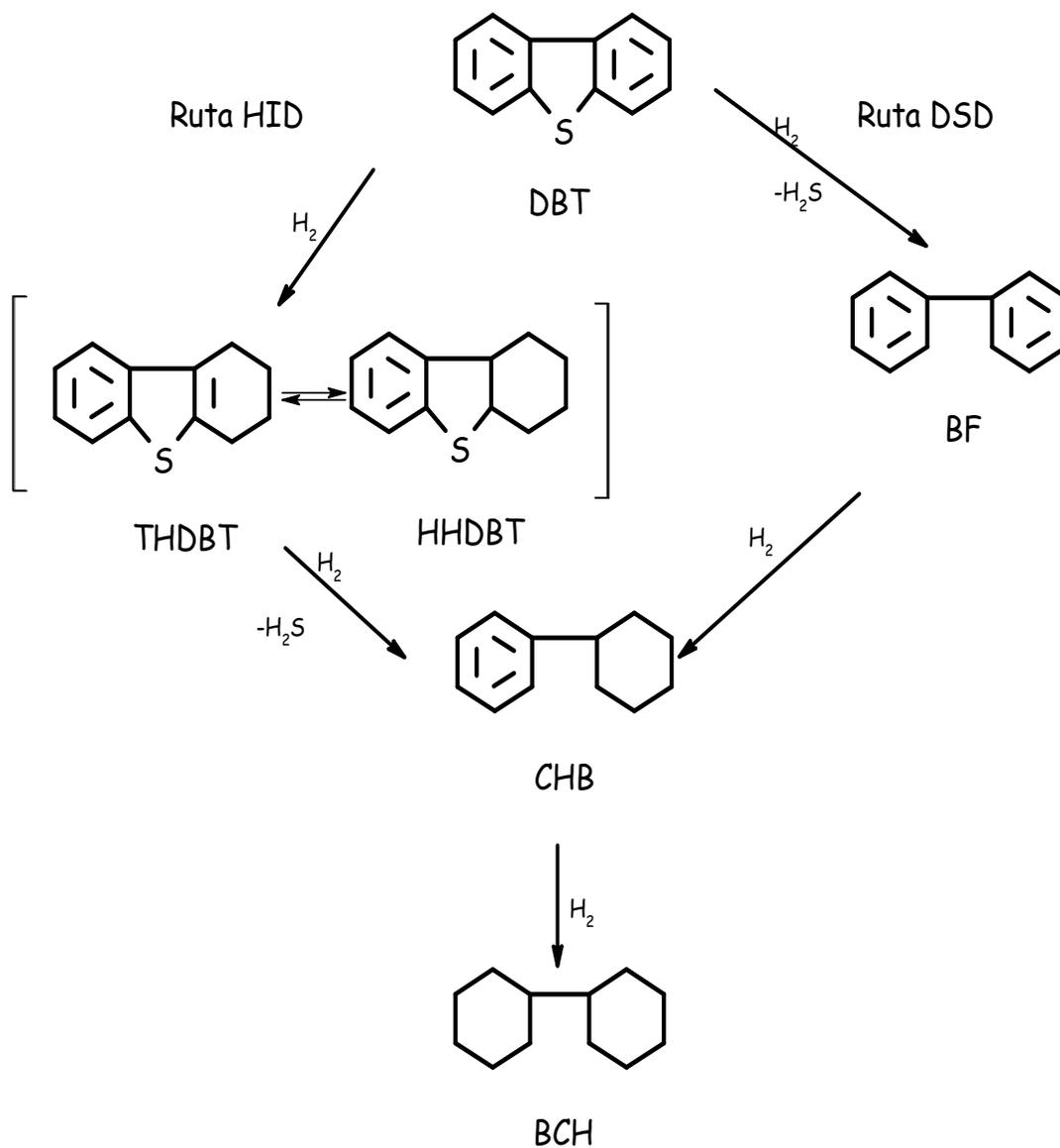


Figura 2.2 Esquema general de reacción para HDS de DBT [15].

En el mecanismo para DBT (Figura 2.2) se tiene alta DSD mientras que en el del 4,6-DMDBT (Figura 2.3) se favorece la HID por el impedimento estérico provocado por los metilos que tiene en las posiciones adyacentes y que dificultan la adsorción de la molécula sobre el catalizador.

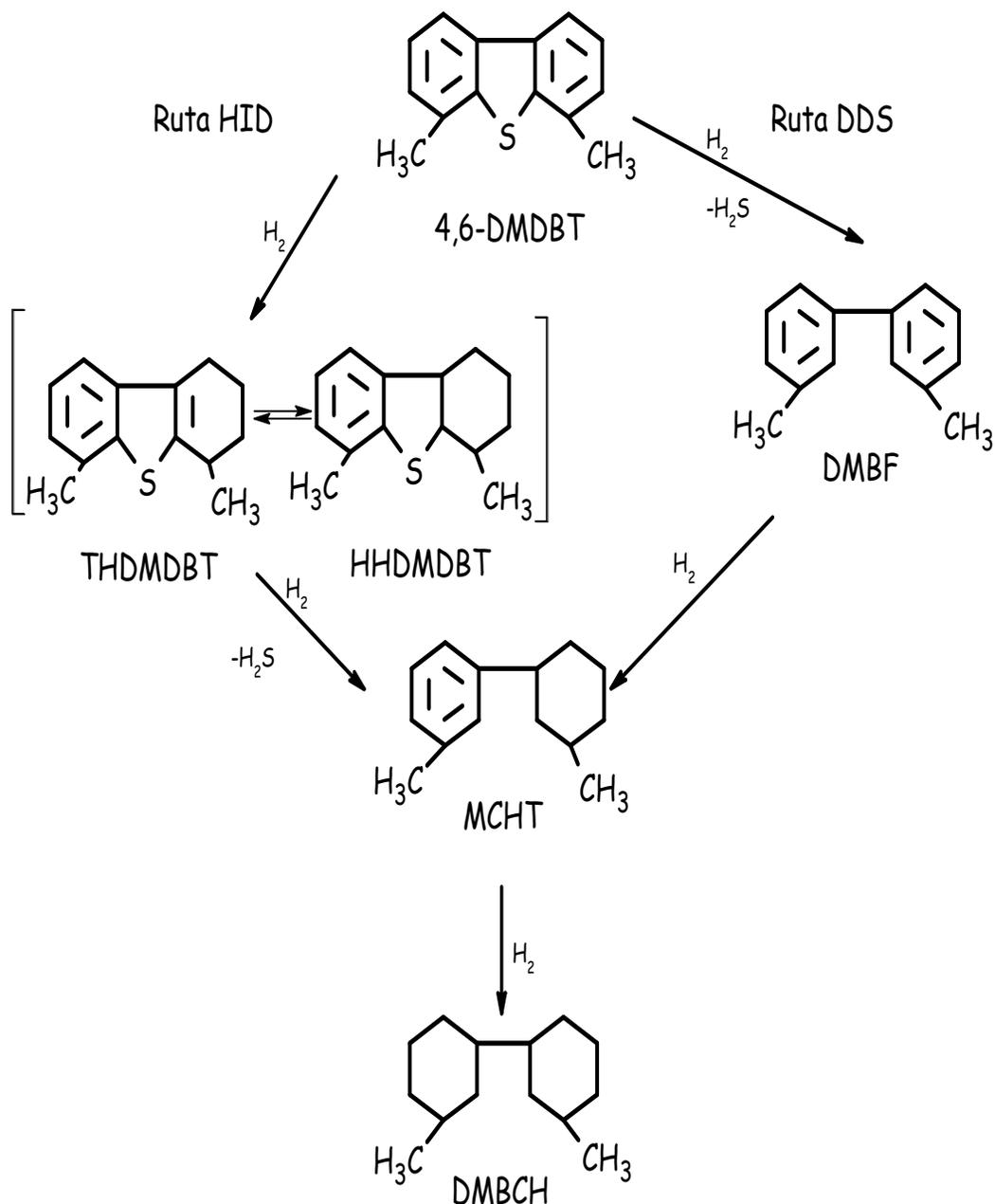


Figura 2.3 Esquema general de reacción para HDS de 4,6-DMDBT [15].

2.3 Catalizadores de HDS

Los catalizadores son sustancias químicas que disminuyen la energía de activación requerida para iniciar la reacción (Figura 2.4) y traen como consecuencia un aumento en la rapidez de reacción de la misma, sin afectar de forma alguna los productos finales de la reacción.

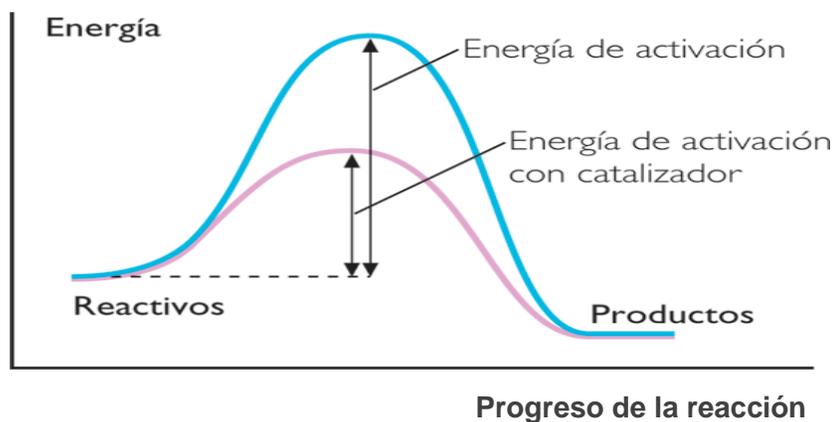


Figura 2.4 Diagrama de energía en un sistema reaccionante exotérmico.

La reacción de HDS requiere de un catalizador heterogéneo que cumpla con ciertas características, tales como actividad, selectividad, estabilidad, resistencia mecánica entre otros y que permita llevar a cabo la reacción a conveniencia del proceso. Estos catalizadores normalmente presentan una buena actividad para la eliminación de azufre de compuestos tiofénicos y benzotiofénicos.

Sin embargo, el desempeño de los catalizadores es variable para moléculas azufradas refractarias como dibenzotiofenos presentes de fracciones pesadas, motivo por el cual se buscan modificaciones a dichos catalizadores que permitan una mejora al proceso global.

Se ha observado que la habilidad del catalizador hacia la ruta de DSD o la ruta de HID depende de una serie de factores; entre los cuales están las características y naturaleza de la fase activa, el promotor, el soporte, las condiciones de impregnación y el tratamiento térmico posterior.

2.4 Soporte

El soporte es la matriz donde se depositan la fase activa y el promotor. La funcionalidad hidrogenante del catalizador depende entre otros factores, del soporte utilizado (su naturaleza química, propiedades texturales, capacidad para dispersar las fases activas en HDS, presencia de sitios ácidos y/o básicos de diferentes tipos y fuerzas, etc.) y puede ser mejorada mediante el reemplazo de la γ -alúmina (soporte convencional) por otros soportes. Una de las propiedades deseables en un soporte es la porosidad; y un material poroso es aquel que contiene cavidades, canales o intersticios. En la Figura 2.5 se ilustran los tipos de poros más comunes.

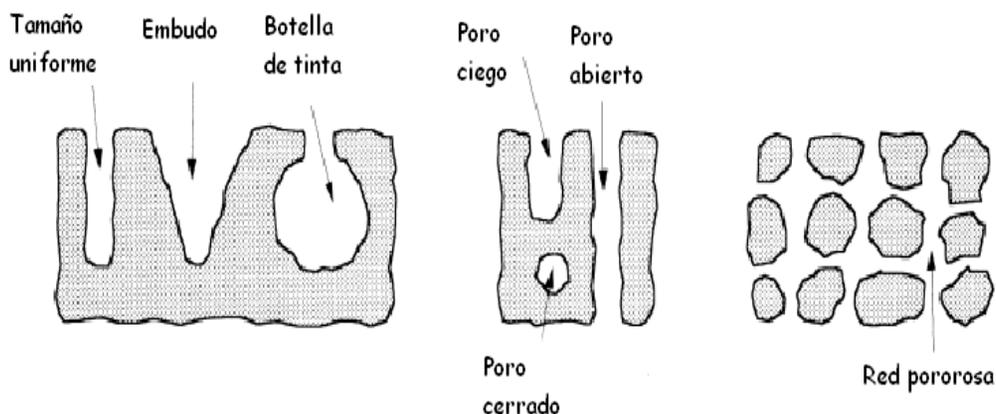


Figura 2.5 Esquema de las distintas formas de poros [16].

En casi todos los catalizadores se encuentran uno o más grupos de poros cuyo tamaño y volumen depende del método de preparación. Los poros han sido clasificados en diferentes tipos dependiendo de su tamaño [17 - 20].

Microporos (tamaño < 2 nm)

Ultramicroporos (tamaño < 0.7 nm)

Mesoporos (tamaño entre 2 y 50 nm)

Macroporos (tamaño > 50 nm)

Los poros pueden ser de forma regular o más comúnmente de forma irregular. Las formas geométricas más usadas para representar la forma del poro son: cilíndricos (tamaño = diámetro), rendijas (tamaño = distancia entre las paredes) y los espacios vacíos conectados entre esferas sólidas (Figura 2.6)

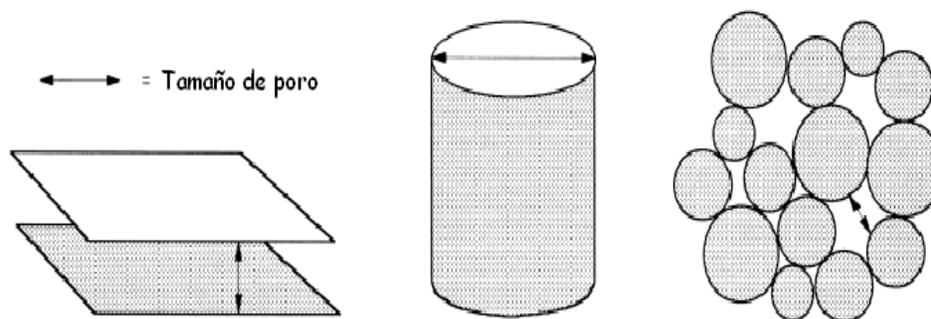


Figura 2.6 Modelos comunes para representar el tamaño de poro [15].

Se han obtenido resultados de nuevos soportes más apropiados que podrían sustituir al soporte convencional. Entre ellos están, la sílice mesoestructurada (MCM-41, SBA-15, etc.), la titania anatasa, zirconia tetragonal, óxidos mixtos de diferentes composiciones, etc. [21, 22].

Con el uso de titania y zirconia como soportes para HDS se han obtenido buenos resultados. Sin embargo, las propiedades texturales de éstos materiales no son las adecuadas ya que presentan baja área superficial y porosidad [23].

La sílice mesoporosa MCM-41 con ordenamiento hexagonal de poros, ha sido objeto de numerosos estudios en los últimos años. Aunque por sí solo este material no tiene acidez apreciable ha sido modificada mediante la incorporación de iones metálicos tales como aluminio, titanio y circonio en su estructura marco [24]. La funcionalización superficial proporcionó un método alternativo para mejorar el desempeño catalítico de los catalizadores preparados con MCM-41. Sin embargo, su posible aplicación industrial está limitada debido a la baja estabilidad mecánica e hidrotérmica.

Por ello los trabajos de los últimos años se han enfocado al desarrollo de nuevos catalizadores soportados en otros tipos de sílice mesoestructurada. Entre ellos están los materiales de la familia SBA, FSM-16, etc.

2.4.1 SBA-15

El SBA-15 se ha usado como material nanoestructurado para procesos catalíticos diversos debido a su elevada área superficial (780 - 820 m²/g), uniformidad de diámetro de poro, espesor de pared (38 - 53 Å) y reactividad química [25]. Además posee otras propiedades como: alta estabilidad hidrotérmica y resistencia a la compresión [26, 27].

En la Figura 2.7 se muestra la estructura del SBA-15, así como la forma característica de su isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno [22].

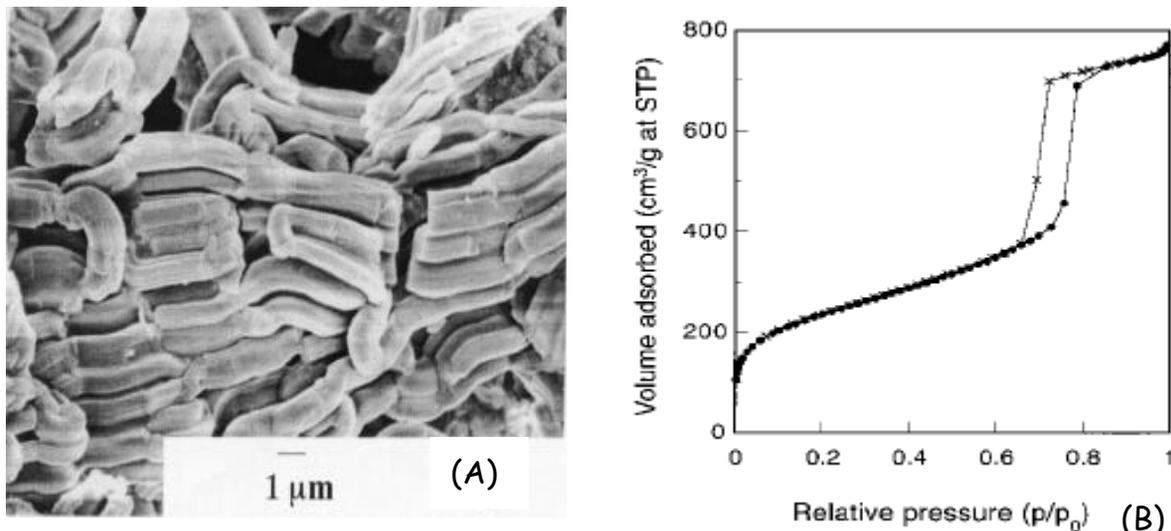


Figura 2.7 (A) Micrografía de SEM e (B) isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del SBA-15 [22].

Algunos de los procesos donde el SBA-15 ha servido de soporte es la síntesis de hidrocarburos por la reacción de Fischer-Tropsch, epoxidación de propeno, reducción de metano a niveles muy bajos por medio de oxidación catalítica, sustitución de catalizadores homogéneos por heterogéneos como la reacción de Pauson-Khand en la ciclización de alquinos y alquenos para producir derivados de la ciclopentanona, en procesos de oxidación de alcanos para producir alquenos, materias primas más útiles para la síntesis de distintos compuestos, entre otros.

Además, la síntesis del material SBA-15 es cómoda ya que se puede llevar a cabo a temperaturas bajas (35 a 80 °C), usando tensoactivos poliméricos no iónicos los cuales son baratos. Se sintetiza a partir de surfactantes poliméricos, como son los copolímeros de tres bloques

formados de óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO), de la siguiente fórmula $EO_nPO_mEO_n$ (Figura 2.8). Para este trabajo se usó Pluronic ® P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) [28].

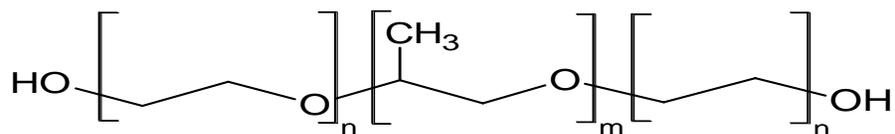


Figura 2.8 Fórmula general del Pluronic.

En la Figura 2.9 se muestra esquemáticamente el mecanismo de formación del SBA-15. En la primera parte se observa el arreglo hexagonal gracias a la previa formación de micelas de tensoactivo, que al agregarse forma estructuras tubulares permitiendo un arreglo hexagonal. Posteriormente se agrega el precursor de SiO_2 (TEOS) que se polimeriza alrededor del tensoactivo y finalmente se remueve por calcinación la base polimérica para obtener la estructura mesoporosa de sílice.



Figura 2.9 Mecanismo de formación de SBA-15 [28].

2.5 Fase activa

La fase activa al ser la responsable de la actividad catalítica, se convierte en la parte medular del catalizador. Para el proceso de HDS generalmente se emplean como fase activa los sulfuros de molibdeno y tungsteno

(MoS_2 o WS_2). Los sitios activos son los cationes de Mo^{4+} o W^{4+} en la superficie de los sulfuros que tienen una vacancia de azufre, lo que permite la adsorción de los reactivos sobre el catalizador que al reaccionar con H_2 eliminan el azufre en forma de H_2S . Un esquema que ejemplifica dichos sitios activos se muestra en la Figura 2.10 [29].

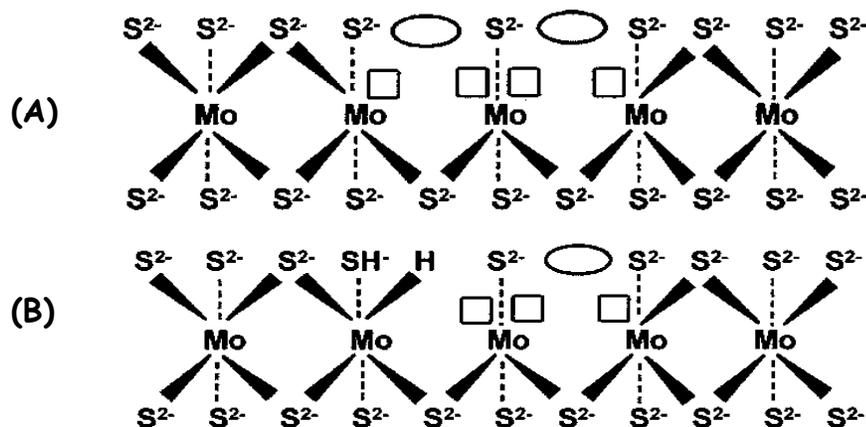


Figura 2.10 Esquema de sitios activos en la fase MoS_2 (A) sitio activo para rompimiento de enlaces C-S (hidrogenólisis) y (B) sitio activo para hidrogenación con H_2 adsorbido [29].

2.5.1 Modelos de la fase activa

- *Modelo de la monocapa:* fue desarrollado por Schuit y col. para catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [30] y asume que las especies de Mo en un catalizador calcinado se encuentran enlazadas en la superficie del soporte de Al_2O_3 formando una monocapa.

La interacción del Mo con el soporte se lleva a cabo gracias a los enlaces de oxígeno resultantes de la reacción en la superficie del soporte de los grupos OH. El promotor (Ni o Co) se encuentra en coordinación tetraédrica con el soporte, lo cual le da estabilidad a los iones de Mo por el reemplazo de los cationes de aluminio en la

superficie de la monocapa. La presencia del H_2 provoca la remoción de los iones S^{2-} y el molibdeno se reduce.

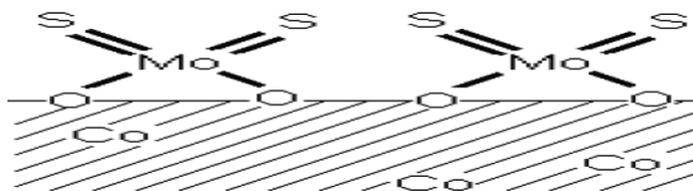
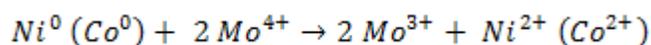


Figura 2.11 Representación del modelo de la monocapa [31].

- *Modelo de intercalación:* fue desarrollado por Voorhoeve y Stuiver [32] y asume que el catalizador activado contiene MoS_2 (WS_2) en la superficie del soporte de Al_2O_3 . Las estructuras cristalinas de los sulfuros consisten en capas comprimidas de átomos de Mo entre los átomos de azufre acomodadas en forma hexagonal y los promotores se intercalan entre esas capas.

Posteriormente Farragher y Cossee [33] establecieron que la intercalación de Ni y Co entre los cristales de MoS_2 y WS_2 no es energéticamente posible y asumieron que entonces la intercalación estaría restringida a los bordes de la superficie de dichos cristales produciéndose un incremento en la concentración de iones Mo^{3+} de acuerdo a la siguiente ecuación:



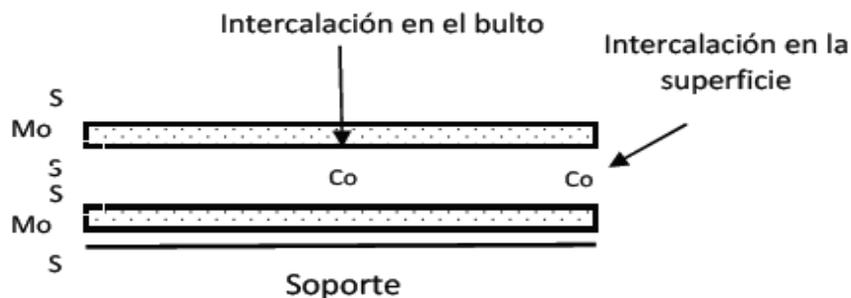


Figura 2.12 Representación del modelo de intercalación [10].

