



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Estudio de la promoción de MoS_2 con Co
(Ni) en catalizadores de hidrodesulfuración
soportados en Titania”

T E S I S

QUÉ PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

PAMELA VÁZQUEZ FIRÓ



México, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: **Prof. Carlos Guzmán De Las Casas.**

Vocal: **Prof. Perla Castillo Villalón.**

Secretario: **Prof. Rodolfo Ruiz Trejo.**

1^{er} Suplente: **Prof. Aída Gutiérrez Alejandre.**

2^{do} Suplente: **Prof. Nestor Noe López Castillo.**

Sitio donde se desarrollo el tema: UNICAT. Laboratorio 225, Conjunto E. Facultad de Química UNAM. Ciudad Universitaria.

Asesor:

Dra. Perla Castillo Villalón

Sustentante:

Pamela Vázquez Firó

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero dar gracias a **Dios** por darme todo desde el momento en que nací. Gracias por darme esta familia y amigos tan maravillosos que me han apoyado siempre y sobre todo por la fortaleza necesaria para llegar a la culminación de mis estudios. Por estar a mi lado a cada paso que doy e iluminar mi camino siempre.

Gracias a mis padres Esther Firó Hernández y Cuitlahuac Vázquez Contreras por darme la vida y amarme tanto. Por hacer de mí la mujer que soy con cada uno de sus actos, enseñanzas y consejos. Gracias por siempre estar a mi lado y hacer tuyas mis victorias y derrotas, por darme el apoyo incondicional de un hogar lleno de amor y sustento durante todos estos años. Pero sobre todo por demostrarme que con el esfuerzo de cada día se pueden alcanzar todas las metas. Los quiero mucho y son lo más valioso que tengo. Sin ustedes no habría podido llegar hasta este punto.

A mi hermano Hugo Vázquez Firó por compartir conmigo toda la vida, por cuidarme y quererme tanto a pesar de ser tan diferentes en nuestra forma de ser. Sigue adelante y nunca te detengas ante nada, tú fijas tus propios límites.

A mis abuelos Pedro Firó Chigora, Margarita Hernández González †, Gregorio Vázquez Flores † y Amalia Contreras