- *Modelo de sinergia por contacto:* fue desarrollado por Delmon y col. [34], se llevó a cabo estudiando el catalizador CoMo no soportado y se observó la presencia de fases de Co₉S₈ y MoS₂, entonces se propuso que el promotor funciona debido al contacto entre dichas fases, lo cual se puede confirmar termodinámicamente para los sulfuros puros en las condiciones de la reacción de HDS.

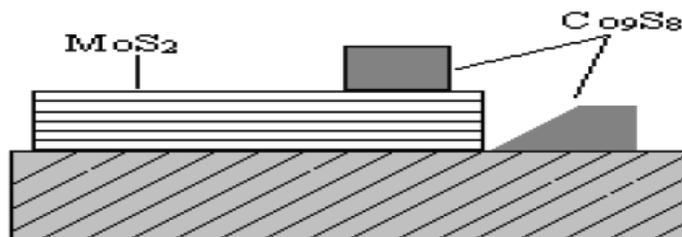


Figura 2.13 Representación del modelo de sinergia por contacto [35].

- *Modelo Co-Mo-S:* es el modelo más aceptado actualmente y fue desarrollado por Topsøe y col [31]. La fase Co-Mo-S se observa en los cristales de MoS₂ con los átomos del promotor localizados en los bordes de los sitios coordinados de los planos de MoS₂. En este modelo los átomos de promotor están enlazados por medio de enlaces de azufre (Figura 2.14) y los tipos de sitios activos son: de

borde que son los que promueven la hidrogenación y los de esquina que favorecen la desulfuración directa.

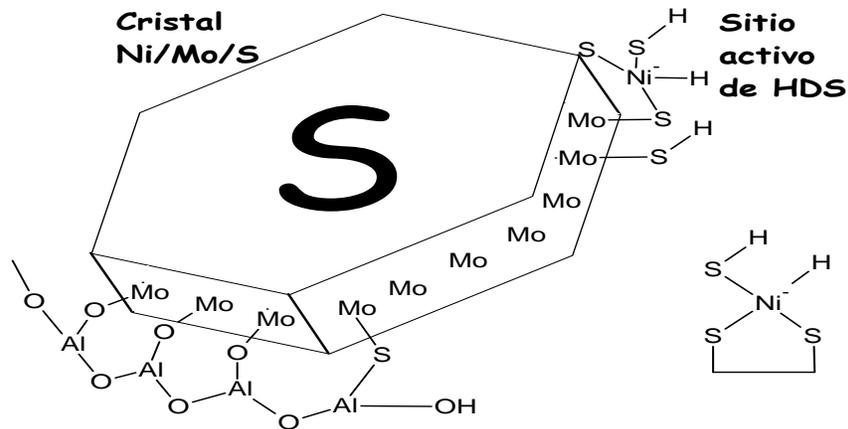


Figura 2.14 Representación de un cristal de Ni - Mo - S [36].

- *Modelo de borde-orilla:* fue desarrollado por Daage y Chianelli [37] indica que en la fase activa de MoS_2 la funcionalidad de los sitios activos está dada por su posición y se propone la existencia de dos tipos; para la DSD los sitios de borde u orilla y para la HID solo los sitios de borde (Figura 2.15).

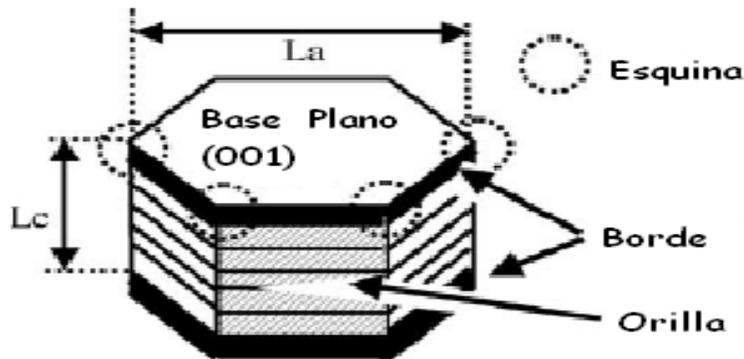


Figura 2.15 Representación del modelo de borde-orilla de una partícula de MoS_2 [4].

2.6 Promotor

La función del promotor es la de mejorar la función de la fase activa, ya que en sí es una sustancia poco activa catalíticamente y se clasifican en dos tipos [10]:

- ✓ *Texturales:* no provocan efectos en la energía de activación, ni en las isotermas de adsorción, solo mejoran la dispersión de la fase activa.

- ✓ *Estructurales:* cambian la estructura química del catalizador, lo cual provoca efectos en la energía de activación y las isotermas de adsorción y su función es promover la formación de un intermediario, cambiando la estructura electrónica del catalizador o inhibiendo la preferencia de reacciones no deseadas.

Los promotores más utilizados para el proceso de HDS son el Ni y Co, aunque también se han desarrollado trabajos utilizando al Fe como promotor [38].

2.7 Agentes ligantes

En los últimos años se han logrado importantes avances en el desarrollo de catalizadores para HDS, algunos cambiando la naturaleza del soporte y otros modificando el método de preparación del catalizador. Las interacciones entre la fase metálica y el soporte tienen una gran influencia en la dispersión, morfología y funcionalidad de la fase activa. También, el cuidado en el método de preparación es muy importante para optimizar la

incorporación del promotor y la fase activa en el catalizador para obtener una actividad catalítica alta. Estudios recientes revelan importantes mejoras en el desarrollo de catalizadores para HDS mediante el uso de aditivos durante la preparación [3, 5, 39-41].

Estos aditivos han sido clasificados en dos grupos: aditivos surfactantes y agentes ligantes [4]. Los aditivos surfactantes se utilizan principalmente para cambiar la estructura hexagonal de los sólidos mesoporosos a laminar a través de procesos de autoensamblaje bajo ciertas condiciones de síntesis [42].

El papel del agente ligante durante la preparación del catalizador es el de formar un complejo estable con el promotor (Ni ó Co) para evitar la sulfuración de éste antes que la del Mo, promover una mejor interacción entre el promotor y la fase activa (MoS_2) y evitar la formación de bultos [43].

Van Veen y col. [44] fueron los primeros en usar ácido nitrilotriacético (NTA) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) para preparar diversos catalizadores. Ellos observaron que los catalizadores CoMo + NTA fueron dos veces más activos en la reacción de HDS de tiofeno que los catalizadores de CoMo preparados sin NTA [45]. La explicación fue que los ligantes retrasan la sulfuración del promotor y favorecen la sulfuración del Mo para lograr una óptima formación de la fase activa CoMoS.

Más recientemente Hensen y col. [46, 47] estudiaron el efecto de la adición de NTA a los catalizadores de Mo y observaron también un incremento en la actividad para la reacción de HDS de tiofeno. En este caso lo atribuyeron al hecho de que los catalizadores no promovidos presentan un apilamiento muy alto de la fase activa MoS_2 que disminuye en presencia de NTA [48].

Shimizu y col. [40, 41] han estudiado el papel del NTA, EDTA y CyDTA (ácido ciclohexilendiaminotetraacético) en catalizadores de NiMo, CoMo y NiW y han observado un efecto positivo en los de CoMo y NiW. Ellos proponen la hipótesis que los agentes ligantes retrasan la sulfuración del promotor y favorecen la formación de complejos entre éste y la molécula orgánica lo que dispersa mejor al promotor en la superficie.

En conclusión, los agentes ligantes favorecen la dispersión de la fase activa en la superficie del soporte [49]. Además, en presencia de los agentes se minimiza la probabilidad de segregación del promotor y se favorece la formación de sitios activos del tipo Co-Mo-S [50].

3. OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar el efecto de la adición de ligantes de tipo EDTA en la actividad y selectividad de catalizadores Ni(Co)Mo/SBA-15 en HDS profunda.

Objetivos Particulares

✓ Sintetizar y caracterizar el soporte y los catalizadores preparados con y sin ligantes mediante las siguientes técnicas: fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos, difracción de rayos X de ángulos bajos, espectroscopía de reflectancia difusa, reducción a temperatura programada, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

✓ Evaluar la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores preparados en la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT.

✓ Relacionar los resultados de caracterización de catalizadores en su estado oxidado y sulfurado con el comportamiento catalítico observado.

4. D E S A R R O L L O

E X P E R I M E N T A L

4.1 Preparación del soporte y catalizadores

4.1.1 Síntesis del soporte SBA-15

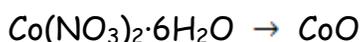
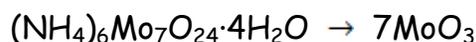
El soporte de sílice SBA-15 fue sintetizado de acuerdo con el procedimiento propuesto por Zhao y col. [22] utilizando el copolímero Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Aldrich) como agente templante y tetraetil ortosilicato (TEOS, Aldrich 98%) como fuente de sílice.

Se disolvieron 4 g de copolímero Pluronic P123 en 30 mL de agua con agitación en la parrilla, posteriormente se adicionan 120 mL de una solución de HCl 2M. Una vez disuelto completamente el copolímero se pasó la mezcla al autoclave en donde se ajustó la temperatura a 35°C, y se agregó 8.5 g de TEOS, después se deja con agitación moderada a 35°C por 20 h y finalmente se dejó sin agitación a 80°C por 48 h. El sólido obtenido se filtró al vacío, se lavó con 250 mL de agua destilada y se dejó secar. Finalmente se calcinó a 550°C durante 6 h con una rampa de 300°C durante 30 min.

4.1.2 Preparación de catalizadores

Los catalizadores se prepararon por impregnación sucesiva de la fase activa y del promotor por separado. El precursor de MoO_3 fue heptamolibdato de amonio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck 99%), el de NiO fue nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) y el de CoO fue nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Baker).

Los catalizadores se prepararon con una carga de 12% en peso de la fase activa MoO_3 , 3% en peso del promotor Ni (Co) O (los cálculos se muestran en el Anexo 1). La estequiometría se obtiene de las siguientes ecuaciones químicas:



Primero se impregnó el precursor de Mo , se secó a 100°C por 6h y se calcinó a 500°C por 4h utilizando una velocidad de calentamiento $3^\circ\text{C}/\text{min}$, después se impregnó el precursor de Ni o Co junto con el ligante (con una relación molar 1:1 promotor:ligante): ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, Aldrich 99.995%), ácido ciclohexilendiaminotetraacético (CyDTA, Aldrich 98%) o ácido (2-N-hidroxil)etilendiaminotetraacético (HyEDTA, Aldrich 98%) para lo cual se le ajustó el pH a 11 con una solución acuosa de amoníaco, posteriormente se secó y calcinó nuevamente a las condiciones descritas. También se prepararon catalizadores de Mo promovidos por Ni y Co sin la adición de ligantes para usarlos como referencias.

En la Figura 2.16 se presentan las estructuras de las moléculas de ligantes empleadas en el presente trabajo.

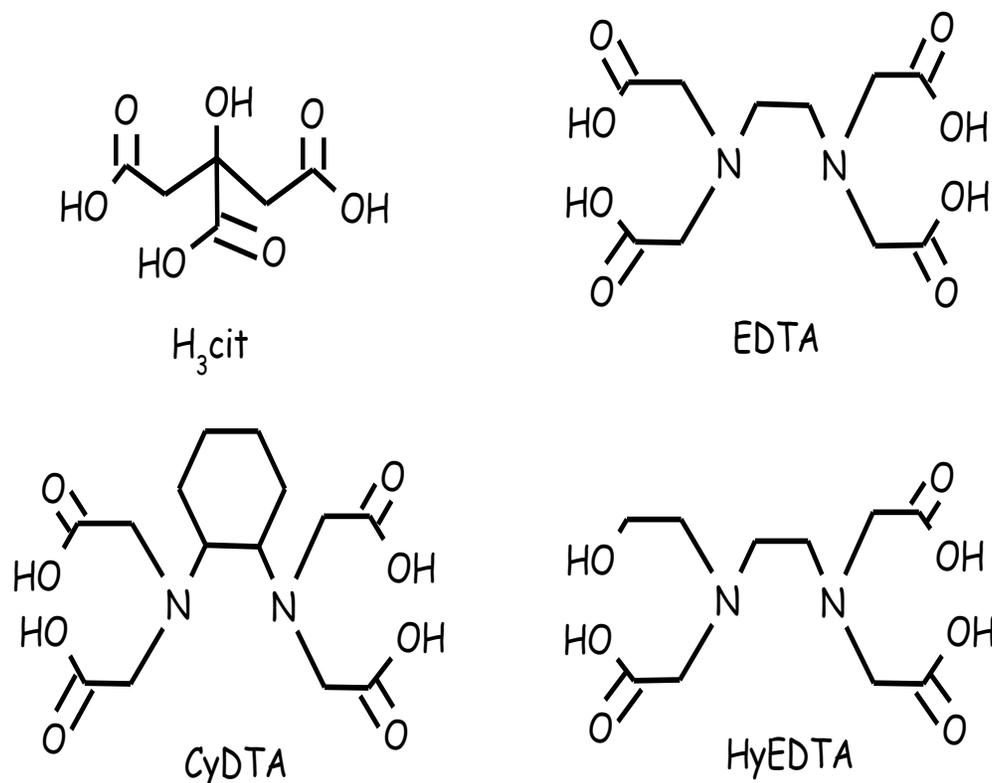


Figura 4.1 Estructura de diferentes moléculas empleadas como agentes ligantes.

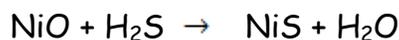
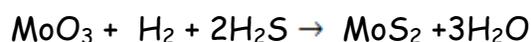
Tabla 4.1 Catalizadores preparados y nomenclatura utilizada.

Número	Catalizador	Ligante usado	Nombre
1	Mo/SBA-15	—	Mo
2	NiMo/SBA-15	—	NiMo
3	NiMoE/SBA-15	EDTA	NiMoE
4	NiMoCy/SBA-15	CyDTA	NiMoCy
5	NiMoHy/SBA-15	HyEDTA	NiMoHy
6	CoMo/SBA-15	—	CoMo
7	CoMoE/SBA-15	EDTA	CoMoE
8	CoMoCy/SBA-15	CyDTA	CoMoCy
9	CoMoHy/SBA-15	HyEDTA	CoMoHy

Todos los catalizadores preparados se muestran en la Tabla 4.1. De aquí en adelante se referirá a cada uno de ellos con el nombre que aparecer en la última columna de la tabla sin mencionar al soporte ya que todos los catalizadores fueron soportados sobre SBA-15.

4.1.3 Activación del catalizador

Antes de las pruebas de actividad catalítica, todos los catalizadores fueron sulfurados. Para la activación se pesaron 0.15 g del catalizador y se colocaron en un reactor tubular de vidrio por el cual se hizo pasar un flujo continuo de 20 mL/min a 400°C durante 4h una mezcla de H₂/H₂S (15% volumen de H₂S). El catalizador activado se dejó en atmósfera de N₂ hasta el día siguiente que se llevó a cabo la reacción para evitar que se oxidara. La formación de la fase activa se describe en las siguientes ecuaciones químicas:



4.1.4 Evaluación de la actividad catalítica

Para llevar a cabo la evaluación de la actividad catalítica se realizó la reacción de HDS simultánea de DBT (Aldrich 98%) y 4,6-DMDBT (Aldrich 97%) con una solución que contenía 1300 ppm de S de DBT y 500 ppm de S de 4,6-DMDBT en n-hexadecano (Aldrich 99%).

El catalizador sulfurado se colocó en un reactor por lotes marca Parr con 40 mL de solución de DBT y 4,6-DMDBT en hexadecano, se cerró y se presurizó con H₂ a 50 bar de presión, se llevó la temperatura a 300°C y

se mantuvo durante 8h. El análisis de los productos de la reacción se hizo por cromatografía de gases analizando la mezcla reaccionante cada hora en un cromatógrafo marca Aligent 6890 GC con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud, detector FID.

4.2 Caracterización de catalizadores

4.2.1 Fisisorción de nitrógeno

Método BET para calcular el área superficial

El resultado más significativo de ésta técnica es la isoterma de adsorción, la cual muestra el volumen de N_2 adsorbido en función de la presión relativa. La forma de la isoterma depende de las características de los poros del material (Figura 4.2) y se pueden clasificar en 6 diferentes tipos, comúnmente solo se presentan 4 principalmente:

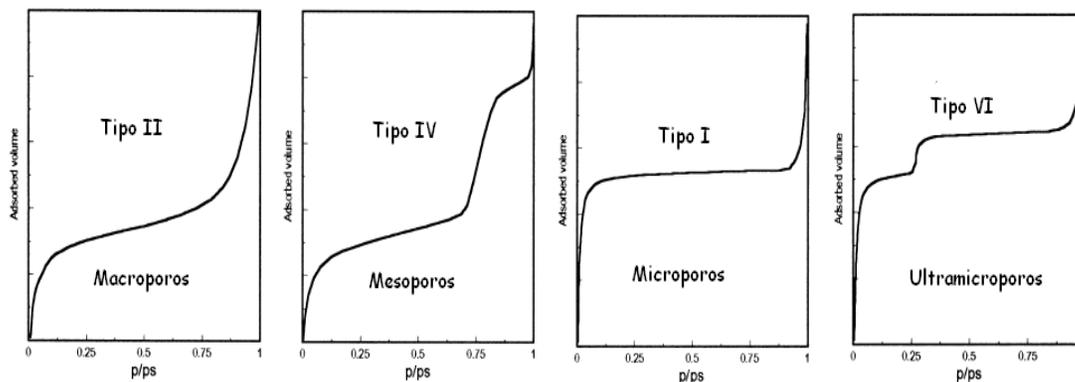


Figura 4.2 Isothermas de adsorción más comunes en catalizadores [16].

La desorción del adsorbato después de que llega a la saturación, es el proceso contrario a la adsorción. En el caso de los materiales mesoporosos se observa que la evaporación del adsorbato desde dentro

del mesoporo se lleva a cabo a presiones más bajas que las de condensación capilar durante el llenado del mesoporo, dando como resultado una histéresis (Figura 4.3).

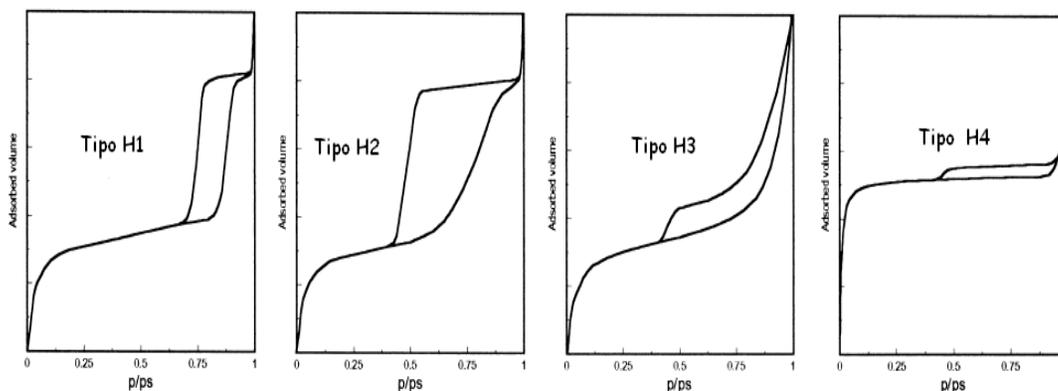


Figura 4.3 Tipos de histéresis presentes en las isothermas de adsorción-desorción [16].

La fisisorción de nitrógeno se empleó para obtener las propiedades texturales: área superficial BET y distribución de diámetro de poro de adsorción y desorción de los soportes y catalizadores utilizados. Para determinar estas propiedades se utilizó el equipo ASAP 2000 de Micromeritics. La técnica utilizada para la obtención de estas características comprende dos etapas:

1. La degasificación de las muestras.
2. La medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de N_2 .

La interpretación de los resultados experimentales se realiza generalmente a través del método BET (Brunauer, Emmett y Teller)

desarrollado en 1938 en el cual se supone que la adsorción es física en multicapas [51].

La ecuación para la isoterma BET es la siguiente:

$$\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{C V_m P_0} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

P = Presión del gas adsorbido (adsorbato).

P_0 = Presión de saturación del gas adsorbido.

V_a = Volumen del gas adsorbido a condiciones STP.

V_m = Volumen del N_2 que corresponde a la formación de una monocapa completa.

C = Constante de BET, $C=K_1/K$.

Siendo:

K = Constante de equilibrio (nitrógeno gas ↔ nitrógeno líquido).

K_1 = Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

El área específica del sólido se determina conociendo el volumen de una monocapa completa (V_m), la cual se calcula trazando la gráfica $(P/P_0)/V_a(1-P/P_0)$ en función de P/P_0 , de donde se puede determinar el valor de la ordenada al origen (I) y la pendiente de la línea recta (m), obteniéndose dos ecuaciones:

$$I = \frac{1}{V_m C} \quad \text{Ec. 2}$$

$$m = \frac{C-1}{V_m C} \quad \text{Ec. 3}$$

De donde se calcula el valor de V_m :

$$V_m = \frac{1}{I+m} \quad \text{Ec. 4}$$

Éste último se utiliza para calcular el área específica del sólido por medio de la ecuación:

$$S(m^2/g) = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

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

N_a = Número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$).

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

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

Método t-plot para caracterización de microporos.

Este método fue desarrollado por De Boer y col. [52] y se basa en la observación de que, para una variedad de sólidos macroporosos, al hacer la gráfica del volumen adsorbido por unidad de superficie contra la presión, se obtiene una curva única, independientemente de la naturaleza del adsorbente.

La t-plot se obtiene de hacer la gráfica de V_{ads} vs t (espesor de las capas adsorbidas de N_2) y el resultado es una línea recta que pasa por el origen y cuya pendiente es proporcional al área específica del sólido. Si hay presencia de microporos, a medida que éstos se van llenando, la superficie de adsorción disminuye y, por lo tanto, la pendiente de la gráfica disminuye hasta llegar al llenado total de los microporos, donde se comienza a obtener una línea recta. Al extrapolar la línea hasta $t=0$, el

valor del volumen adsorbido corresponde al volumen de gas necesario para llenar los microporos.

Si ha presencia de mesoporos, se observa una desviación de la linealidad correspondiente a la condensación capilar. Después del llenado de mesoporos y microporos, se obtiene una recta cuya ordena corresponde la volumen total de poros.

Para utilizar el método t-plot es necesario utilizar una isoterma de referencia para determinar la dependencia de t contra P/P_0 , ya que no existe una isoterma que funcione para todos los tipos de sólidos. La isoterma que se muestra a continuación es una de las ecuaciones semi-empíricas más comunes, fue desarrollada por W. Harkins y col. [53] y es la que se utilizó en el presente trabajo.

$$t = \left[\frac{13.99}{\left(0.034 - \frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 6}$$

Método BJH para determinar volumen y distribución de poros

La distribución del volumen de poros se determinó utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH). Este método contempla que en la región de condensación capilar ($P/P_0 > 0.4$) cada incremento de presión provoca un incremento en el grosor de la capa adsorbida en las paredes de los poros, δ , y condensación capilar en poros que tiene un radio r_c , se define por medio de la ecuación de Kelvin:

$$r_c - \delta [\text{Å}] = - \frac{2\tau\omega\cos\alpha}{RT\rho\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

r_c = Radio de poros cilíndricos (Å)

δ = Espesor de la capa de gas condensado que recubre al poro (Å)

τ = Tensión superficial del adsorbato (N_2 líquido y es 8.85 erg cm^2).

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

α = Ángulo de contacto.

T = Temperatura (77.2 K).

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

Es decir que el radio de cilindro verdadero r_c es igual a:

$$r_c = \delta [\text{Å}] + \frac{2\tau\omega\cos\alpha}{RT\rho\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad \text{Ec. 8}$$

Halsey [53] encontró una relación empírica para determinar el espesor δ .

$$\delta [\text{Å}] = 3.54 \left[\frac{5}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{Ec. 9}$$

Finalmente el diámetro de poro se calcula con la ecuación:

$$D_p = 2r_c \quad \text{Ec. 10}$$

La gráfica de $dV/d\log D_p$ en función del diámetro de poro (D_p), proporciona la distribución de volumen de poro por tamaño.

4.2.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX polvos)

El método de DRX se utilizó para determinar las fases cristalinas de óxidos metálicos presentes en los materiales preparados. La radiación electromagnética cuya longitud de onda es de alrededor de $1 - 10 \text{ Å}$

corresponde a los rayos X. Por lo tanto, los cristales actúan como redes de difracción de los rayos X. Este hecho constituye la base para la determinación de estructuras cristalinas.

La figura 4.4 esquematiza un corte transversal en un cristal, y muestra un haz de rayos X, de longitud de onda λ , que incide con un ángulo θ sobre el cristal. La mayoría de los fotones del haz de rayos X atraviesa este plano sin sufrir ningún cambio de dirección, pero una pequeña fracción de los mismos choca con los electrones de los átomos que constituyen este plano, por lo que son dispersados.

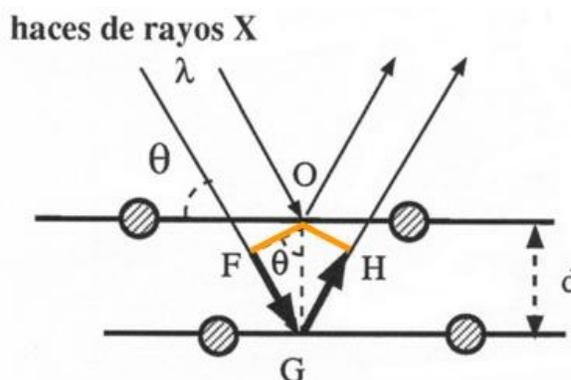


Figura 4.4 Representación de la ley de Bragg.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es igual al número entero de λ . Esta condición se expresa en la ley de Bragg, con la cual se pueden calcular las distancias interreticulares de los cristales haciendo medidas de difracción:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

- n es un número entero
- λ es la longitud de onda de los rayos X
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

La difracción de rayos X de polvos se llevó a cabo en un difractómetro SIEMENS D500, a 35 kV y 30 mA donde se realizó un barrido a las muestras de 3° a 90° en la escala 2θ . Se empleó una radiación de Cu K_α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) y con una rapidez de $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$.

4.2.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX polvos a. b.)

Fenelov y col. [54] desarrollaron un método para definir las características geométricas de los sistemas mesoporosos a partir de la información obtenida por DRX de ángulos bajos y fisisorción de N_2 . Este tratamiento se utilizó para obtener los valores de espesor de pared de los soportes y catalizadores desarrollados en este trabajo y se describe a continuación. También se presenta la estructura de un sistema mesoporoso con arreglo hexagonal de poros (Figura 4.5).

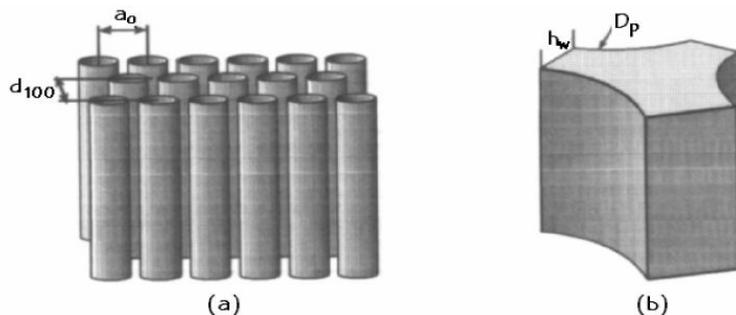


Figura 4.5 (a) Representación esquemática de una fase mesoporosa con arreglo hexagonal de poros cilíndricos y (b) de la celda unitaria de la fase sólida [55].

La mesofase está constituida por partículas irregulares conocidas como "bloques mesoporosos". La estructura interna de los bloques se construye a partir de un arreglo ordenado de poros cilíndricos y es caracterizada por DRX de ángulos bajos mediante los valores de d_{100} y a_0 , donde d_{100} es la distancia entre planos (100) y $a_0 = 2 d_{100} / \sqrt{3}$ es el parámetro de celda. Como el parámetro de celda es igual a la distancia entre los centros de dos mesoporos contiguos con un diámetro D_p , se puede establecer la siguiente relación:

$$\delta = a_0 - D_p \quad \text{Ec. 12}$$

donde δ es el espesor de pared que separa dos poros adyacentes.

Los análisis de DRX de ángulos bajos se realizaron en un equipo Bruker D8 Advance a 40 kV y 30 mA y un barrido de 0.5° a 10° en la escala 2θ , con una rejilla de divergencia de 0.05°

4.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible (DRS UV-Vis)

La caracterización del tamaño promedio de óxidos de metales de transición se puede llevar a cabo mediante un análisis de la energía del espacio entre bandas de valencia de conductividad E_g determinada a partir del espectro UV-Visible del material. Al recibir un haz de luz, los sólidos no homogéneos reflejan la radiación en varias direcciones por la superficie a lo que se le conoce como radiación especular. El modelo usado en DRS es el SKM (Schuster, Kubelka, Munk) [56]. El fenómeno de la

reflexión se lleva a cabo en una capa de espesor infinita (R_{∞}) mediante la siguiente expresión:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde:

$F(R_{\infty})$ = Función de SKM

(R_{∞}) = Coeficiente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente

s = Coeficiente de dispersión

k = Coeficiente de absorción molar del analito c y se calcula: $k=2.302\epsilon c$

ϵ = Absortividad molar

c = Concentración molar del analito

Es posible determinar la energía de borde (E_g) de las especies de óxidos de molibdeno presentes en el catalizador y relacionarla con la dispersión de éstas como se muestra en la Figura 4.6. La energía de borde de adsorción y el coeficiente de absorción α están relacionados por la ecuación [56]:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Ec.14}$$

Donde:

α = Coeficiente de absorción

h = Constante de Planck (4.135732×10^{-15} eVs)

ν = Frecuencia

C_1 = Constante de proporcionalidad

Si se sabe que $k = 2\alpha$ la ecuación anterior se puede escribir de la siguiente manera:

$$[F(R_\infty)hv]^2 = C_2(hv - E_g) \quad \text{Ec. 15}$$

Para obtener la energía de borde se hace la gráfica de $[F(R_\infty)hv]^2$ en función de la energía en eV como se muestra en la Figura 4.6, por medio de la siguiente ecuación:

$$E(\text{eV}) = h \frac{c}{\lambda} = hv \quad \text{Ec. 16}$$

Donde:

λ = longitud de onda

c = velocidad de la luz en el vacío

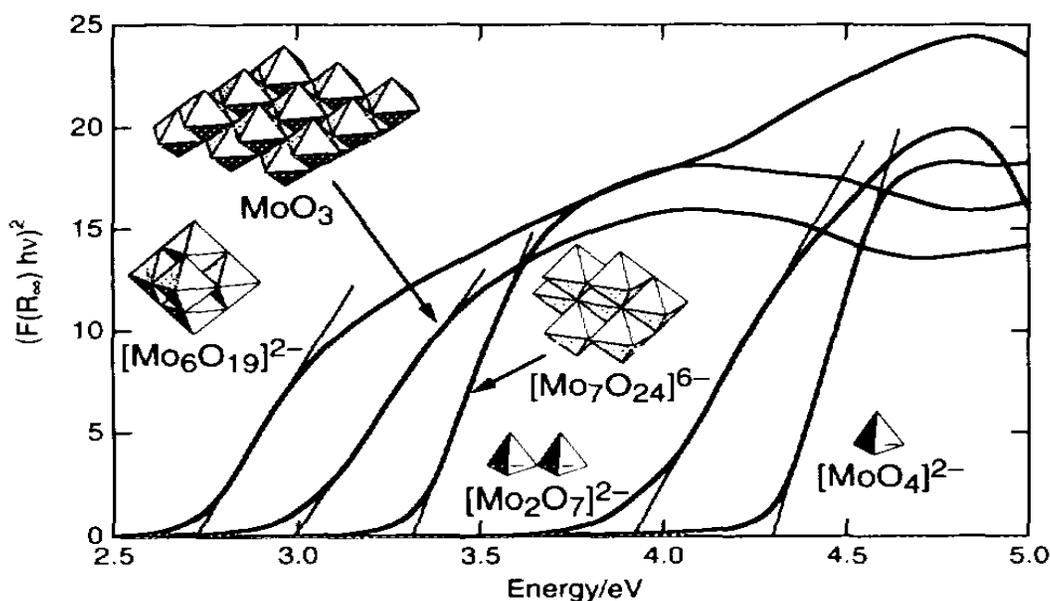


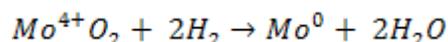
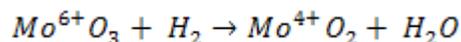
Figura 4.6 Energías de borde de las especies de Mo oxidado [57].

El equipo utilizado para esta técnica fue un espectrómetro Cary 100 Conc. UV-Vis Spectrophotometer marca Varian con aditamento Harrick Praying Mantis y usando politetrafluoroetileno como referencia.

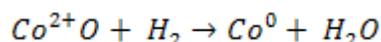
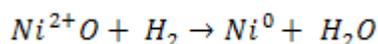
4.2.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Por medio de esta técnica se caracterizó la reducibilidad de las especies metálicas de los catalizadores y se obtuvo el grado de reducción de las especies metálicas. En esta técnica el precursor catalítico en su estado oxidado es sometido en condiciones de incremento programado de temperatura a una mezcla de gases reductores que fluye a través de él (generalmente hidrógeno diluido en un gas inerte). La velocidad de reducción es continuamente medida por medio del monitoreo de la composición del gas a la salida de la celda de TPR [55].

Los óxidos de Mo^{6+} presentes en los catalizadores preparados se reducen en dos etapas de acuerdo a las siguientes ecuaciones químicas [58].



Mientras que la oxidación del Ni^{2+} ó Co^{2+} ocurre en una sola etapa:



Antes de llevar a cabo el análisis se calcinaron las muestras para eliminar la humedad a $400^\circ C$ durante 3 h a una rapidez de $10^\circ C/min$, posteriormente en un reactor U de cuarzo se colocaron 0.03 g de catalizador, el cual se colocó en el equipo para el calentamiento de la muestra con un flujo de H_2 en Ar (10% vol H_2) con un aumento de temperatura de $10^\circ C/min$ desde la temperatura ambiente hasta $1000^\circ C$.

El equipo utilizado fue el AutoChem II 2920 de Micromeritics equipado con un detector de conductividad térmica.

También fue determinado el consumo de hidrógeno haciendo la integración del área bajo la curva del termograma y se calculó el grado de reducción α como relación de la cantidad de H_2 consumido a la cantidad teórica de H_2 requerido para la reducción completa de Mo y Ni (Co), de acuerdo a la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{\text{Consumo experimental de } H_2}{\text{Consumo teórico de } H_2} \times 100 \quad \text{Ec. 17}$$

Además se determinaron las temperaturas de reducción de diferentes especies metálicas en cada una de las muestras (Anexo 2).

4.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico es un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir muchos y variados tipos de análisis térmicos dependiendo de las propiedades medidas y los programas de temperatura. En este trabajo los catalizadores preparados sin calcinar se caracterizaron mediante esta técnica. El equipo de análisis térmico utilizado fue una termobalanza marca Mettler-Toledo, modelo TGA/SDTA 851^e y el análisis se realizó desde la temperatura ambiente

(~25°C) hasta 1000°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de aire.

4.2.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Los catalizadores en su estado sulfurado se analizaron por HRTEM. La muestra se preparó sulfurando el catalizador y colocándolo en heptano (Aldrich, 99%) para evitar su oxidación. El equipo usado fue un microscopio electrónico HRTEM 2010 JEOL a 200 kV con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

4.3 Caracterización de disoluciones por UV-visible

La transmitancia y la absorbancia se miden en un espectrofotómetro y la solución de analito se debe contener en un tubo o celda. En la Figura 4.7 se observa la reflexión que ocurre en las interfases: aire - pared y pared - solución, además la atenuación de un haz puede ocurrir por dispersión de las moléculas grandes y a veces por absorción de las paredes del recipiente.

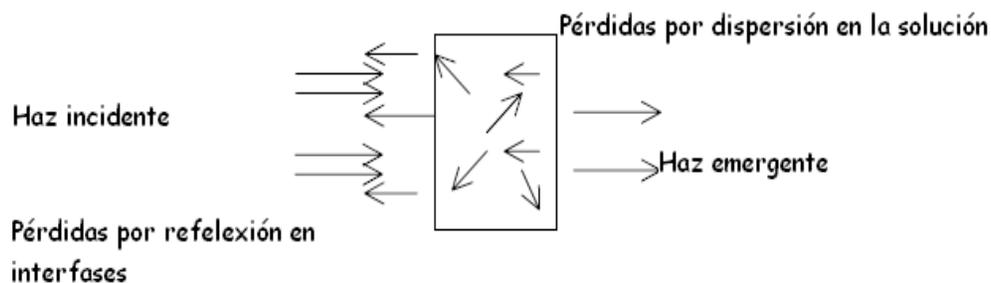


Figura 4.7 Pérdidas de radiación por reflexión y dispersión [59].

Para compensar estos efectos, la potencia del haz transmitido por la solución del analito es comparada comúnmente con la potencia del haz transmitido por una celda que contiene disolvente. La transmitancia se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$T = \frac{P_{\text{disolución}}}{P_{\text{disolvente}}} = \frac{P}{P_0}$$

A manera de hacer que los instrumentos den lectura directa en porcentaje de transmitancia, se efectúan dos ajustes preliminares llamados 0 %T y 100 %T. el ajuste del 0 %T se lleva a cabo mediante un cierre mecánico del detector y el ajuste del 100 %T se hace con el cierre abierto y el solvente en el camino de la luz.

Ley de Beer

La ley de Beer se explica con la siguiente ecuación

$$\log \frac{P}{P_0} = \epsilon b c = A$$

La ecuación anterior se utiliza para calcular la absorbancia, donde ϵ es la absorptividad molar y tiene unidades de $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ [50]. El equipo utilizado para esta técnica fue un espectrómetro Cary 100 UV-Vis Spectrophotometer marca Varian.

Esta técnica se empleó para saber si se forman complejos en la disolución promotor-ligante.

5. RESULTADOS

5.1 Caracterización de disoluciones por UV-visible

Con la técnica de UV-Visible se realizaron los espectros de las disoluciones promotor-ligante empleadas para preparar los catalizadores. Esta técnica se empleó para saber si se forman complejos entre las especies de Ni (Co) y ligantes empleados.

Los resultados que se muestran en la Figura 5.1 (A) corresponden a las disoluciones de Ni con los ligantes y también el de Ni (II) sin ligantes como referencia. En el espectro de Ni (II) se observan 3 bandas: en 290-300 nm, 390-400 nm y la tercera en 700-720 nm que son las bandas características del metal en solución acuosa ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [59, 60].

En los espectros de las soluciones promotor-ligante se observa que se conserva la primera banda 290-310 nm, que corresponde a transiciones electrónicas $\pi - \pi^*$. Para la segunda y tercera bandas ocurre un desplazamiento de tipo hipsocrómico (efecto grande, normalmente mayor a 30 nm) que corresponde a transiciones electrónicas $n - \pi^*$, lo que indica que se forman complejos [61, 62].

En la Figura 5.1 (B) se muestran los espectros de las disoluciones de Co con los ligantes y al igual que con los de Ni se preparó como referencia la disolución de Co (II) sin ligantes. En esta figura se ven resultados diferentes que para el caso de Ni. Para el espectro de referencia de Co (II) sin ligantes se observan dos bandas: una en 300-310 nm y otra en 500-520 nm, las cuales son características del metal en solución acuosa [59, 60].

En las disoluciones promotor-ligante se observaron dos señales, una en 370-390 nm y otra en 500-520 nm, éstas no corresponden a las bandas observadas en el espectro de referencia de Co (II). Debido a esto, se hizo la prueba con la disolución de Co (III) y se observó que el espectro de éste tiene dos señales: una en 370-390 nm y otra en 600-620 nm y las bandas de las disoluciones promotor-ligante corresponden a esta referencia. Se conserva la primera banda 350-370 nm, que corresponde a transiciones electrónicas $\pi - \pi^*$ y en la segunda ocurre un desplazamiento hipsocrómico que corresponde a transiciones electrónicas $n - \pi^*$, lo que indica que se forman complejos de Co con los ligantes de tipo EDTA y además, el estado de oxidación de Co cambió de +2 a +3 [61, 62].

Lo anterior ocurre con el Co (II) y no ocurre con el Ni (II) debido a la configuración electrónica de los dos metales. En el Ni (II) quedan 8 electrones en la capa 3d, mientras que en el Co (II) quedan 7 en la misma capa, o sea que un electrón de la capa de valencia queda sin par, por lo que la oxidación de Co (II) a Co (III) ocurre fácilmente. La hibridación de los orbitales del metal para coordinarse con los ligantes y formar

complejos para los dos es de tipo sp^3d^2 que corresponde a una geometría octaédrica, como se muestra en la Figura 5.2 [60, 63]. Dependiendo de la estabilidad de los complejos formados, la actividad de los materiales preparados será diferente.

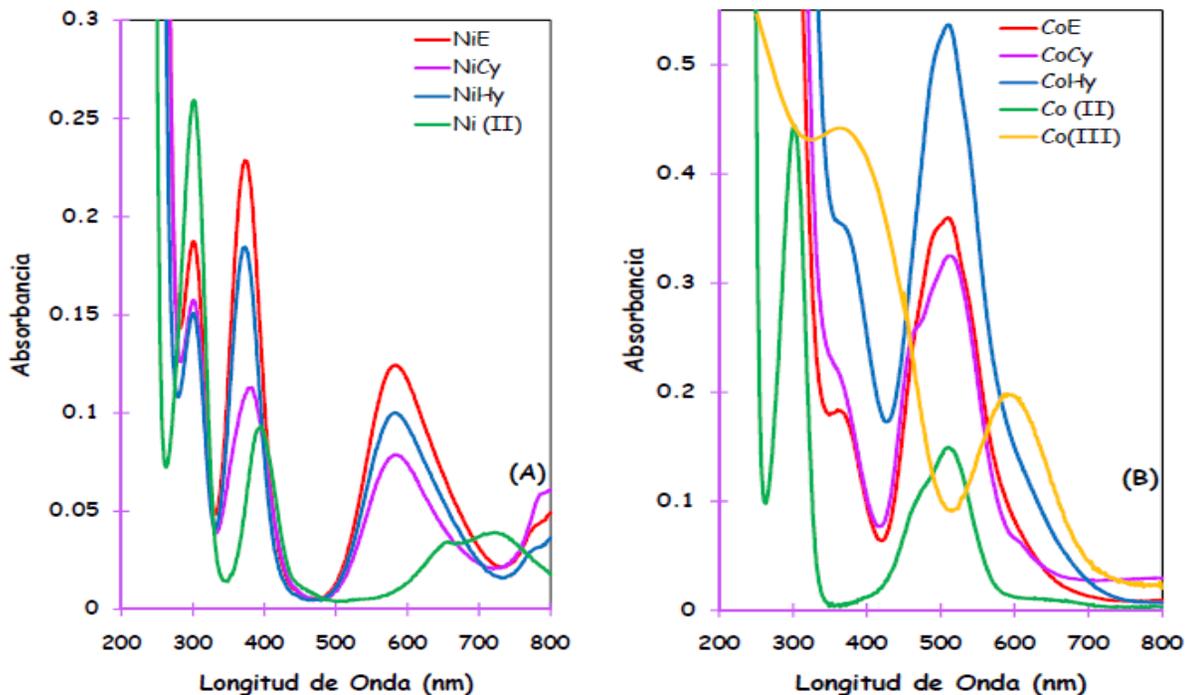


Figura 5.1 Espectros de UV-Visible en disolución de los promotores (A) Ni y (B) Co con y sin ligantes.

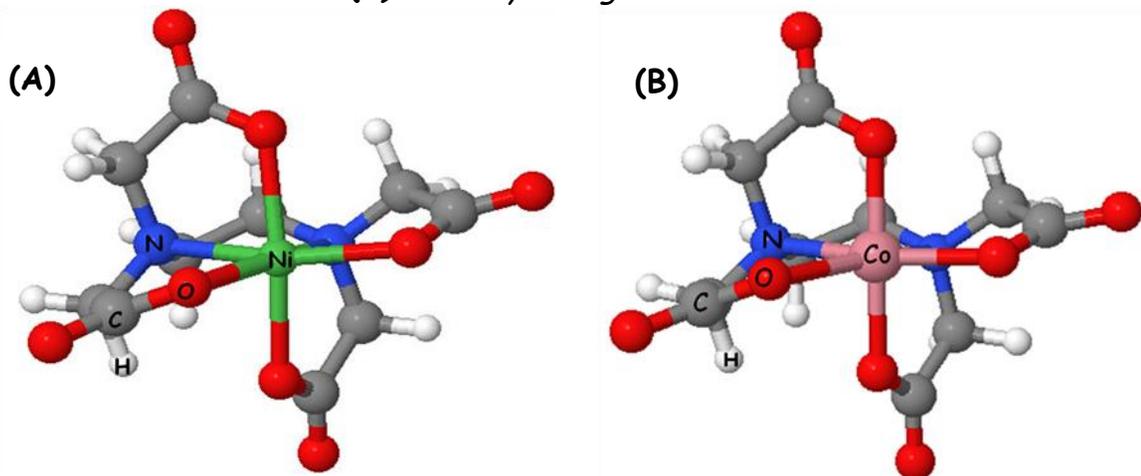


Figura 5.2 Estructura de los complejos (A) Ni-EDTA y (B) Co-EDTA.

En la Tabla 5.1 se observa que los valores más altos de log K corresponden a los complejos más estables [62].

Tabla 5.1 Valores de log K para los compuestos de coordinación formados

Compuesto de coordinación	log K
[Ni(EDTA)] ²⁻	18.6
[Ni(CyDTA)] ²⁻	19.4
[Ni(HyEDTA)] ²⁻	17.0
[Co(EDTA)] ²⁻	16.3
[Co(CyDTA)] ²⁻	19.6
[Co(HyEDTA)] ²⁻	14.4

K = constante de equilibrio de formación de compuestos de coordinación

5.2 Caracterización del soporte y catalizadores

5.2.1 Fisorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción - desorción de N₂ obtenidas para el soporte y las referencias de catalizadores NiMo y CoMo sin ligantes se muestra en la Figura 5.3. En la Figura 5.4 se presentan las isothermas correspondientes de los catalizadores de NiMo y CoMo preparados con ligantes. Si se hace la comparación de la isoterma original del soporte SBA-15 y de los distintos catalizadores, se observa que a pesar de la impregnación tanto de la fase activa (MoO₃) como del precursor (NiO ó CoO) con los ligantes (E, Cy ó Hy) la forma se mantiene. Las isothermas de las figuras mencionadas son del tipo IV característica de sólidos mesoporosos y presentan histéresis tipo H1, lo cual concuerda con un material con poros cilíndricos de tamaño y forma uniforme.

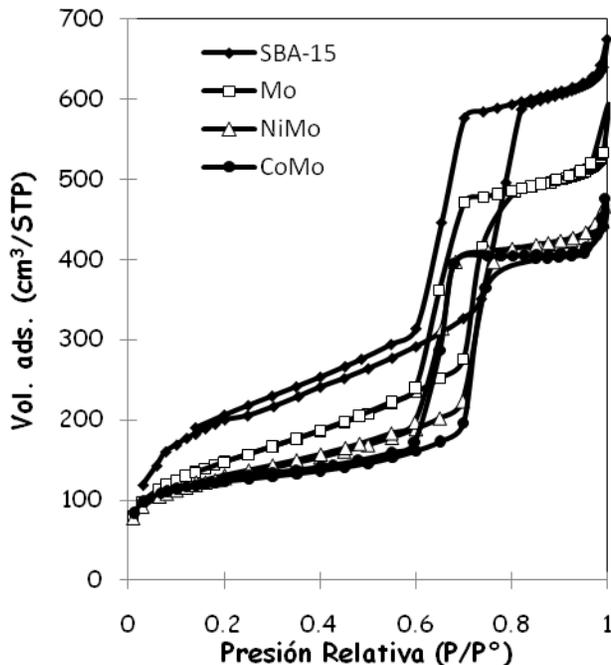


Figura 5.3 Isothermas de adsorción - desorción de N_2 del soporte SBA-15 y catalizadores de Mo, NiMo y CoMo.

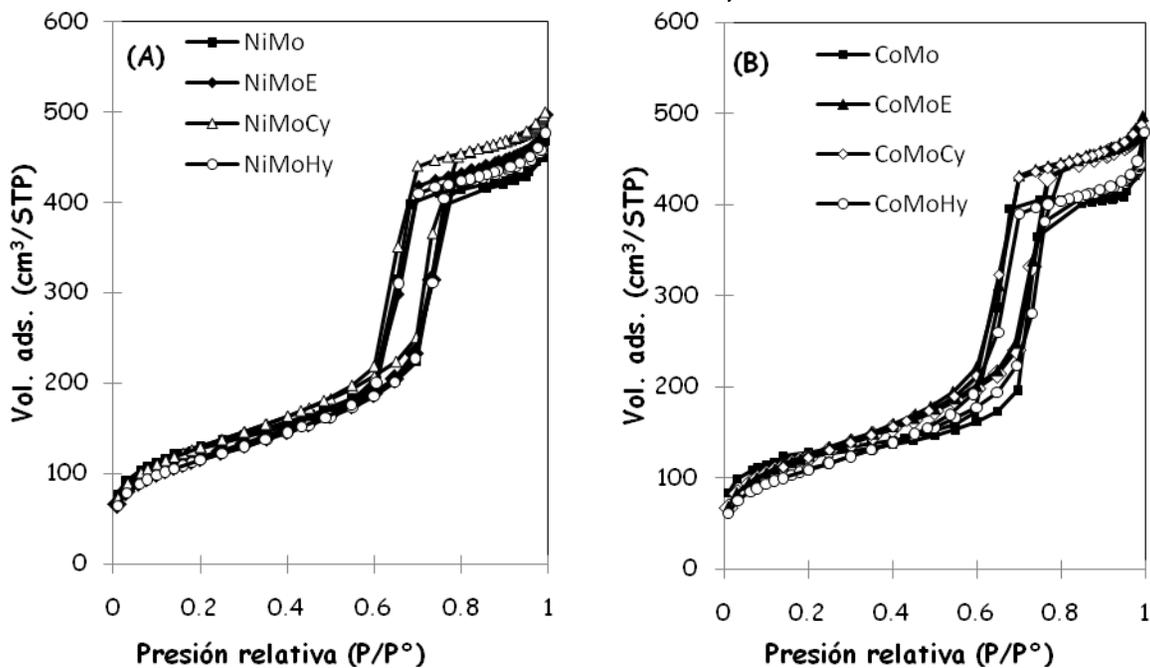


Figura 5.4 Isothermas de adsorción - desorción de los catalizadores de (A) NiMo y (B) CoMo con y sin ligandos.

En la Tabla 5.2 se muestran las propiedades texturales del soporte y los catalizadores empleados.

Tabla 5.2 Propiedades texturales del soporte y catalizadores.

MUESTRA	S_{BET} (m ² /g)	S_{μ} (m ² /g)	D_{pads} (Å)	D_{pdes} (Å)	V_{μ} (cm ³ /g)	V_p (cm ³ /g)
SBA-15	736	117	74	57	0.05	0.98
Mo	498	80	75	54	0.05	0.81
NiMo	452	113	72	64	0.05	0.72
NiMoE	426	50	73	64	0.02	0.72
NiMoCy	420	42	73	54	0.01	0.76
NiMoHy	416	45	83	55	0.02	0.71
CoMo	426	228	83	66	0.09	0.61
CoMoE	451	47	73	63	0.02	0.75
CoMoCy	443	42	73	54	0.01	0.74
CoMoHy	398	32	83	63	0.01	0.68

S_{BET} Área superficial BET

S_{μ} Área de microporos

D_{pads} Diámetro de poro de adsorción

D_{pdes} Diámetro de poro de desorción

V_{μ} Volumen de microporos

V_p Volumen total de poros

En ésta se observa la disminución de área superficial de aproximadamente 200 m²/g después de la incorporación de la fase activa (Mo) y del precursor (Ni ó Co) con el ligante. La misma tendencia se observa en el área de microporos y el volumen total de poros, tanto para los catalizadores de Ni como para los de Co. Si se compara entre ligantes; el EDTA para los dos promotores (Ni y Co) provee los valores más altos S_{BET} y S_{μ} en comparación con los otros ligantes, lo cual indica que tiene mayor área disponible para que se lleve a cabo la reacción.

5.2.2 Difracción de Rayos X de polvos (DRX polvos)

La Figura 5.5 (A) se muestra los difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores de Mo promovidos por Ni. Para el catalizador de Mo se observó la presencia de la fase cristalina de MoO_3 (JCPDS 35-0609,

Anexo 4) y en los difractogramas de los catalizadores promovidos por Ni con y sin ligantes ya no se observó ésta fase, lo que indica que los óxidos están bien dispersos en la superficie, desde la adición del promotor.

En la Figura 5.5 (B) se muestran los difractogramas de los catalizadores de Mo promovidos por Co, con y sin ligantes. En el difractograma del catalizador de Mo se observó la fase cristalina de $\diamond MoO_3$. En el catalizador de CoMo sin ligantes, ya no se observó la presencia de ésta fase, pero se formó fase cristalina $*\beta-CoMoO_4$ (JCPDS 21-868, Anexo 4). La presencia de esta fase es una de las razones en las diferencias en las propiedades de los catalizadores de NiMo y CoMo, ya que es más difícil reducir partículas grandes de $CoMoO_4$ que las especies de MoO_3 dispersas [28]. En los catalizadores de Co con ligantes ya no se observó la presencia de la fase cristalina $*\beta-CoMoO_4$, lo que indica que una de las funciones de los ligantes fue dispersar mejor las especies en la superficie de los catalizadores.

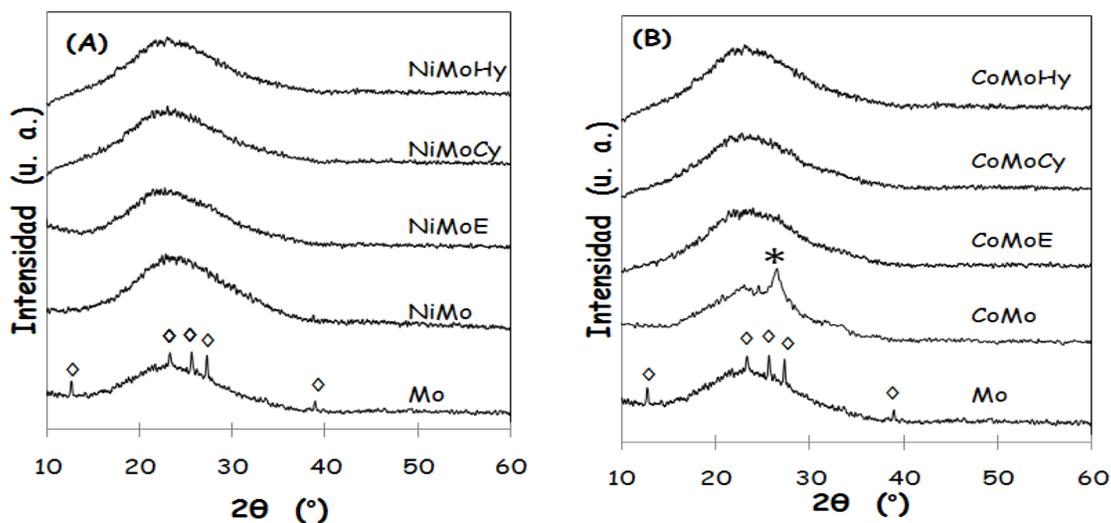


Figura 5.5 Difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores de Mo promovidos por (A) Ni y (B) Co con y sin ligantes. $\diamond MoO_3$, $*\beta-CoMoO_4$

5.2.3 Difracción de Rayos X de ángulos bajos (DRX a. b.)

En los difractogramas de ángulos bajos que se presentan en la Figura 5.6 se observan tres señales bien definidas que corresponden a los planos (100), (110) y (200) del arreglo hexagonal de poros del SBA-15. La señal más intensa es la del plano (100).

También se calculó el parámetro de celda unitaria a que es la distancia entre los centros de dos mesoporos contiguos, y el espesor de pared δ que es la diferencia entre el parámetro de celda a y el diámetro de poro determinado a partir de la isoterma de desorción de nitrógeno. Para estos cálculos se usó la metodología que se describe en el desarrollo experimental (Ec. 12). Los datos se muestran en la Tabla 5.3.

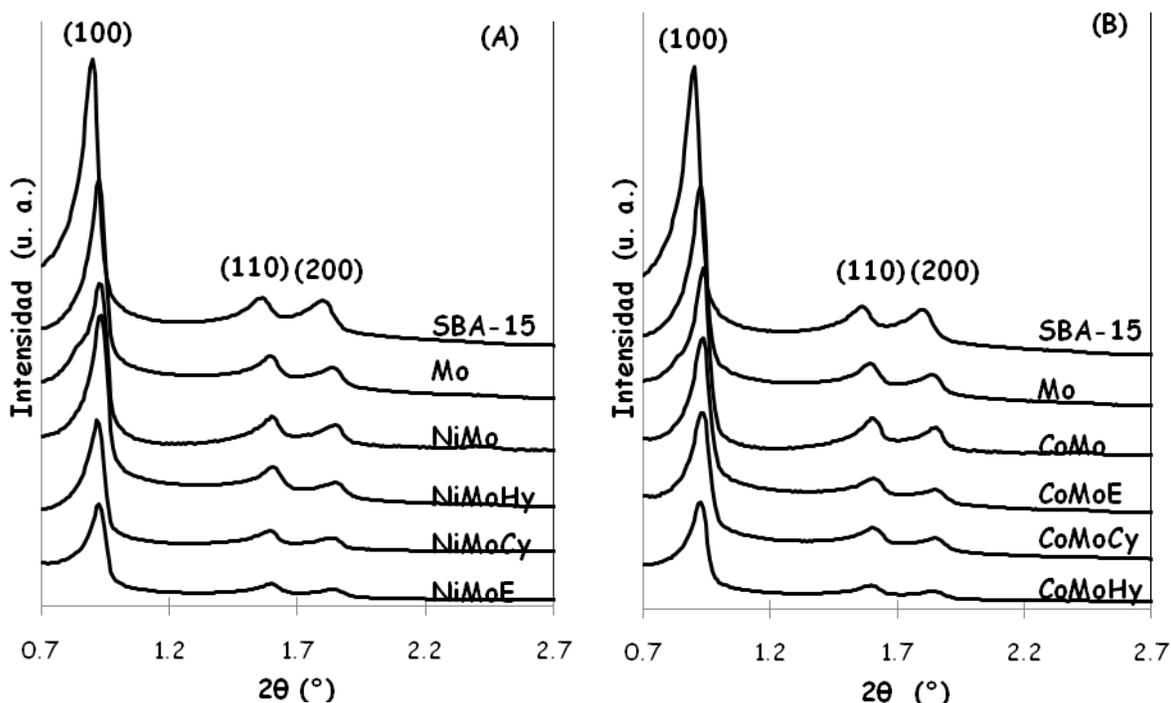


Figura 5.6 Difractogramas de rayos X de ángulos bajos del soporte SBA-15 y los catalizadores Mo, (A) NiMo y (B) CoMo con y sin ligantes.

Tabla 5.3 Parámetros de celda unitaria a y espesor de pared δ del soporte y los catalizadores preparados.

Catalizador	$2\theta(^{\circ})$	$d_{(100)}$	a (Å)	δ (Å)
SBA-15	0.90	98	113	56
Mo	0.92	96	111	56
NiMo	0.93	95	110	45
NiMoE	0.91	97	112	48
NiMoCy	0.91	97	112	58
NiMoHy	0.93	95	110	54
CoMo	0.92	96	111	44
CoMoE	0.91	97	112	49
CoMoCy	0.92	96	111	56
CoMoHy	0.91	97	112	49

Los datos obtenidos concuerdan con los reportados para una fase mesoporosa hexagonal como la del SBA-15 y los catalizadores correspondientes [22, 25].

5.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

En la Figura 5.7 se muestran los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores preparados, en donde se utiliza como referencia el catalizador de Mo en el que se puede distinguir una banda ancha entre 200-350 nm que corresponde a la presencia de una mezcla de especies tetraédricas de Mo y octaédricas de diferentes grados de aglomeración.

Se observa en todos los casos que la adición del promotor con ligante aumenta la intensidad de la señal en los espectros. Lo anterior ocurre en los catalizadores promovidos por Ni con y sin ligantes (A). En los espectros de los catalizadores promovidos por Co (B), se observa el

mismo efecto, excepto para el catalizador CoMoCy en donde la intensidad de la señal no aumenta.

En los espectros mostrados en la Figura 5.7 se observa para los catalizadores promovidos por Ni y Co una señal leve en 280-330 nm que corresponde a las especies de Mo octaédrico aglomerado, también se ve una señal en 260-280 nm que corresponde a la especie de Mo tetraédrico y Mo octaédrico disperso, siendo la señal entre 260-280 nm más intensa.

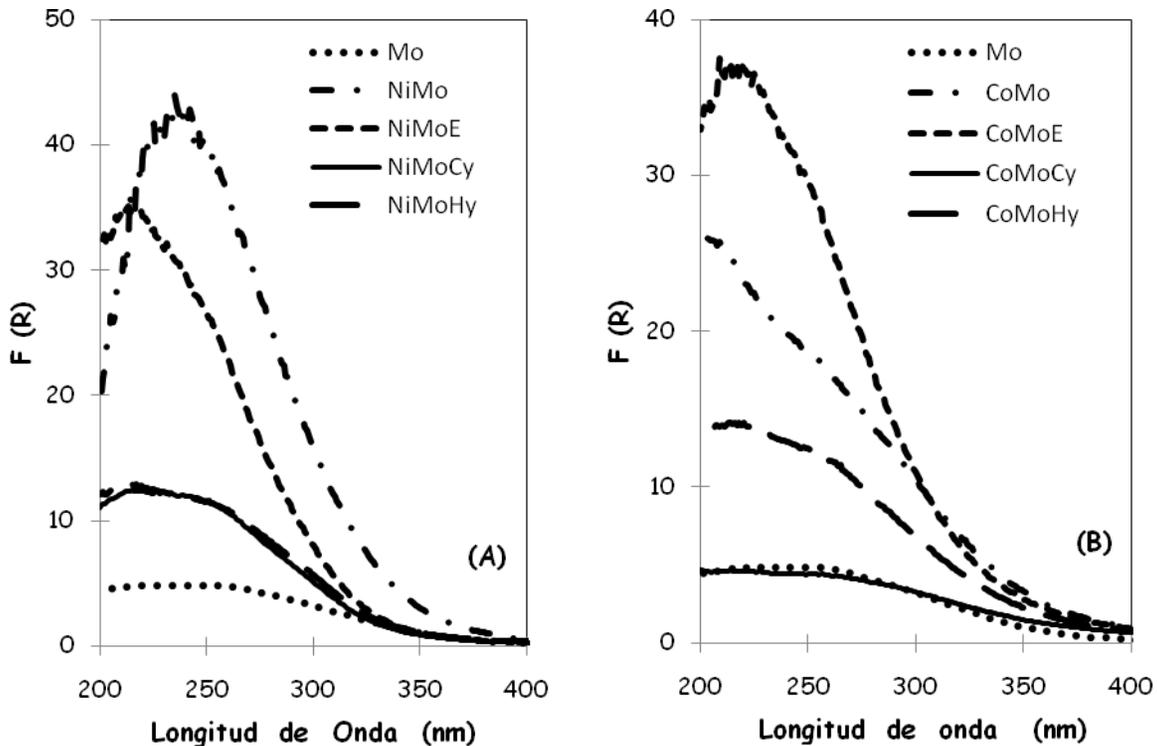


Figura 5.7 Espectros de reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores de Mo, (A) NiMo y (B) CoMo con y sin ligantes.

A partir de los espectros de DRS se calculó la energía de borde (E_g) (Anexo 3), la cual aporta información acerca de la dispersión de los óxidos metálicos en los catalizadores. Se puede observar que para la

serie de catalizadores de Ni, la energía de borde aumenta con el empleo de los ligantes del tipo EDTA. Por lo tanto se puede confirmar que la adición de ligantes mejora la dispersión de las fases activas. Sin embargo, esto no ocurre con la serie de catalizadores preparados con Co. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4 Energía de borde de absorción (E_g) de los catalizadores preparados.

Catalizador	E_g (eV)
Mo	3.2
NiMo	3.2
NiMoE	3.8
NiMoCy	3.6
NiMoHy	3.6
CoMo	3.4
CoMoE	3.4
CoMoCy	3.3
CoMoHy	3.4

También se hicieron los espectros de una serie de muestras impregnadas solamente con promotor y ligante (Figura 5.8), obteniéndose para los catalizadores de Ni (A) una banda entre 410-430 nm la cual es característica del Ni (II) en coordinación octaédrica. Por su parte en los espectros de catalizadores de Co (B) las bandas obtenidas concuerdan bien con las señales características del Co (III), lo que confirma que ocurre la oxidación de Co (II) a Co (III) debido a la interacción con los ligantes. El efecto similar también fue visto en los resultados de UV-Visible en disolución.

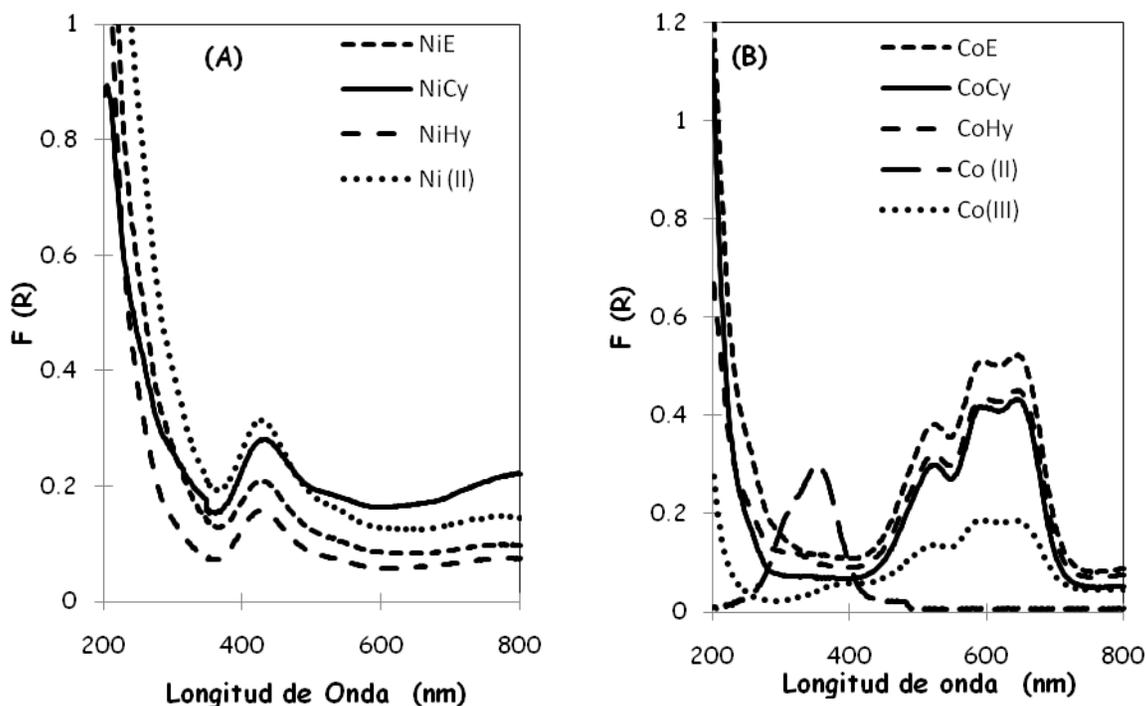


Figura 5.8 Espectros de reflectancia difusa UV-Visible de los promotores (A) Ni y (B) Co con ligantes.

5.2.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Con ésta técnica se puede analizar la facilidad de reducción de las especies metálicas presentes en los catalizadores, que en este caso son los óxidos de Mo, Ni y Co. En la Figura 5.8 se muestran los termogramas de las series de catalizadores promovidos por Ni y Co con y sin ligantes. También se muestran los resultados obtenidos para el catalizador de Mo sin promotor. En este termograma se observaron dos picos bien definidos; uno en 515°C que corresponde al Mo octaédrico disperso, otro en 640°C que corresponde al MoO₃ y el consumo de hidrógeno en toda la región de 600 - 1000°C que se puede atribuir a la señal de Mo en coordinación tetraédrico. Para los catalizadores de (A) Ni se observó también la banda de reducción característica del Mo octaédrico disperso

se desplaza a temperatura menor ($\approx 400^\circ\text{C}$) y su intensidad crece significativamente. La intensidad de las señales disminuye notablemente entre 600 y 1000°C . Estos resultados indican que cuando se adiciona primero el promotor y el promotor-ligante hay una mejor dispersión de las especies de Mo en los catalizadores y la proporción de Mo tetraédrico decrece junto con el incremento de la cantidad de Mo disperso en coordinación octaédrica.

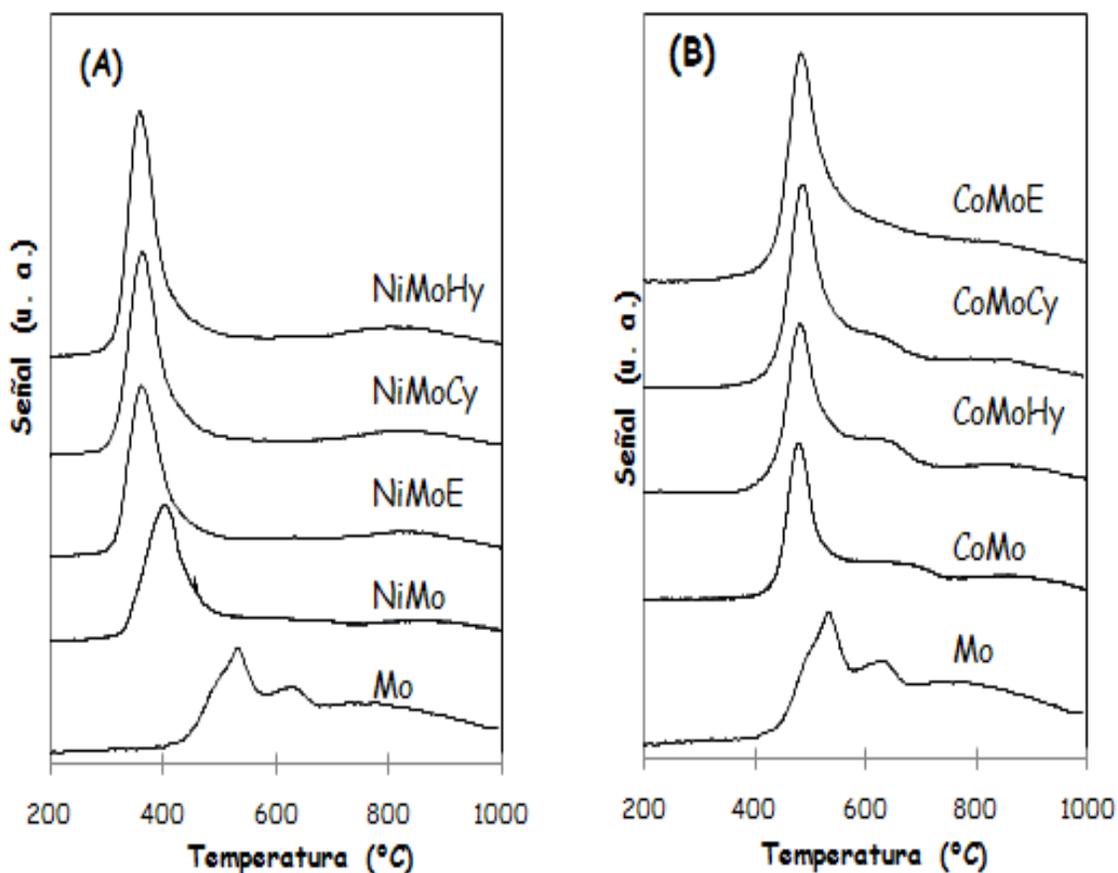


Figura 5.9 Termogramas de reducción de los catalizadores de Mo promovidos por (A) Ni y (B) Co con y sin ligantes.

Para los catalizadores preparados con Co (B) no se observó un comportamiento similar.

Al adicionar el precursor (con y sin ligantes), cambio la posición del pico de reducción máximo a 480°C y su intensidad creció. Este resultado junto con los valores de las energías de borde de absorción parece indicar que mejoró la dispersión de Mo octaédrico con la incorporación del Co ó Co-ligante en estos materiales. La proporción relativa de las especies octaédricas dispersas creció a expensas del Mo en coordinación tetraédrico que se reduce a temperaturas mayores (700 - 900°C) y cuya presencia se observa claramente en el termograma del catalizador Mo/SBA-15.

La reducción de Mo^{6+} de la fase cristalina $\beta\text{-CoMoO}_4$ detectada por DRX se notó en el perfil de reducción del catalizador de CoMo (entre 750-1000°C) y esta señal desapareció en los perfiles de reducción de los catalizadores preparados con ligantes.

Tabla 5.5 Temperatura de reducción, consumo de hidrógeno y grado de reducibilidad de los catalizadores preparados (Anexo 2).

Catalizador	Volumen experimental de H_2 (mL/g)	Grado de reducibilidad calculado α	Temperatura del pico principal de reducción (°C)
Mo	45.4	80.11	515
NiMo	42.7	65.15	405
NiMoE	54.6	88.31	367
NiMoCy	52.8	80.56	365
NiMoHy	57.2	87.27	360
CoMo	41.7	63.48	475
CoMoE	64.8	98.65	478
CoMoCy	44.1	67.13	480
CoMoHy	65.9	89.32	485

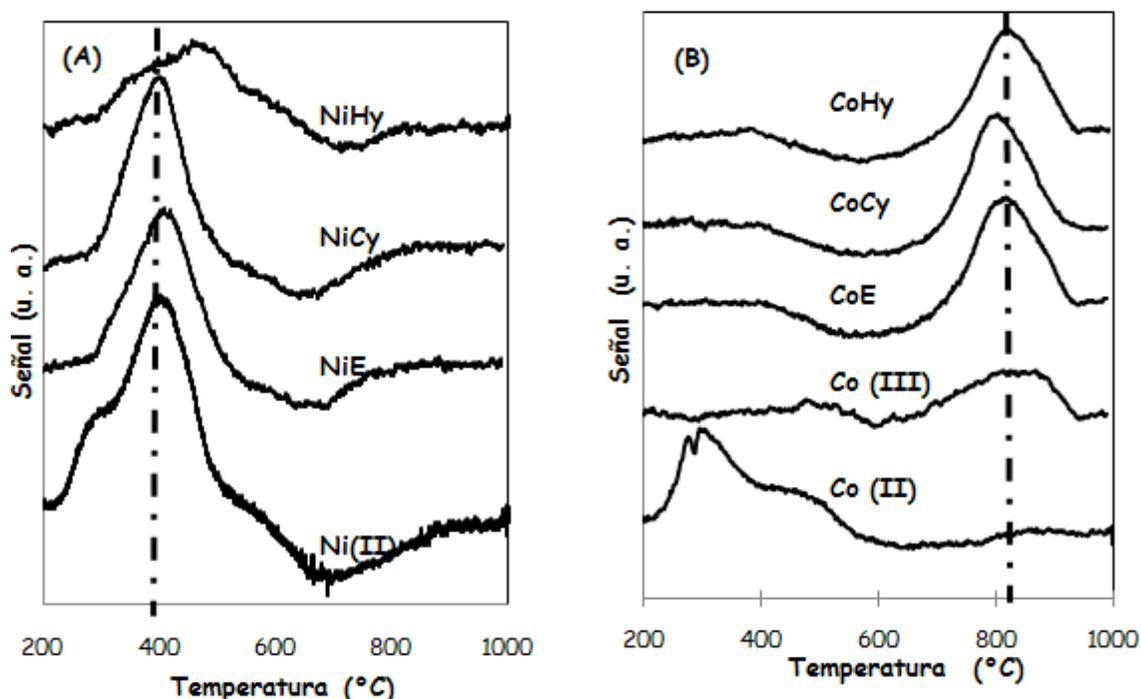


Figura 5.10 Termogramas de reducción de los catalizadores de (A) Ni y (B) Co con y sin ligantes.

También se hicieron los termogramas de reducción para las muestras de Ni sin ligantes y Ni-Ligante. Para el catalizador preparado sin ligantes se observó el pico de reducción característico de Ni (II) en coordinación octaédrica en 375 °C. La posición de este pico prácticamente se conservó para las muestras con ligantes como se muestra en la Figura 5.10 (A).

En los termogramas de reducción de las muestras de Co con y sin ligantes que se muestran en la Figura 5.10 (B). Se observa que la reducción de Co (II) sin ligantes ocurre cerca de 270 °C cuando la reducción de Co (III) tiene lugar a temperatura significativamente mayor, a 805 °C. Los picos de reducción de los catalizadores de Co-ligante también están situados alrededor de 800 - 810°C, lo que confirma la presencia de

Co (III) en estos catalizadores como ya se había observado en las pruebas de DRS UV-Visible y UV-Visible en disolución.

5.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico permite ver la variación de la masa de la muestra, mientras ésta se somete a un programa controlado de temperatura. En la Figura 5.11 se muestran los termogramas de los catalizadores preparados. Se observa que la primera disminución registrada de masa tiene lugar en un intervalo de temperatura entre 95°C - 110°C y corresponde al proceso de deshidratación (ya que las muestras pueden hidratarse con el ambiente dependiendo del manejo que se les dé). Cabe mencionar que las muestras que se analizaron por esta técnica no fueron calcinadas previamente, ya que el objetivo de este análisis fue determinar la temperatura a la que se eliminan los ligantes utilizados.

Para los catalizadores preparados con Ni (A) y Co (B) se utilizaron como referencias los catalizadores de Mo, NiMo y CoMo sin ligantes. En todos los termogramas se calculó la pérdida de masa entre 200°C - 400°C que es la temperatura de eliminación de ligantes del catalizador. Se encontró que en este intervalo de temperatura prácticamente se pierde el porcentaje equivalente a la masa de ligante utilizado presente en el catalizador (aproximadamente 25%). De acuerdo a estos resultados se decidió calcinar los catalizadores a 500°C por 4h, ya que en estas

condiciones se deben eliminar por completo los ligantes dando origen a catalizadores de NiMo y CoMo sin impurezas orgánicas.

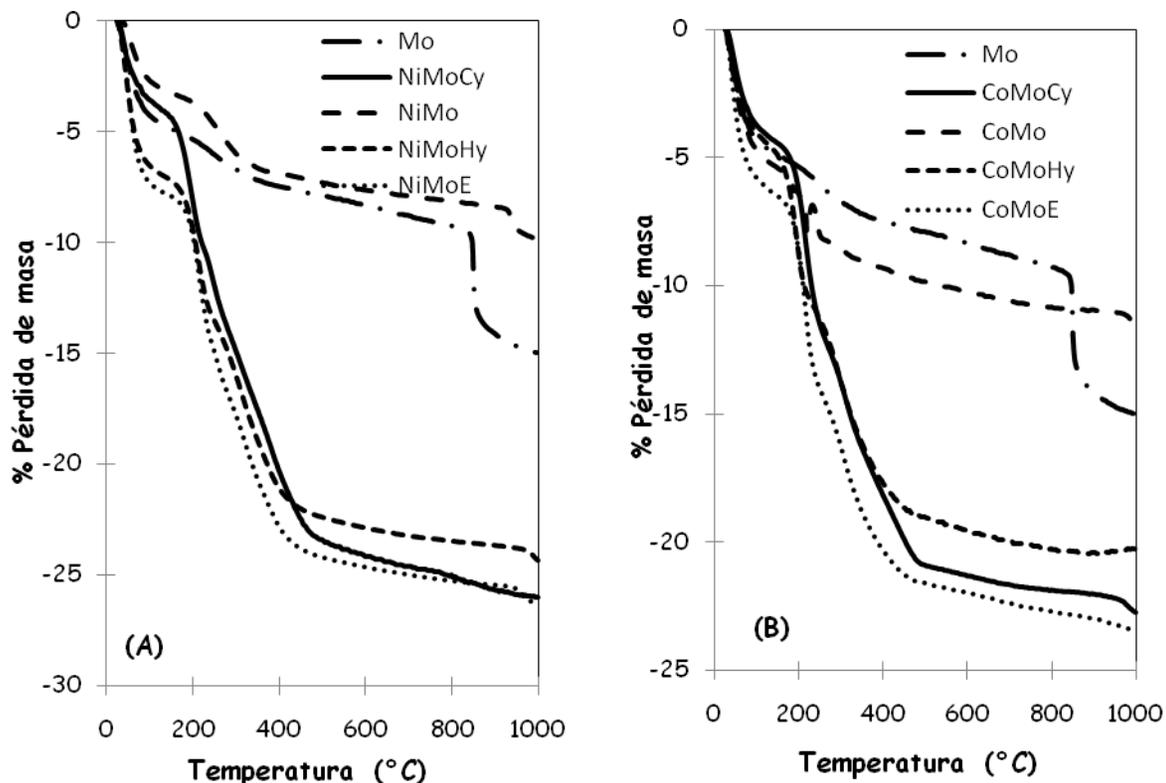


Figura 5.11 Análisis termogravimétrico de los catalizadores de Mo promovidos por **A)** Ni y **B)** Co con y sin ligantes.

Para verificar los datos anteriores también se llevó a cabo la prueba de análisis termogravimétrico a las muestras de soporte impregnadas con promotor-ligante sin Mo (Figura 5.12). Se utilizó como referencia el soporte impregnado con el metal sin ligante y se puede observar que la pérdida máxima de masa (aproximadamente 25% de las muestras que se impregnaron con la solución promotor-ligante) también se ubica entre 200 - 400 °C.

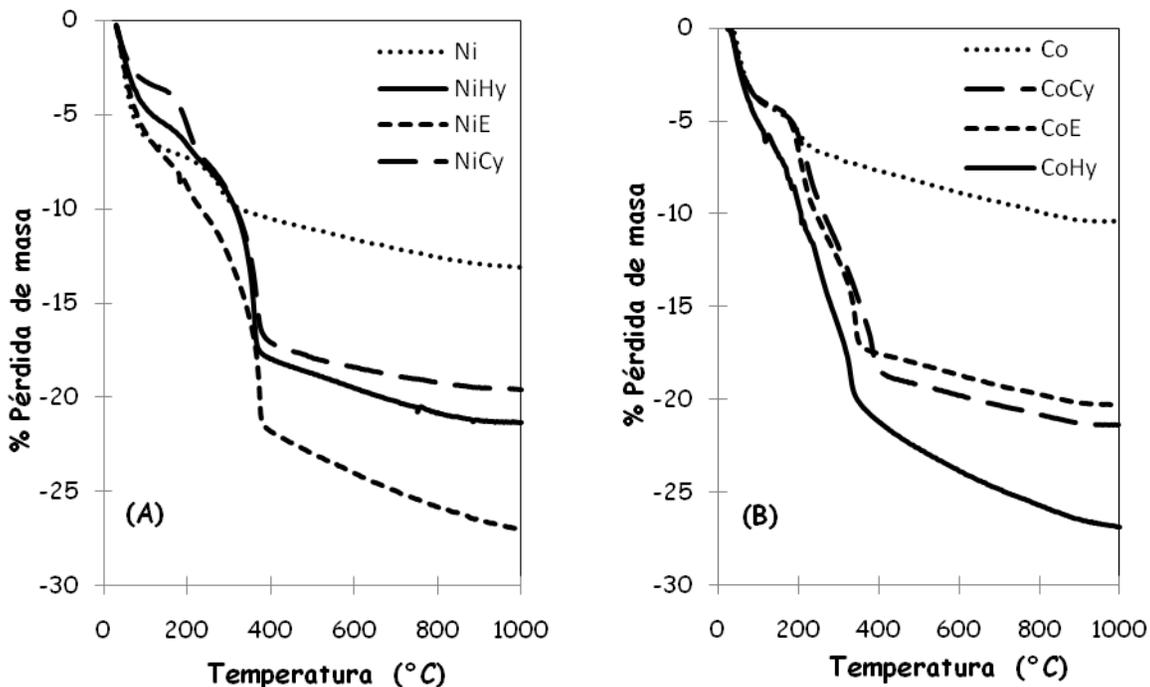


Figura 5.12 Análisis termogravimétrico de los promotores A) Ni y B) Co con y sin ligantes.

5.2.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Ésta técnica se empleó para analizar la estructura de los catalizadores preparados (tamaño y grado de apilamiento de las especies sulfuradas). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6 Longitud y apilamiento promedios de de los sulfuros presentes en los catalizadores estudiados.

Catalizador	Longitud promedio (Å)	Apilamiento promedio (# pilas)
Mo	41.6	4.0
NiMo	30.4	2.9
NiMoE	26.1	2.5
CoMo	31.7	3.7
CoMoE	30.6	3.3

En el catalizador de Mo (Figura 5.13) la longitud de los sulfuros fue de 20 - 55 Å y el promedio calculado fue de 41.6 Å. El apilamiento observado fue de 2 - 4 pilas, en el cual el 52% correspondió a 4 pilas. Con la incorporación de los promotores al catalizador de Mo cambió la morfología de los catalizadores.

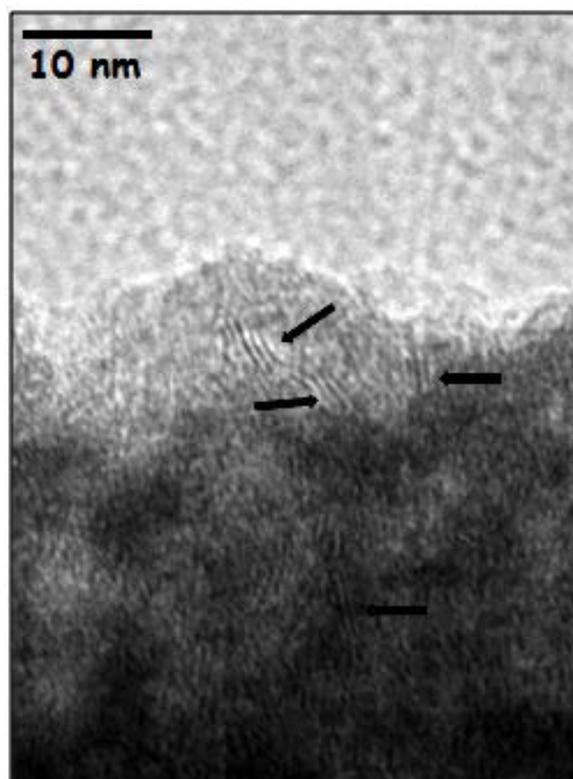


Figura 5.13 Micrografía de HRTEM del catalizador de Mo.

En la Figura 5.14 se muestran las micrografías de los catalizadores (A) NiMo y (B) CoMo. La longitud de los sulfuros para el catalizador NiMo sin ligantes fue de 20 - 40 Å y la distribución del apilamiento fue mayor que en el catalizador de Mo, ya que se encontraron sulfuros de 2 - 6 pilas, con un promedio de 2.9 pilas. En el catalizador CoMo sin ligantes la longitud de los sulfuros se disminuyó a 31.7 Å en promedio y el apilamiento fue de 2 - 7 pilas con un promedio de 3.7 pilas.

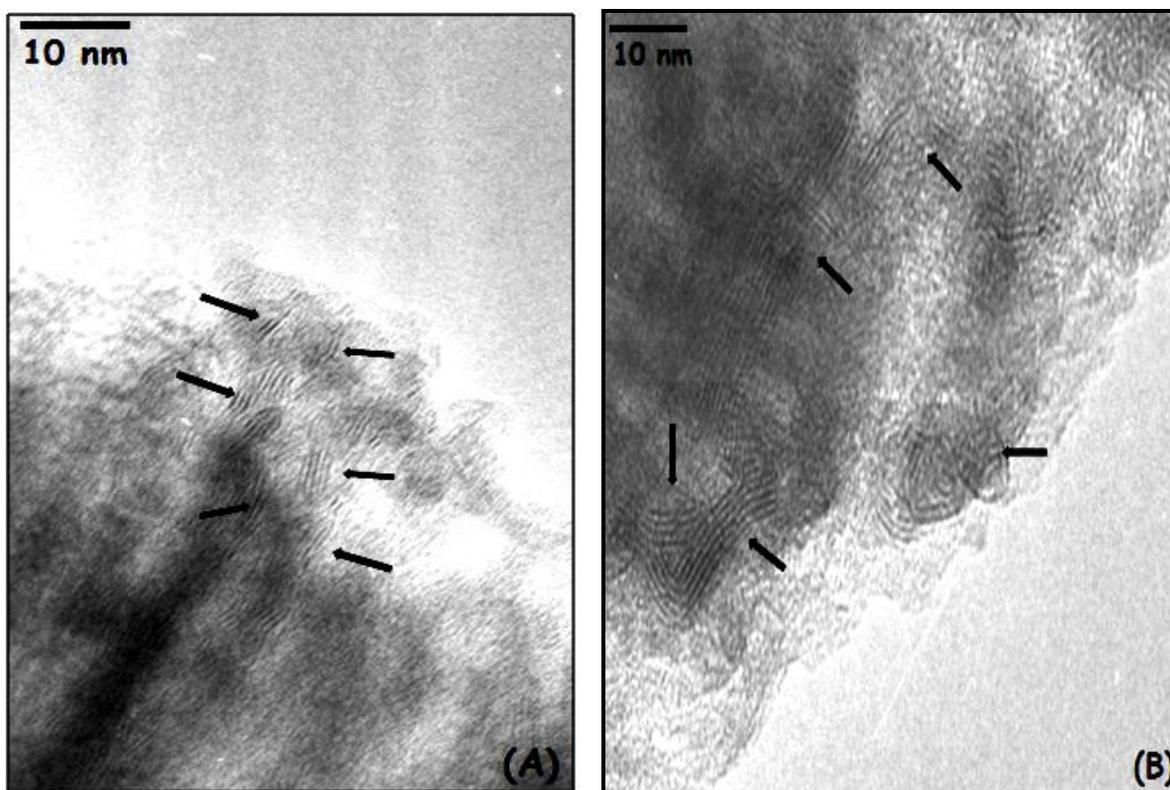


Figura 5.14 Micrografías de HRTEM de los catalizadores (A) NiMo y (B) CoMo.

También se hizo el análisis de microscopía a los catalizadores sulfurados NiMoE y CoMoE (Figura 5.15), ya que fueron los más activos de la serie preparada con ligantes para cada promotor.

La diferencia que se pudo notar en éstos fue que disminuyó la longitud de los sulfuros en presencia del ligante EDTA; para NiMoE con un promedio de longitud de 26.1 Å y para CoMoE de 30.6 Å, respectivamente. En el apilamiento, el promedio de los sulfuros en el catalizador de NiMo fue de 2.5 pilas mientras que para el catalizador CoMo el promedio fue de 3.3 pilas. Los cambios en la longitud de la fase MoS₂ hacen que cambie la actividad, con los sulfuros más cortos se favorece la reacción ya que se encuentra un mayor número de sitios disponible.

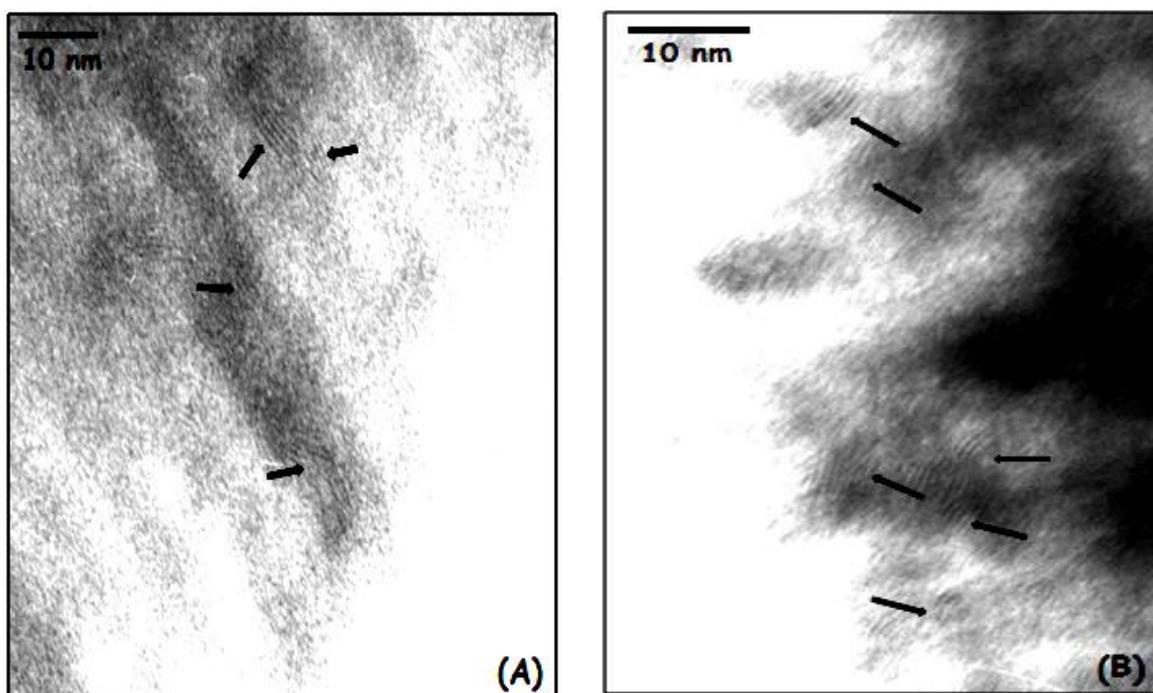


Figura 5.15 Micrografías de HRTEM de los catalizadores (A) NiMoE y (B) CoMoE.

5.3 Evaluación de la actividad catalítica

Para medir la actividad catalítica se llevó a cabo la reacción de HDS simultánea de una solución de DBT y 4,6-DMDBT en hexadecano, los datos obtenidos de conversión se reportan en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7 Conversión de DBT y 4,6-DMDBT a 4 y 8h de reacción

Catalizador	Conversión DBT (%)		Conversión 4,6-DMDBT (%)	
	4 h	8 h	4 h	8 h
Mo	13	32	8	36
NiMo	38	74	22	50
NiMoE	41	84	34	81
NiMoCy	42	71	31	61
NiMoHy	36	61	23	51
CoMo	24	74	17	51
CoMoE	30	74	18	53
CoMoCy	27	57	10	25
CoMoHy	33	67	17	47

Con los datos obtenidos se observó que la mayor conversión de ambas moléculas-modelo la presentó el catalizador NiMoE, mientras que el catalizador menos activo entre los catalizadores promovidos fue el CoMoCy. Como se pudo observar en las micrografías analizadas por HRTEM conforme se incorporan los componentes del catalizador, disminuye la longitud de los sulfuros y también el apilamiento lo que hace que aumente la actividad del catalizador.

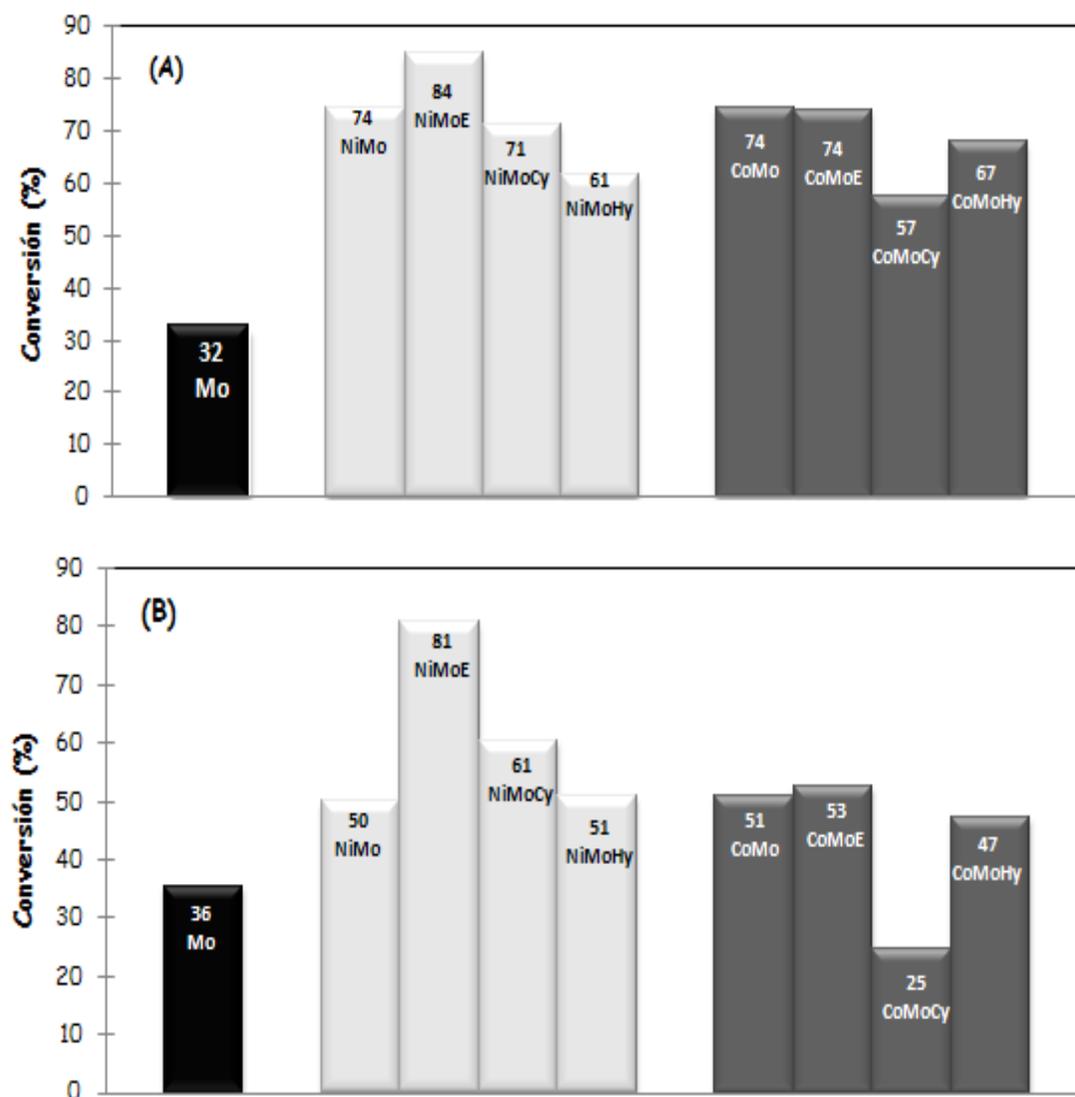


Figura 5.16 Conversión a 8h de reacción de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT.

En la Figura 5.16 se hace la comparación de las conversiones obtenidas a 8h de reacción para DBT (A) y 4,6-DMDBT (B) comparando promotores (Ni y Co). El catalizador de Mo sin promotor y ligantes, que tuvo a 32% de conversión de DBT y 36% de DMDBT. Después se observan las conversiones obtenidas para los catalizadores de NiMo y CoMo con y sin ligantes. Para las dos moléculas modelo se observó que todos los catalizadores promovidos mejoran la conversión en comparación con la referencia de Mo. La única excepción fue el catalizador CoMoCy cuya actividad fue más baja entre todos los catalizadores promovidos, aún más baja que del catalizador no promovido de Mo en HDS de 4,6-DMDBT

Las conversiones de DBT y 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores de NiMo se muestran en la Figura 5.17 y con los de CoMo en la Figura 5.18. En todos los casos las conversiones se incrementan con el tiempo.

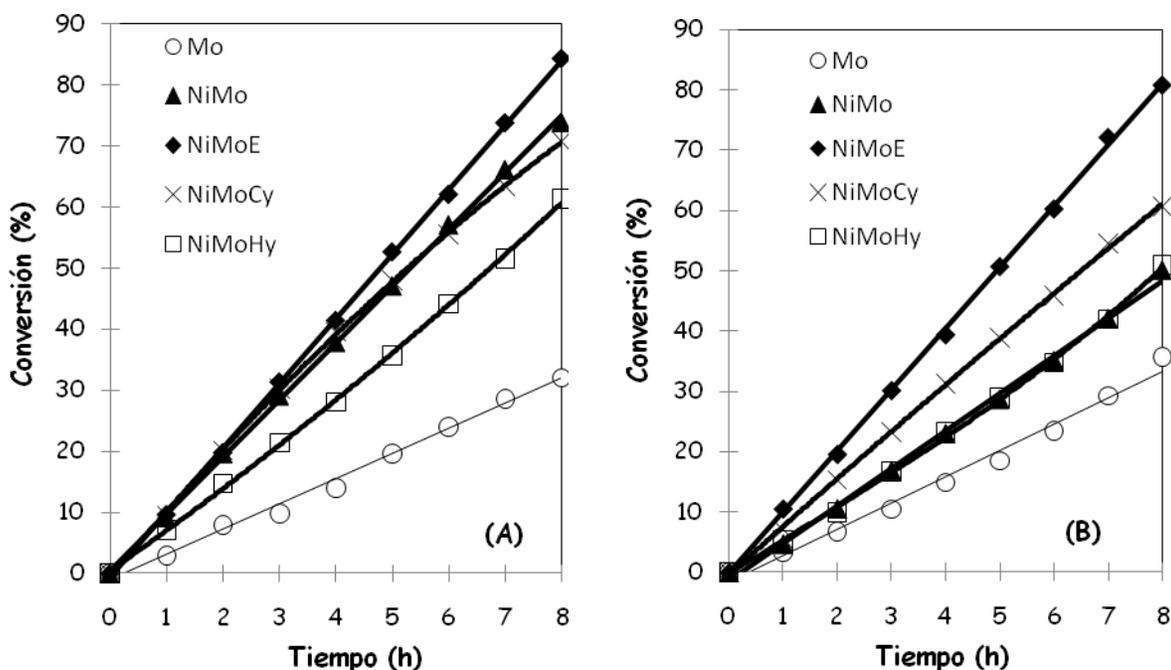


Figura 5.17 Conversiones de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores NiMo preparados con y sin ligantes.

De acuerdo con la forma de las curvas se asumió una cinética de orden cero para las moléculas estudiadas considerando un exceso de H₂. Los valores de las constantes de rapidez de reacción se muestran en la Tabla 5.8 (los cálculos se muestran en el Anexo 5).

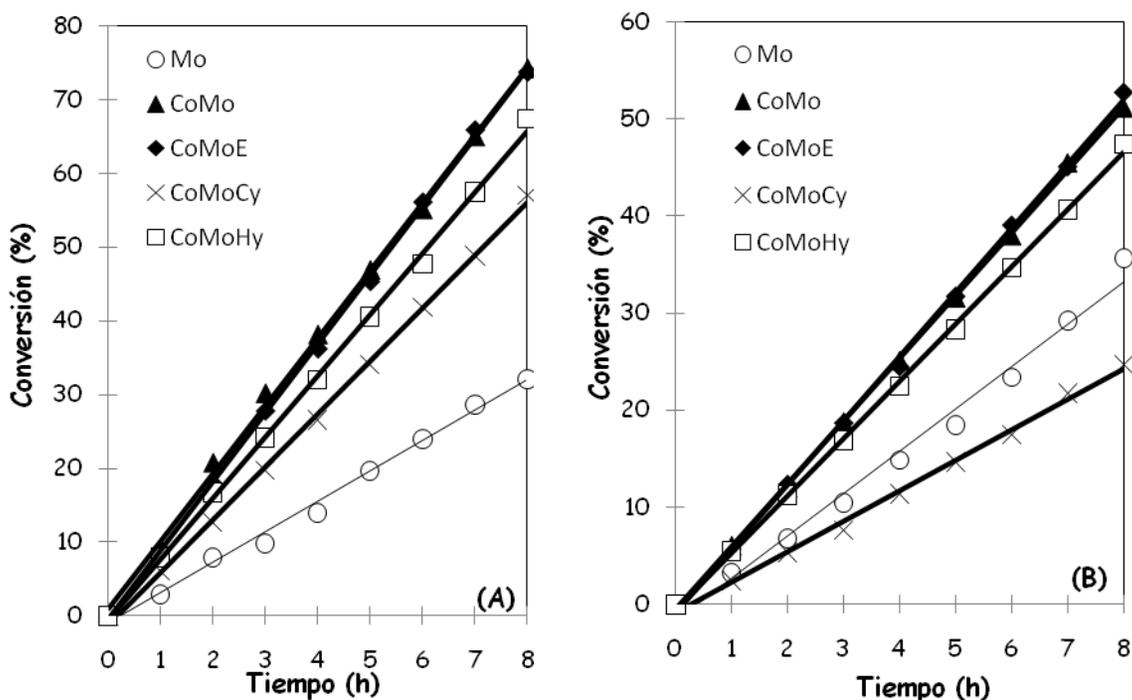


Figura 5.18 Conversiones de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores CoMo preparados con y sin ligantes.

Tabla 5.8 Valores de las constantes de rapidez de reacción de orden cero para HDS de DBT y 4,6-DMDBT en presencia de diferentes catalizadores.

Catalizador	k (mol L ⁻¹ h ⁻¹)	k (mol L ⁻¹ h ⁻¹)
	DBT	4,6-DMDBT
Mo	0.12	0.05
NiMo	0.30	0.07
NiMoE	0.32	0.12
NiMoCy	0.30	0.09
NiMoHy	0.24	0.07
CoMo	0.30	0.08
CoMoE	0.29	0.08
CoMoCy	0.21	0.03
CoMoHy	0.26	0.07

Se observa que los valores de las constantes de rapidez aumentaron con respecto a la referencia de Mo, pero no ocurrió así para el catalizador CoMoCy que fue el que presentó la menor actividad de todos.

5.4 Distribución de productos

Para llevar a cabo el análisis de los productos obtenidos a lo largo de la reacción, se calculó la relación de productos entre las dos rutas posibles para eliminar S (DSD y HID).

Para la molécula de DBT el producto de la DSD es el bifenilo (BF) y el de la HID es el ciclohexilbenceno (CHB) (Figura 5.19). Se calculó la relación al 30% de conversión de DBT para cada catalizador preparado. En la Tabla 5.8 se muestran los datos obtenidos de selectividad y se observaron dos tendencias bien definidas; para los catalizadores promovidos por Ni se favorece la ruta de hidrogenación, y para los de Co la desulfuración directa.

Tabla 5.9 Relación de productos al 30% de conversión de DBT.

Catalizador	CHB (%)	BF (%)	BF/CHB
Mo	13.11	14.49	1.105
NiMo	14.87	11.59	0.779
NiMoE	15.08	10.79	0.716
NiMoCy	14.39	10.57	0.735
NiMoHy	13.79	13.18	0.956
CoMo	8.51	20.36	2.392
CoMoE	8.96	19.91	2.222
CoMoCy	7.65	21.32	2.787
CoMoHy	7.63	21.41	2.806

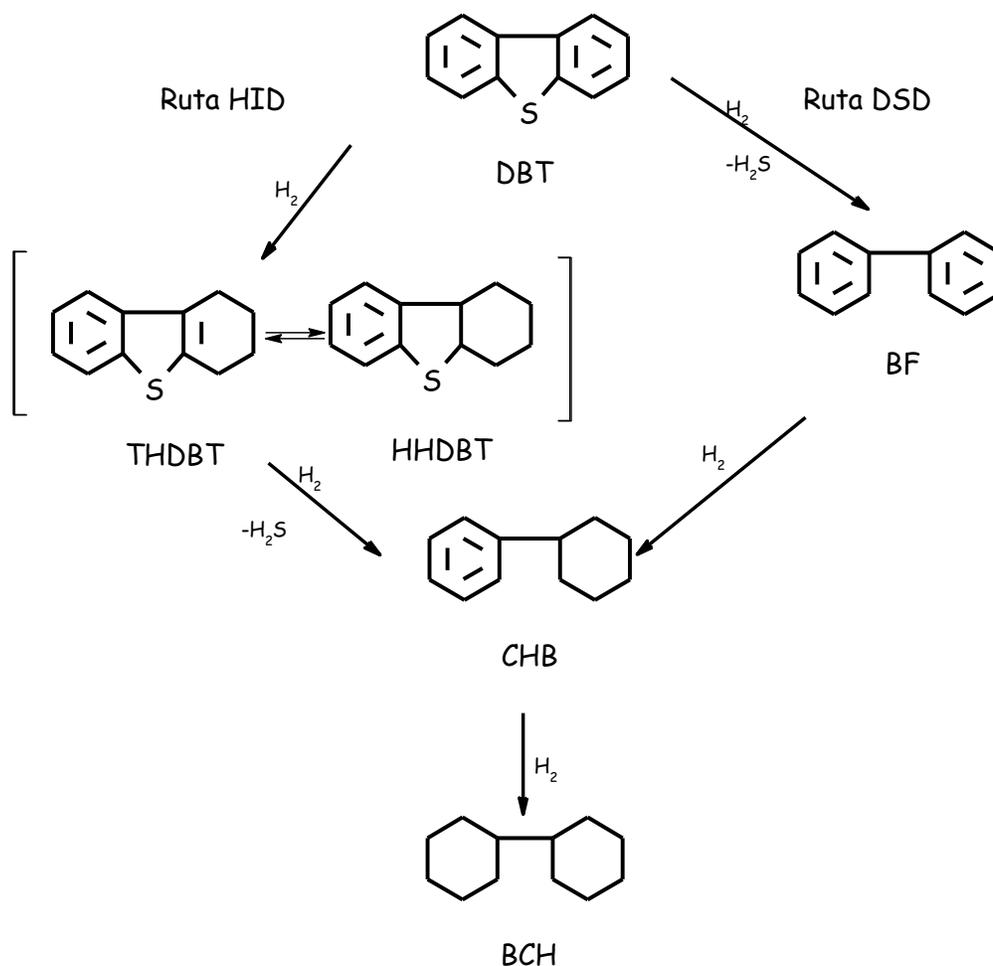


Figura 5.19 Esquema general de reacción de HDS de DBT [15].

Para la molécula de 4,6-DMDBT el producto de la ruta de DSD es el dimetilbifenilo (DMBF) y el de la ruta de HID es el metilciclohexiltolueno (MCHT). Los datos obtenidos al 30% de conversión de 4,6-DMDBT se muestran en la Tabla 5.9, en la cual se observa que la ruta preferencial de HDS de 4,6-DMDBT es la hidrogenación para todos los catalizadores. A pesar de lo que se vio en la tabla anterior de que el Co favorece la DSD para la molécula de DBT, a la de 4,6 le cuesta trabajo seguir esa ruta por el impedimento estérico por los metilos que tiene en las posiciones adyacentes (Figura 5.20), además esta molécula se desulfura

preferentemente por la ruta de HID aún con los catalizadores promovidos por Co. El análisis de productos para cada catalizador se muestra en el Apéndice 6.

Tabla 5.10 Relación de productos al 30% de conversión de 4,6-DMDBT

Catalizador	MCHT (%)	DMBF (%)	DMBF/MCHT
Mo	7.65	3.24	0.424
NiMo	10.82	2.76	0.255
NiMoE	13.67	2.17	0.159
NiMoCy	13.37	2.51	0.188
NiMoHy	12.01	2.31	0.192
CoMo	19.69	2.16	0.110
CoMoE	19.33	4.55	0.235
CoMoCy	18.22	1.65	0.091
CoMoHy	19.09	3.64	0.191

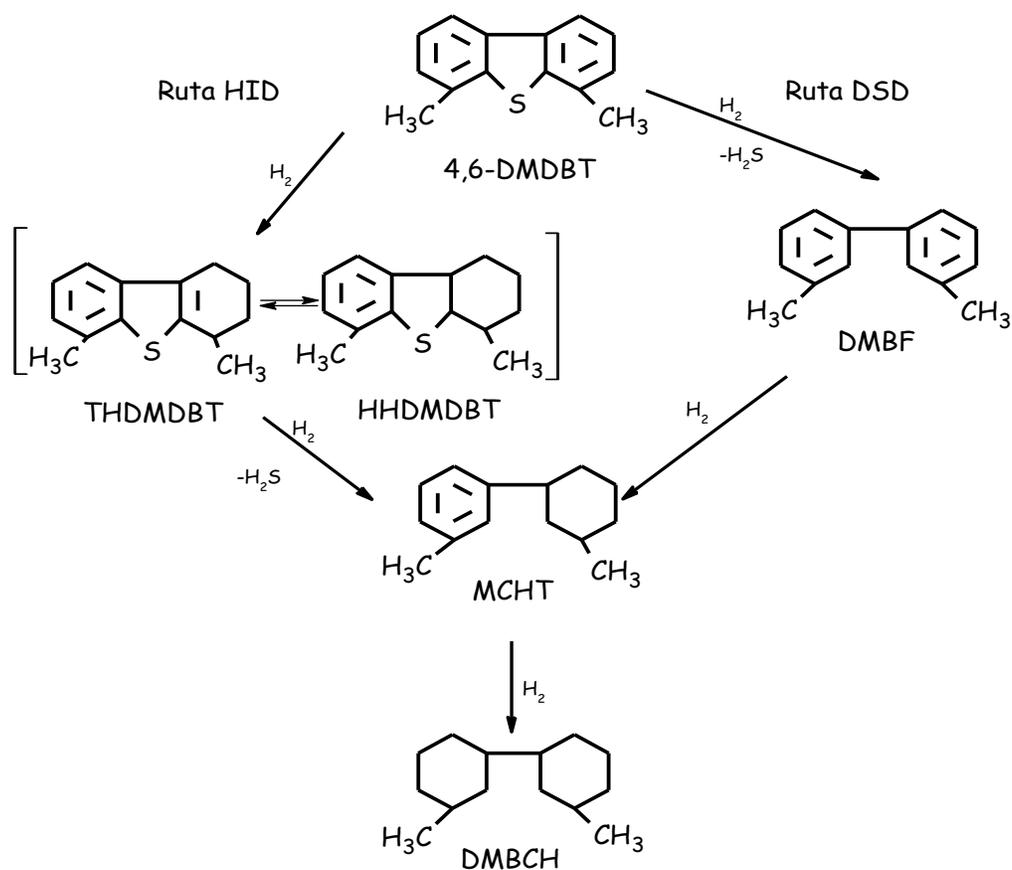


Figura 5.20 Esquema general de reacción para HDS de 4,6-DMDBT [15].

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al probar el desempeño de los catalizadores de Mo/SBA-15 promovidos por Ni o Co; con los ligantes: EDTA, CyDTA y HyEDTA se obtuvieron resultados diferentes para cada promotor y ligante utilizado.

En el patrón DRX del catalizador de Mo sin promover se observó la presencia de la fase cristalina MoO_3 y en las pruebas de DRS y TPR se observó que están presentes al mismo tiempo especies de Mo tetraédrico y Mo octaédrico con diferentes grados de aglomeración. Al promover el catalizador con Ni (NiMo) se detectaron cambios, ya que desapareció la fase cristalina MoO_3 en el patrón de DRX y en los resultados de TPR y DRS se observó la desaparición de las especies de Mo tetraédrico y un incremento en la dispersión de las especies de Mo octaédrico aglomeradas, comprobándose con el hecho de que hubo una disminución en la energía de borde de absorción (E_g). Por otra parte, en patrón DRX del catalizador de Mo promovido por Co (CoMo) se observó la presencia de la fase cristalina $^*\beta\text{-CoMoO}_4$ y con el perfil de TPR se pudo comprobar que hubo un aumento en la presencia de las especies de Mo tetraédricas, además de el hecho de que la energía de borde calculada aumentó. Cabe mencionar que, con la adición del promotor Ni al catalizador de Mo, cambió la temperatura de reducción del catalizador de 515°C a 405°C , mientras que con la adición del Co se registró variación de 515°C a 480°C .

Se hicieron pruebas a las soluciones de promotor-ligante empleadas para preparar los catalizadores. Primero, con los espectros de UV-visible de las disoluciones de Ni se observó que las bandas correspondientes a la disolución de Ni (II) sin ligantes están presentes en los espectros de las disoluciones de Ni-ligante y que ocurrió la formación de complejos entre las especies, ya que las señales correspondientes a los enlaces metal-ligante se desplazan a menor longitud de onda. Además, en los resultados de DRS y TPR se observa que los complejos Ni-ligante mantienen su estructura al ser depositados en el soporte. Lo anterior no se cumplió para las disoluciones preparadas con Co, ya que en los espectros de UV-Visible se observó que las bandas correspondientes a la disolución de Co (II) sin ligantes no correspondieron a los espectros de las disoluciones de Co-ligantes preparadas. Por tal motivo, se hizo el espectro de la disolución de Co (III) sin ligantes y se observó que las señales observadas en las disoluciones de Co-ligante correspondían a esta referencia. Con los resultados de DRS se comprobó que lo que ocurrió fue el cambio en el estado de oxidación de +2 a +3. Como consecuencia del cambio en el estado de oxidación del Co, en el perfil de TPR de las muestras de Co-ligante sobre soporte se observó un incremento considerable en la temperatura de reducción de 270°C hasta 805°C. Con los perfiles de TGA se observó que; tanto para las muestras de Ni como para las de Co, la descomposición de los complejos con ligantes tiene lugar entre 200 y 400°C, razón por la cual los catalizadores fueron calcinados a 500°C.

Para la serie de catalizadores Mo promovidos por Ni y preparados con los tres ligantes se pudo observar una tendencia bien definida. En los difractogramas de DRX no se observó la presencia de fases cristalinas en los catalizadores y en los perfiles de TPR se observó la desaparición de la especie de Mo tetraédrico y el incremento de la presencia de la especie de Mo octaédrico. También en éste perfil se observó que con la adición de ligantes la temperatura de reducción disminuyó hasta aproximadamente 365°C para los tres catalizadores con ligantes.

Con las pruebas de actividad catalítica de la reacción de HDS se observó que aumentó la conversión de la molécula de 4,6-DMDBT con los catalizadores con los tres ligantes usados en comparación con los catalizadores de Mo y NiMo. Lo anterior no fue tan claro para la molécula de DBT para la cual los tres catalizadores aumentaron la conversión en comparación con el catalizador de Mo pero solo el catalizador NiMoE mejoró la conversión con respecto al NiMo. Lo anterior se debe a que en los resultados de HRTEM se observó que la adición del Ni y ligante cambió la morfología del catalizador de Mo ya que disminuyó la longitud de los sulfuros y el apilamiento, lo que hizo que mejorara la actividad. En cuanto a la selectividad de los catalizadores, se observa que los ligantes promueven las dos rutas, pero el ligante EDTA lo hizo desde conversiones bajas, de ahí su mayor conversión para las dos moléculas estudiadas.

Por otra parte, en los catalizadores preparados con Co y ligante se obtuvieron resultados diferentes. En los difractogramas de DRX de los catalizadores de CoMo con ligantes ya no se observó la presencia de la

fase cristalina $\beta\text{-CoMoO}_4$, presente en el catalizador de CoMo sin ligante. En el perfil de TPR se observó que debido al cambio en el estado de oxidación del Co, no hubo cambio en la temperatura de reducción del Mo y con los resultados de energía de borde de absorción calculada (E_g) a partir de los espectros de DRS se observa que las especies de Mo no se dispersan adecuadamente ya que presentan valores bajos.

Con los resultados de actividad catalítica se observó que solo el catalizador CoMoE aumentó la conversión tanto para DBT como para 4,6-DMDBT. El catalizador de Co preparado con el ligante HyEDTA mejoró la actividad en HDS de las dos moléculas en comparación con el catalizador sin promover de Mo pero fue más bajo que el catalizador de CoMo sin ligantes. Sin embargo, el catalizador CoMoCy para la molécula de 4,6-DMDBT presentó la conversión más baja, incluso que la del catalizador sin promover de Mo. Lo anterior se debe a que con el cambio en el estado de oxidación del Co, cambiaron las propiedades de los catalizadores preparados. Con los resultados obtenidos en HRTEM se observó cambio en la morfología del catalizador de Mo, ya que hubo una ligera disminución en la longitud y apilamiento de los sulfuros presentes en los catalizadores. La selectividad de los catalizadores de CoMo siguió dos caminos: para la molécula de DBT se favoreció la DSD, mientras que para la molécula de 4,6-DMDBT se siguió la ruta de hidrogenación, ya que a pesar de que el Co prefiere seguir la ruta de DSD, a ésta molécula le es difícil seguir esta ruta por el impedimento estérico de los metilos que posee en su estructura.

7. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió el efecto del uso de tres agentes ligantes del tipo EDTA (EDTA, CyDTA y HyEDTA) sobre el desempeño de los catalizadores de Mo/SBA-15 promovidos por Ni ó Co en las reacciones de HDS profunda.

Para la serie de catalizadores preparados sin el uso de ligantes se observó que en el catalizador de Mo sin promover, la distribución de Mo es heterogénea (DRS; TPR). Al mismo tiempo están presentes las especies de Mo dispersas en coordinación tetraédrica y especies de Mo octaédricas de diferentes grados de aglomeración, incluyendo el MoO_3 cristalino que fue detectado por DRX de polvos. La adición del promotor Ni lleva a la desaparición de las especies de Mo tetraédrico y el incremento en la dispersión de las especies de Mo octaédrico aglomeradas. La señal de la fase cristalina de MoO_3 desaparece en el patrón de difracción de rayos X del catalizador de NiMo. Al cambiar el promotor de Ni por el promotor de Co se cambiaron las características del catalizador promovido. Así, en el catalizador CoMo se observó claramente la formación de la fase cristalina $\beta\text{-CoMoO}_4$. Adicionalmente, la adición de Co no resultó en la modificación significativa de la temperatura de reducción o el incremento de la actividad catalítica en HDS.

Al usar los ligantes de tipo EDTA durante la preparación del catalizador de Mo promovidos, se observaron efectos diferentes para los dos promotores estudiados (Ni ó Co). En el uso del promotor de Ni, la adición de ligantes produjo la formación de complejos Ni-ligante en las disoluciones usadas en la preparación de catalizadores, lo que se confirmó por UV-Visible. Estos complejos mantienen su estructura al ser depositados sobre el SBA-15 y se descomponen entre 200°C y 400°C (TGA).

La formación de complejos Ni-ligante en las disoluciones de impregnación resultó en el incremento de la actividad catalítica en las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT. En cuanto a la selectividad se observó que con el uso de ligantes se favorece más la ruta de hidrogenación desde conversiones más bajas que en los catalizadores probados sin ligantes (Mo y NiMo). El efecto de EDTA fue mayor que de otros ligantes estudiados (CyDTA y HyEDTA).

Al usar Co (II) como promotor del catalizador de Mo/SBA-15, se observó el comportamiento diferente que en el caso de Ni. También se observó que en disoluciones se formaron los complejos Co-ligante. Sin embargo, se detectó que al formar estos complejos el Co cambiaba su estado de oxidación de 2+ a 3+ (UV-Visible). El cambio de estado de oxidación del promotor de Co resultó en que la temperatura de reducción se incrementó de 270°C a 805°C. Lo anterior probablemente es la razón de la baja actividad catalítica mostrada por los catalizadores CoMoL en las pruebas catalíticas realizadas.

Los cambios en la actividad y selectividad de catalizadores observados al usar ligantes de tipo EDTA fueron relacionados con los cambios en la morfología de

la fase activa sulfurada detectados por HRTEM, se observó una disminución en la longitud y apilamiento de los sulfuros para los dos promotores empleados. Sin embargo, el cambio fue mayor para los catalizadores preparados con Ni y ligantes.

De los resultados de actividad obtenidos se puede concluir que el mejor ligante de los tres estudiados fue el EDTA y el mejor promotor el Ni, para la reacción de HDS simultánea de una solución de DBT y 4,6-DMDBT.

Lo anterior se pudo comprobar con los valores de constantes de rapidez del orden cero calculados, en los cuales se observa que los valores más altos para las dos moléculas los tiene el catalizador NiMoE, el cual en las pruebas de caracterización resultó ser el más disperso. Por otro lado, el catalizador CoMoCy tuvo el valor de constante de rapidez más bajo para la molécula de 4,6-DMDBT, incluso menor que el catalizador de Mo no promovido.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal A: Gen.* **189** (1999) 205
- [2] <http://www.imp.mx/petroleos/tipos.htm>
- [3] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, *Catal. Today*, **98** (2004) 19.
- [4] H. Shimada, *Catal. Today*, **86** (2003) 17.
- [5] M. S. Rana, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ancheyta, L. Cedeño, S. K. Maity, *J. Catal.*, **246** (2007) 100.
- [6] M. V. Landau, *Catal. Today*, **36** (1997) 393.
- [7] Federal Register. Rules and Regulations, Part III Environmental Protection Agency, (May 1, 2006) 71, number 83.
- [8] R. Zeisler, K. E. Murphy, D. A. Becker, W. C. Davis, W. R. Nelly, S. E. Long, J. R. Sieber, *Anal. Bioanal. Chem.* **386** (2006) 1137.
- [9] Diario Oficial de la Federación, Especificaciones de los combustibles fósiles para protección ambiental (30 de enero de 2006) pag. 64
- [10] Laura I. Peña Hernández, "Efecto de la modificación del soporte SBA-15 con óxidos metálicos sobre la actividad y selectividad de los catalizadores NiMo en hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, 2009.

- [11] F. Ortega, P. Merino, H. Pasaflones, *Tecnol. Ciencia (IMIQ)* **21** (2006) 115.
- [12] C. Song, C. Hsu, I. Mochida, "Chemistry of diesel fuels" Taylos & Francis, New Yor, 2000.
- [13] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B*, **41** (2003) 207.
- [14] C. Song, *Cat. Today*, **86** (2003) 211.
- [15] B. C. Gates, H. Topsoe, *Polyhedron*, **16** (1997) 3213.
- [16] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Ventureli, *Catal. Today*, **41** (1998) 207.
- [17] J. Roquerol, F. Rodríguez-Reynoso, K. S. W. Sing, K. K. Unger (Eds.) "Characterization of Porous Solids II", Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [18] K. Kaneko, *J. Membr. Sci.* **96** (1994)59.
- [19] D. H. Everett, in: K. K. Unger et al. (Eds.), "Characterization of Porous Solids", Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [20] K. W. Sing, in: F. Rodríguez-Reinoso et al. (Eds.), "Characterization of Porous Solids II", Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [21] M. Breysse, J.L. Portefaix, M. Vrinat, *Catal. Today*, **10** (1991) 489.
- [22] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, **279** (1998) 548.
- [23] L. Yang, Y. Qi, X. Yuan, J. Shen, J. Kim, *J. Molec. Catal. A*, **229** (2005) 199.
- [24] Y. Cesteros, G.L. Haller, *Micropor. Mesopor. Mater.* **43** (2001) 171.
- [25] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 6024.
- [26] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Rienzo, F. Fajula. *Langmuir* **17** (2001) 8328.

- [27] M. A. Springuel-Huet, J. L. Bonardet, A. Gedéon, Y. Yue, V. N. Roamnnikov. *Micropor. Mesopor. Mater.* **44-45** (2001) 775.
- [28] Diego G. Valencia Mendoza, "Efecto del promotor (Ni y Co) en catalizadores de HDS soportados en materiales nanoestructurados SBA-15", Tesis de maestría, Facultad de Química UNAM, 2009.
- [29] F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.*, **191** (2000) 409.
- [30] G. C. Schuit, B. C. Gates, *AIChE Journal*, **19** (1973) 417.
- [31] H. Topsøe, R. Cand, N. Y., B. S. Clausen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93** (1984) 783.
- [32] R. J. H. Voorhoeve, J.C.M. Stuver *J. Catal.* **23** (1971) 228.
- [33] A. L. Farrager, Symp. on the Role of Solid State Chemistry in Catalysis, 1977, New Orleans Meeting.
- [34] B. Delmon, Proc. 3rd Int. Conf on Chemistry and Uses of Molybdenum, Barry HF, Mitchell PCH, 1979.
- [35] Miguel Pérez Torres, "Efecto de la temperatura de calcinación y tipo de soporte en el desempeño de catalizadores Ni/W", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, 2008.
- [36] Oliver Y. Gutiérrez Tinoco, "Nuevos materiales Ti- y Zr-SBA-15 preparados por injertado químico, caracterización y aplicación en catalizadores de HDS", Tesis de Maestría, Facultad de Química, 2005.
- [37] M. Daage, R. R. Chianelli, *J. Catal.* **149** (1997) 414.
- [38] E. Puello-Polo, J. L. Brito, *J Mol. Catal. A*, **281** (2008) 85.

- [39] M. A. Lélias, E. L. Guludec, L. Mariey, J. Gestel, A. Travert, L. Oliviero, F. Maugé, *Catal. Today*, **150** (2010) 179.
- [40] T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, M. Yamada, *Catal. Today*, **45** (1998) 271.
- [41] K. Hiroshima, T. Mochizuki, T. Honma, T. Shimizu, M. Yamada, *Appl. Surf. Sci.* **121/122** (1997) 433.
- [42] S. P. Naik, V. Bui, T. Ryu, J. D. Miller, W. Zmierczak, *Appl. Catal. A: Gen.* **381** (2010) 183.
- [43] P. Mazoyer, C. Geantet, F. Diehl, S. Loridant, M. Lacroix, *Catal. Today*, **130** (2008) 75.
- [44] J. A. R. van Veen, E. Gerkema, A. M. Van der Kraan, A. Knoester, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **22** (1987) 1684.
- [45] K. Inamura, K. Ushikawa, S. Matsuda, *Appl. Surf. Sci.* **121/122** (1997) 468.
- [46] E.J.M. Hensen, P.J. Kooyman, Y. van der Meer, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen, *J. Catal.* **199** (2001) 224.
- [47] E.J.M. Hensen, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen, *Catal. Lett.* **84** (2002) 59.
- [48] G. Kishan, L. Coulier, V. H J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* **200** (2001) 194.
- [49] A.J. Van Dillen, R.J.A.M. Terorde, D.J. Lensveld, J.W. Geus, K.P. de Jong, *J. Catal.* **216** (2003) 257.
- [50] A. V. Pashigreva, G. A. Bukhtiyarova, O. V. Klimov, Y. A. Chesalov, G. S. Litvak, A. S. Noskov, *Catal. Today* **149** (2010) 19.
- [51] S. Brauner, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309.

- [52] B. C. Lippens, J. H. De Boer, *J. Catal.* **4** (1965) 319.
- [53] W. D. Harkins, G. Jura, *J. Chem. Phys.* **11** (1943) 431.
- [54] V. B. Fenelov, V. N. Romannikov, A. Y. Derevyankin, *Micopor. Mesopor. Mater.*, **28** (1999) 57.
- [55] F. Delannay (Ed.) "Characterization of heterogeneous catalysts" 1a edición. Marcel Dekker inc, 1984.
- [56] J. Weitkamp, G. Ertl, H. Knozinger, "Handbook of Heterogeneous Catalysts", Wiley Company, 1997.
- [57] R. S. Weber, *J. Catal.* **151** (1995) 470.
- [58] Juan C. Amezcua Kosterlitz, "Aplicación de SBA-15 recubierta con partículas de titania anatasa como soporte para catalizadores de HDS", Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 2006.
- [59] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *"Principios de Análisis Instrumental"*, Mc Graw Hill, 2001.
- [60] K. R. Vuyyuru, K. K. Pant, V. V. Krishnan, K. D. P. Nigam, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** (2010) 2014.
- [61] B. Scheffer, J. J. Heijeinga, J. A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 4752.
- [62] A. R. Felmy, O. Qafoku, *J. Sol. Chem.* **33** (2004) 1161.
- [63] J. E. Huheey. E. A. Keiter, R. L. Keiter, *"Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad"*, Oxford, 2003.

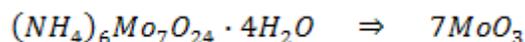
ANEXO 1

CÁLCULOS DE LA FASE ACTIVA (MoO_3), PROMOTOR (NiO ó CoO) Y LIGANTE (E, Cy ó Hy).

Para la síntesis de todos los catalizadores se utilizó un gramo de soporte SBA-15 y se empleó una composición de: 12% de MoO_3 y 3% de NiO ó CoO .

- **Cálculo fase activa (MoO_3).**

Como precursor de MoO_3 se empleó el reactante heptamolibdato de amonio (HMA), la reacción correspondiente se muestra a continuación:

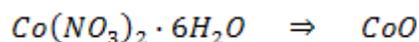
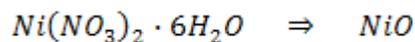


$$m = \left(\frac{0.1411 \text{ g } \text{MoO}_3}{1 \text{ g soporte}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{MoO}_3}{143.94 \text{ g } \text{MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol } \text{MoO}_3} \right) \left(\frac{1236 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right)$$

$$m = 0.1731 \text{ g HMA}$$

- **Cálculo promotor (NiO , CoO).**

Para el caso del promotor se utilizó nitrato de Ni (II) y de Co (II), como precursores de NiO ó CoO de acuerdo a la siguiente reacción química:



$$m = \left(\frac{0.035 \text{ g NiO}}{1 \text{ g soporte}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol NiO}} \right) \left(\frac{291 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2} \right)$$

$$m = 0.1363 \text{ g Ni(NO}_3)_2$$

El cálculo del ligante requerido para cada catalizador se realiza siguiendo la relación estequiométrica de 1 mol de ligante (E, Cy ó Hy) por 1 mol de promotor NiO

$$m = (0.035 \text{ g NiO}) \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol NiO}} \right) \left(\frac{292.24 \text{ g EDTA}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{1}{0.9999} \right)$$

$$m = 0.1371 \text{ g EDTA}$$

$$m = (0.035 \text{ g NiO}) \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol CyDTA}}{1 \text{ mol NiO}} \right) \left(\frac{364.35 \text{ g CyDTA}}{1 \text{ mol CyDTA}} \right) \left(\frac{1}{0.98} \right)$$

$$m = 0.1741 \text{ g CyDTA}$$

$$m = (0.035 \text{ g NiO}) \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HyEDTA}}{1 \text{ mol NiO}} \right) \left(\frac{278.26 \text{ g HyEDTA}}{1 \text{ mol HyEDTA}} \right) \left(\frac{1}{0.98} \right)$$

$$m = 0.133 \text{ g HyEDTA}$$

ANEXO 2

CÁLCULO DEL CONSUMO DE HIDRÓGENO EN LOS TERMOGRAMAS DE TPR

Para calcular el consumo de hidrógeno se integró el área bajo la curva con el programa que tiene el equipo AutoChem II en dos pasos: de 200 °C - 600 °C y de 600 °C - 1000°C, como se muestra en la Figura 9.1

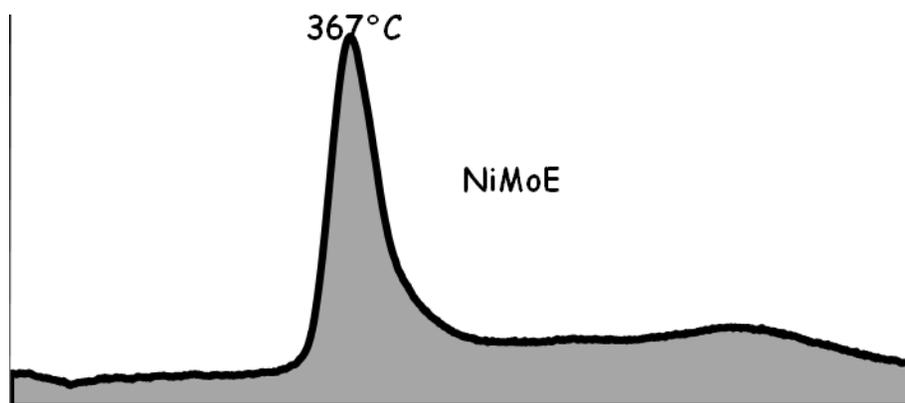


Figura 9.1 Representación del área cuantificada bajo la curva en los termogramas.

El cálculo del grado de reducción se calculó con la Ecuación 17, utilizando el volumen teórico de H_2 :

$$(8.33 \times 10^{-4} \text{ mol } MoO_3) \left(\frac{3 \text{ mol } H_2}{\text{moles } MoO_3} \right) \left(\frac{22400 \text{ mL/g de } H_2}{1 \text{ mol de } H_2} \right) = 57.7 \frac{\text{mL de } H_2}{g}$$

También con los termogramas se puede ubicar el máximo del pico de reducción y compararlo con los reportados en la literatura y saber los óxidos presentes y el efecto que los aditivos tienen en ellos.

ANEXO 3

CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BORDE

Para calcular la energía de borde se utilizaron las ecuaciones descritas en procedimiento experimental. El espectro se transformó como se muestra en la Figura 9.2 (B) y en la parte lineal se trazó una recta. El valor donde esta recta cruza el eje de las abscisas $(F(R_{\infty})hv)^2 = 0$; es el valor

correspondiente a la energía de borde de absorción (E_g). Los cálculos se hicieron con las ecuaciones 13 - 16.

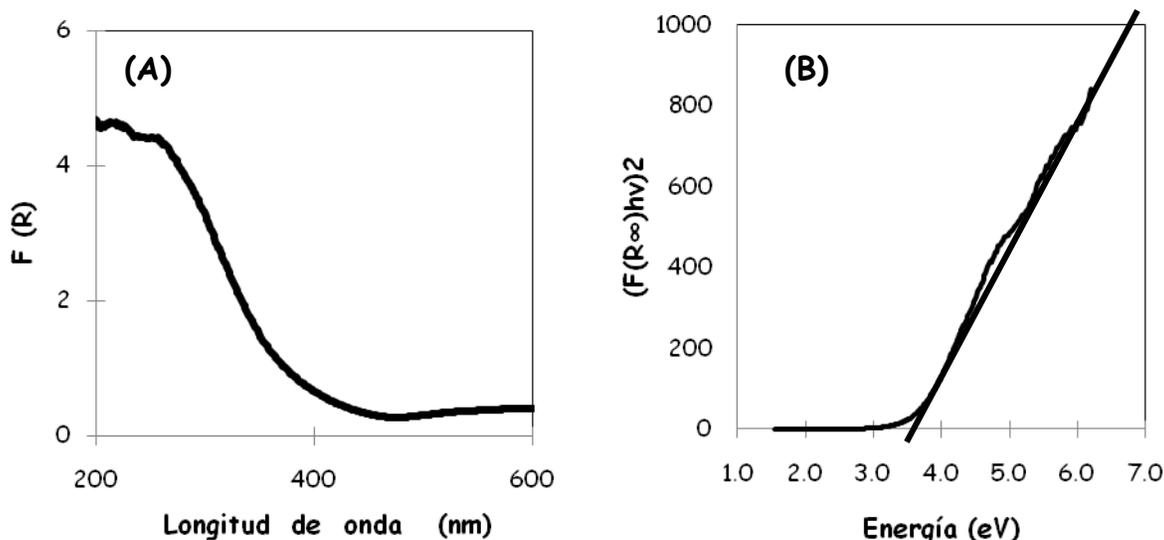


Figura 9.2 (A) Espectro de reflectancia difusa del catalizador CoMoCy y **(B)** Gráfico para obtener la energía de borde. El valor de la energía en este caso es 3.27 eV.

ANEXO 4

TARJETAS DE JOINT COMMITTEE FOR POWDER DIFFRACTION STUDIES (JCPDS) UTILIZADAS EN EL PRESENTE TRABAJO TARJETA 35-0609 FASE MoO₃

35-0609	Quality: C	Mo O3
CAS Number: 1313-27-5		Molybdenum Oxide
Molecular Weight: 143.94		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20, 118 (1984)
Volume[CD]: 202.99		
Dx: 4.710	Dm:	
Sys: Orthorhombic		
Lattice: Primitive		
S.G.: Pbnm (62)		
Cell Parameters:		
a 3.963	b 13.85	c 3.696
α	β	γ
SS/FDM: F30=128(.0069, 34)		
I/Cor: 4.80		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.5405981		
Filter:		
d-sp: calculated		
Mineral Name:		
Molybdate syn		

d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
6.9212	36	0	2	0	1.8206	9	2	3	0	1.4004	4	2	7	0
3.8081	77	1	1	0	1.7860	2	0	2	2	1.3930	1	2	6	1
3.4635	38	0	4	0	1.7705	2	1	7	0	1.3854	3	0	10	0
3.4399	31	1	2	0	1.7559	4	1	6	1	1.3558	1	1	6	2
3.2594	100	0	2	1	1.7324	13	2	1	1	1.3517	3	2	0	2
3.0075	7	1	3	0	1.7203	2	2	4	0	1.3453	3	2	1	2
2.7026	15	1	0	1	1.6932	5	2	2	1	1.3379	1	1	9	1
2.6528	26	1	1	1	1.6626	10	1	1	2	1.3095	1	2	7	1
2.6078	3	1	4	0	1.6300	9	0	4	2	1.2974	8	2	3	2
2.5266	7	0	4	1	1.6285	9	1	2	2	1.2787	1	1	7	2
2.3329	8	1	3	1	1.5963	12	1	7	1	1.2590	1	2	4	2
2.3087	21	0	6	0	1.5868	3	1	8	0	1.2439	4	3	0	1
2.2707	13	1	5	0	1.5745	2	1	3	2	1.2330	2	1	10	1
2.1310	7	1	4	1	1.5681	11	0	8	1	1.2298	3	2	8	1
1.9952	2	1	6	0	1.5079	1	1	4	2	1.2156	1	2	9	0
1.9812	8	2	0	0	1.5039	3	2	6	0	1.2130	4	0	2	3
1.9585	12	0	6	1	1.4776	10	2	5	1	1.2041	2	1	8	2
1.9349	1	1	5	1	1.4585	1	1	8	1	1.2011	2	3	3	1
1.9050	1	2	2	0	1.4431	7	0	6	2					
1.8483	15	0	0	2	1.4336	8	1	5	2					

TARJETA 21 - 868 FASE CoMoO₄

21-868 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database Quality: i

		d Å	Int.	h k l
CoMoO ₄		6.7	<5	0 0 1
Cobalt Molybdenum Oxide		4.65	15	-2 0 1
		3.81	25	0 2 1
		3.49	15	2 0 1
		3.36	100	0 0 2
Rad: FeKα	Lambda: 1.9373	Filter: Mn	d-sp:	
Cutoff:	Int:	I/Icor:		
Ref: Cortine, Cord, Pannetier et al., Bull. Soc. Chim. Fr., 4816 (1968)				
Sys: Monoclinic	S.G.: C2/m (12)			
a: 10.21	b: 9.268	c: 7.022	A: 1.1016	C: 0.7577
A:	B: 106.9	C:	Z: [8]	mp:
Ref: Ibid.				
Dx: 4.573	Dm: 4.570	SS/FOM: F30=10(.038,77)		
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:
Ref:				
PSC: mC48. Mwt: 218.87. Volume[CD]: 635.77.				
		2.716	5	0 2 2
		2.657	10	-2 2 2
		2.443	5	4 0 0
		2.315	10	0 4 0
		2.240	5	0 0 3
		2.168	5	2 2 2
		2.123	5	1 3 2
		2.081	5	-4 2 2
		2.073	<5	-2 4 1
		2.063	5	-2 2 3
		2.007	5	1 1 3
		1.994	5	-5 1 1
		1.959	5	-4 0 3
		1.931	5	2 4 1
		1.917	5	4 2 1

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.909	5	0 4 2	1.681	10	-4 4 0	1.505	5	0 6 1
1.865	<5	-1 3 3	1.651	5	-5 3 2	1.497	5	-4 4 3
1.755	5	-2 0 4	1.578	5	0 2 4	1.471	5	2 6 0
1.714	5	-4 4 1	1.541	5	-3 5 2	1.443	5	2 4 3
1.704	5	-5 3 1	1.531	5	-4 2 4			

Strong lines: 3.36/X 3.81/3 4.65/2 3.49/2 3.14/2 3.27/1 2.79/1 2.66/1

ANEXO 5

CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE RAPIDEZ DE REACCIÓN

Los valores de constantes de rapidez de reacción se calcularon considerando una cinética de orden cero con respecto a cada molécula estudiada (DBT y 4,6-DMDBT), considerando un exceso de H₂ para la reacción. Con las siguientes ecuaciones:

$$k = \frac{x_{DBT} C_{DBT0}}{t}$$

$$k = \frac{x_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT0}}{t}$$

Se obtuvieron los valores de la cte. de reacción para cada conversión.

ANEXO 6

ANÁLISIS DE DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

Catalizador de Mo

La relación de productos que se forman en la HDS de DBT en presencia del catalizador de Mo no promovido muestra en la Figura 9.3 (A). Se observa que no predominó la ruta DSD ya que durante todo el tiempo que procedió la reacción predominó el BF. Sin embargo, a medida que la conversión se incrementó, la relación BF/CHB disminuyó.

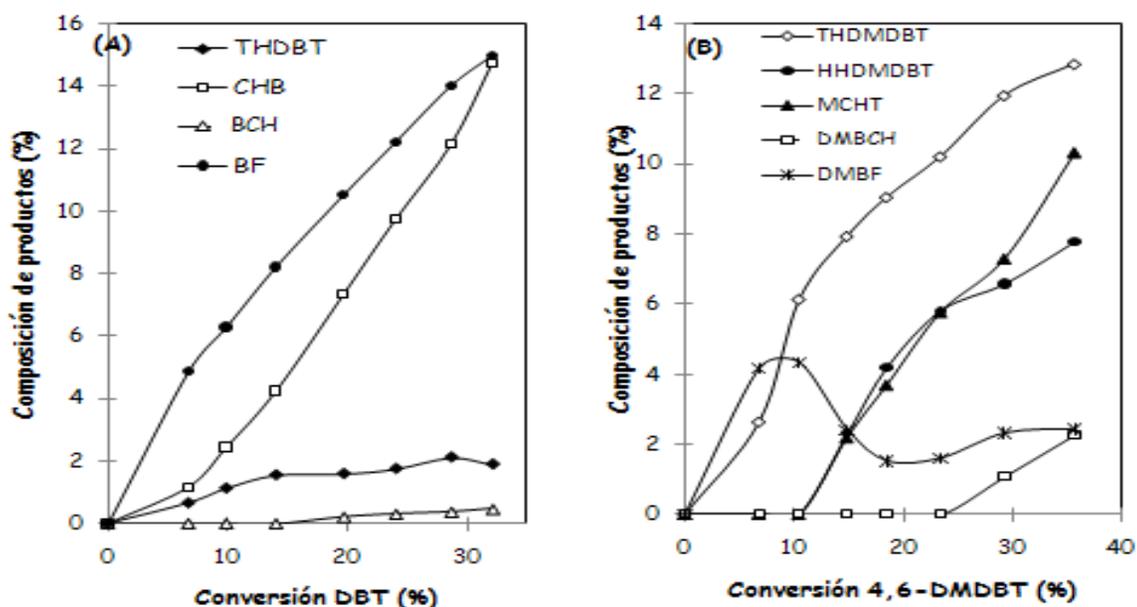


Figura 9.3 Distribución de productos obtenidos en la HDS de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT en presencia del catalizador de Mo.

Para el caso del 4,6-DMDBT que se muestra en la Figura 9.3 (B) se observó que a conversiones menores al 10% el producto principal es DMBF, pero a conversiones superiores a ésta predomina notablemente la hidrogenación.

Catalizadores de NiMo

Para el catalizador de NiMo preparado sin ligantes, en general se favoreció la ruta de hidrogenación tanto para DBT como para 4,6-DMDBT (Figura 9.4). La relación BF/CHB fue 0.779 a 30% de conversión de DBT, pero conforme avanzó el tiempo y la conversión de DBT el cociente disminuyó ya que la cantidad de CHB en la mezcla reaccionante aumenta más rápidamente que la de BF.

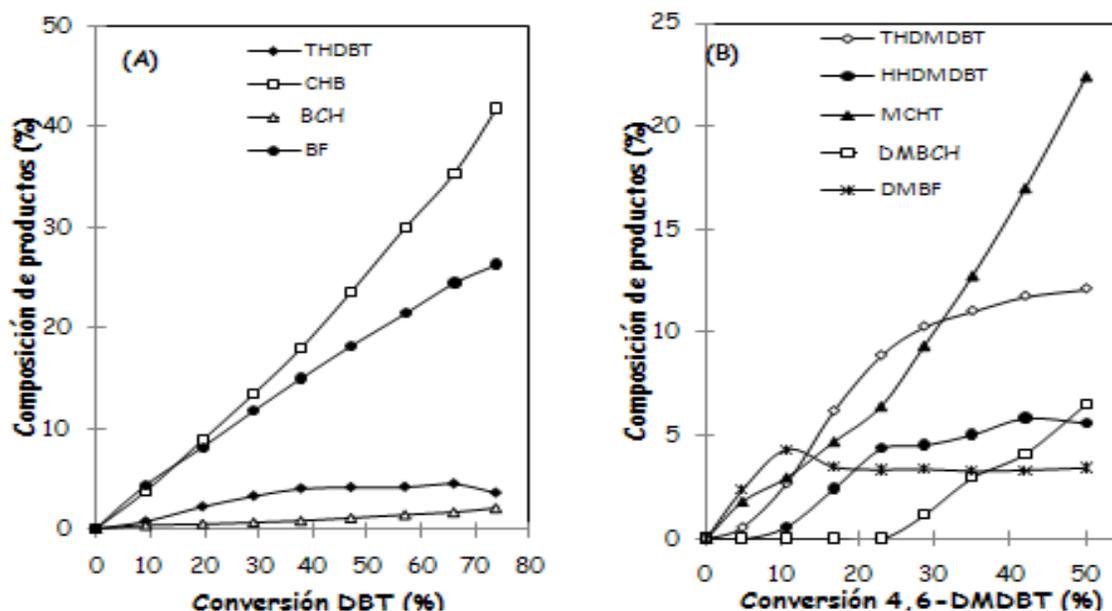


Figura 9.4 Distribución de productos obtenidos en la HDS de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT en presencia del catalizador de NiMo.

Para 4,6-DMDBT la relación de DMBF/MCHT es 0.255 a 30% de conversión. También se pudo notar que a conversiones superiores la hidrogenación es mayor ya que los compuestos prehidrogenados THDMDBT y HHDMDT estuvieron presentes en mayor cantidad incluso que el DMBF.

El catalizador NiMoE conservó la tendencia que presentó el catalizador promovido por Ni, pero parece que el efecto del EDTA fue acentuar más la diferencia entre las rutas ya que promovió más la hidrogenación desde conversiones de 20% (Figura 9.5). A 30% de conversión de DBT se obtuvo una relación de BF/CHB de 0.716 y a 30% de conversión de 4,6-DMDBT una relación de DMBF/MCHT de 0.159.

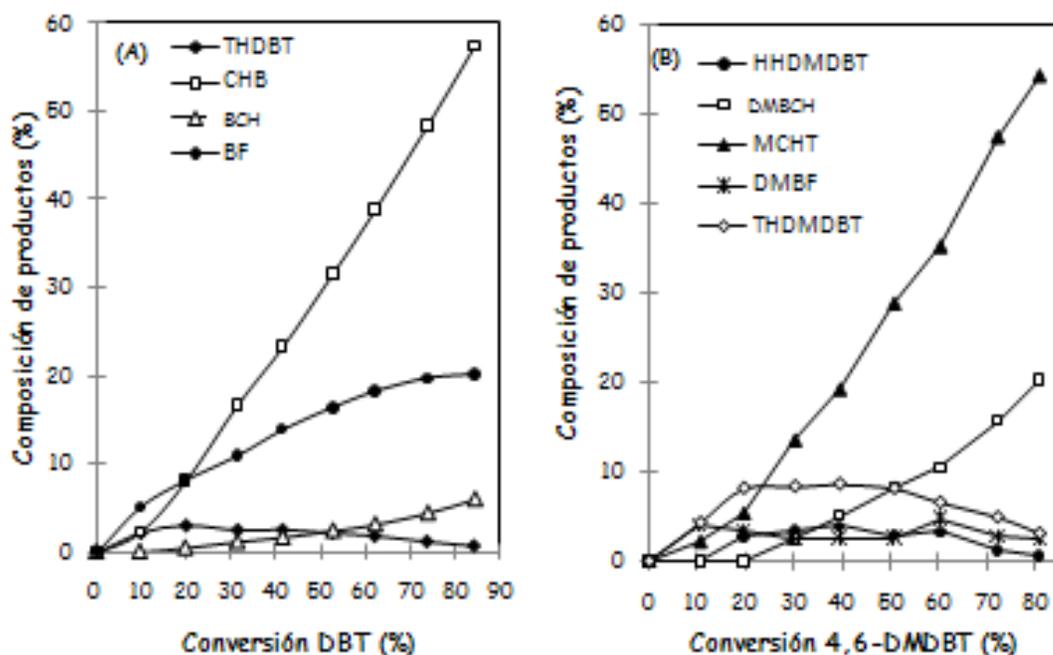


Figura 9.5 Distribución de productos obtenidos en la HDS de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT en presencia del catalizador de NiMoE.

La distribución de productos en las reacciones llevadas a cabo con los catalizadores NiMoCy y NiMoHy se muestran en las Figuras 9.6 y 9.7, respectivamente. En ellas los ligantes promovieron la ruta HID para las dos moléculas, aunque hay una diferencia ya que el catalizador con HyEDTA tiene valores más altos de relaciones de productos BF/CHB y DMBF/MCHT, lo que implica que si promovió la ruta HID pero no lo hizo tan bien como el EDTA o el CyDTA. Por otra parte, todos los

catalizadores de Ni con ligante promueven la HID para la molécula de 4,6-DMDBT.

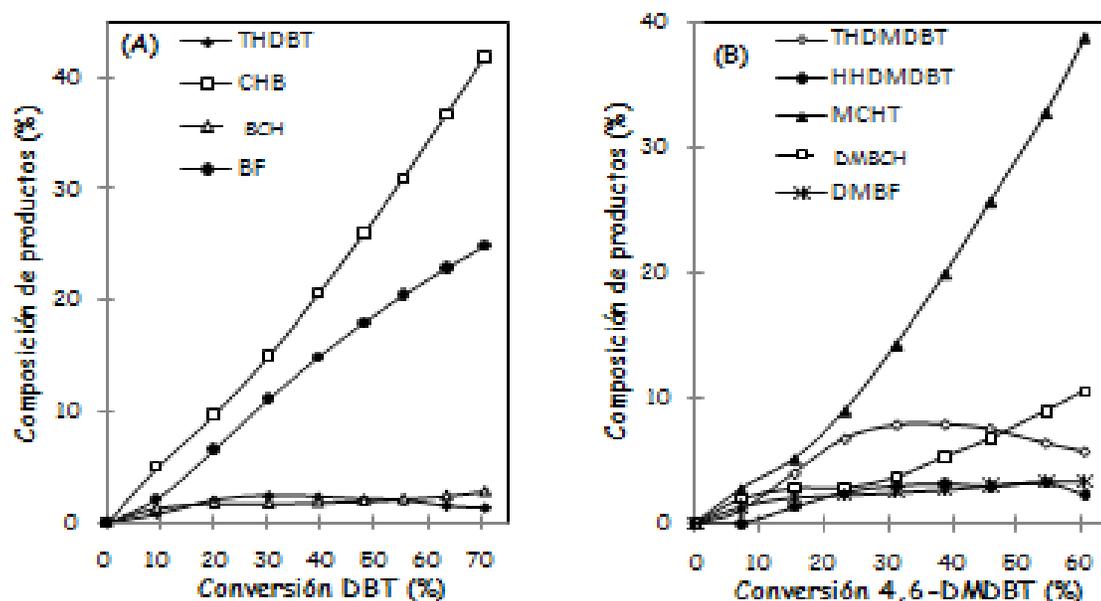


Figura 9.6 Distribución de productos obtenidos en la HDS de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT en presencia del catalizador de NiMoCy.

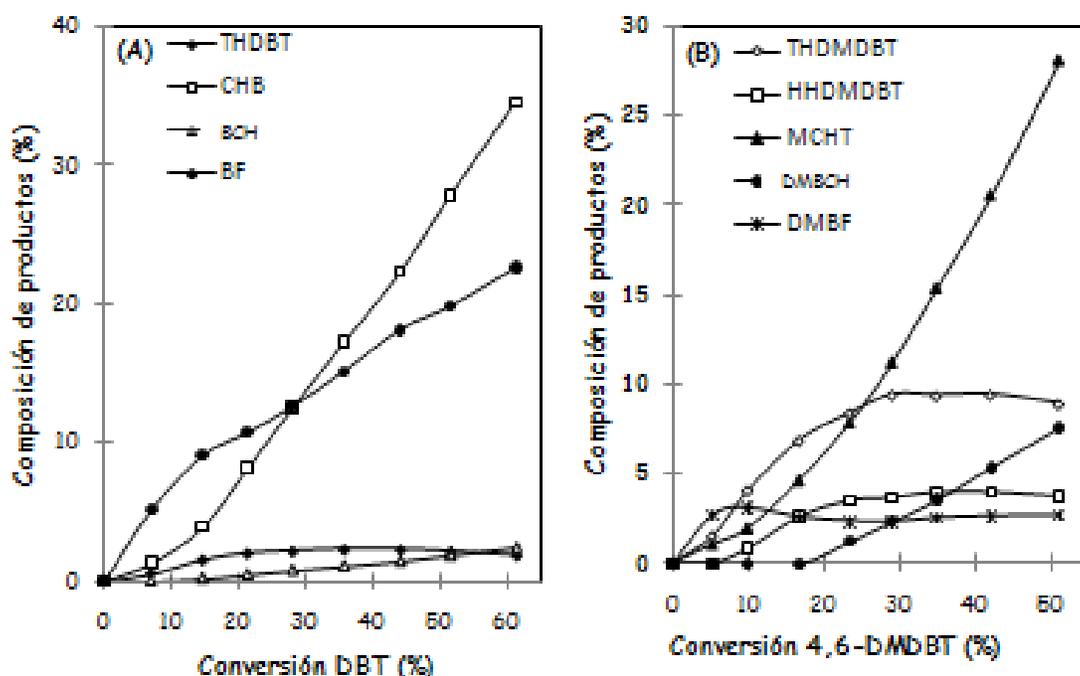


Figura 9.7 Distribución de productos obtenidos en la HDS de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT en presencia del catalizador de NiMoHy.

Catalizadores de CoMo

Para el catalizador de CoMo (Figura 9.8) a 30% de conversión de DBT se obtuvo una relación de BF/CHB de 2.392 lo que concuerda con la tendencia conocida del Co por promover la DSD. Pero a 30% de conversión de 4,6-DMDBT la relación de DMBF/MCHT es 0.110 que como ya se analizó en el mecanismo de reacción de la molécula, ésta prefiere la HID porque se le dificulta la DSD por las posiciones de los metilos presentes en ella.

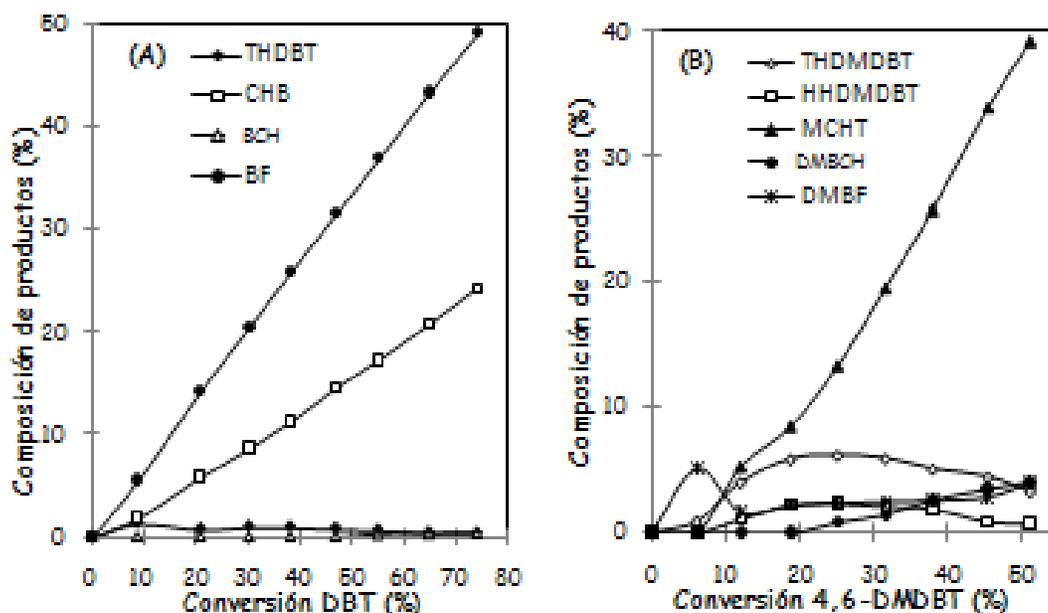


Figura 9.8 Distribución de productos obtenidos en la HDS de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT en presencia del catalizador de CoMo.

Lo anterior se cumplió para todos los catalizadores preparados con Co con y sin ligante, en donde todas las relaciones de BF/CHB a 30% de conversión de DBT fueron de más de 2 unidades y a 30% de conversión de 4,6-DMDBT los valores de relación DMBF/MCHT fueron de 0.091 a 0.235. Sin embargo, si se hace un análisis de los gráficos de distribución de productos de cada uno de ellos (Figuras 9.9 - 9.11) se observaron variaciones muy importantes. Por ejemplo, a pesar de que se observó que

siguen la misma tendencia que los catalizadores promovidos por Ni preparados con ligante, a diferencia de éstos últimos la composición de la mezcla reaccionante a los largo del análisis difiere demasiado. Así a 30% de conversión de 4,6-DMDBT para el catalizador NiMoE se observó que la relación DMBF/MCHT es 0.159 y se notó presencia de una gran cantidad de compuestos prehidrogenados HHDMDBT y THDMDBT, cuando para el CoMoE esta relación fue 0.235 y la presencia los compuestos en la mezcla fue menor (Figuras 9.5 (B) y 9.9 (B)).

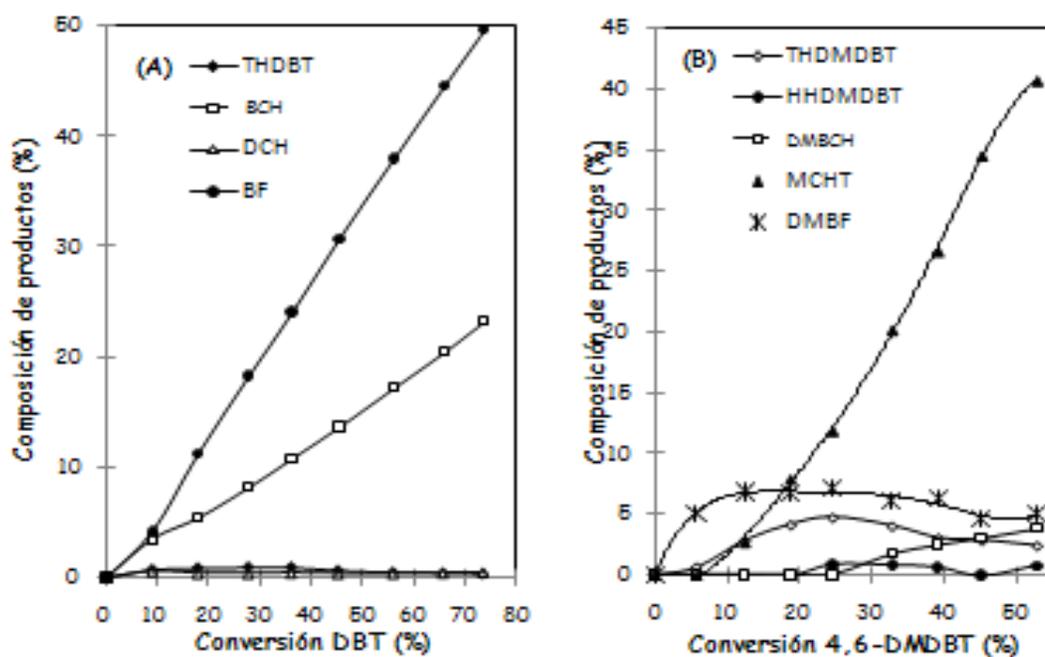


Figura 9.9 Distribución de productos obtenidos en la HDS de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT en presencia del catalizador de CoMoE.

Si se hace la misma comparación con cada par de catalizadores se observa que se cumple lo anterior en cuanto al efecto que tiene el promotor del que se trate (Ni ó Co) y del ligante utilizado (E, Cy ó Hy).

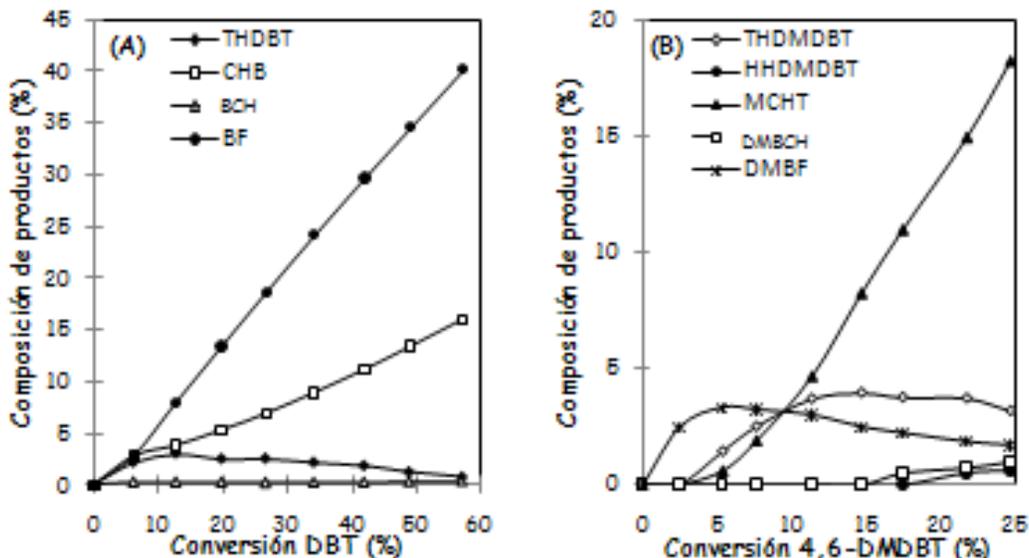


Figura 9.10 Distribución de productos obtenidos en la HDS de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT en presencia del catalizador de CoMoCy.

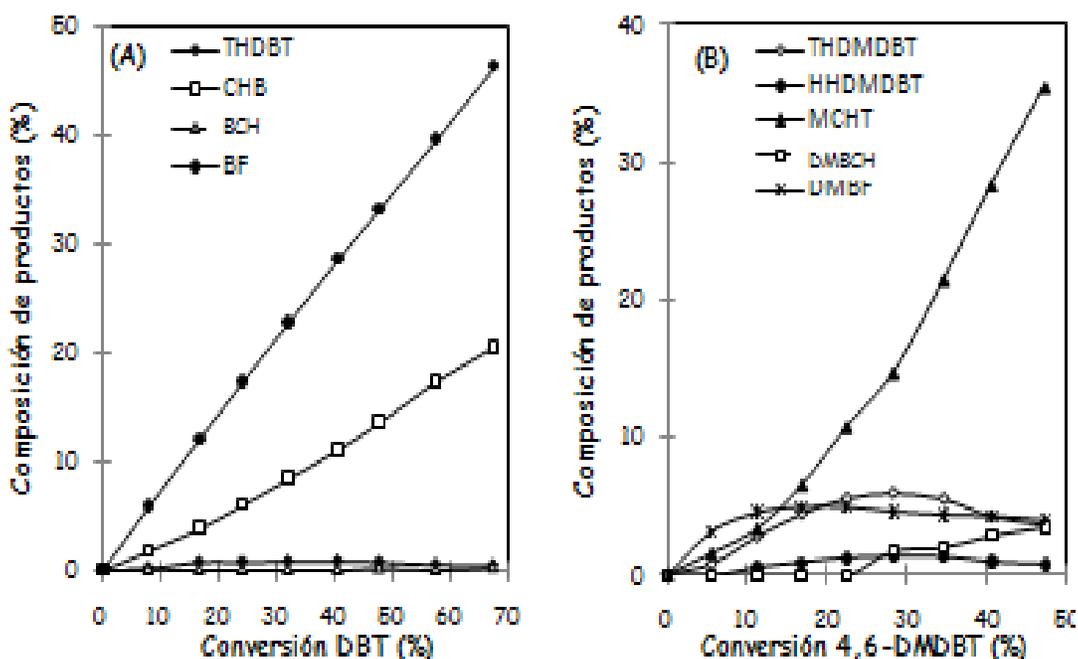


Figura 9.11 Distribución de productos obtenidos en la HDS de (A) DBT y (B) 4,6-DMDBT en presencia del catalizador de CoMoHy.

Finalmente, el catalizador con la actividad más baja fue el CoMoCy para las dos moléculas estudiadas, pero en específico para la de 4,6-DMDBT fue más baja incluso que la del catalizador de Mo sin promover.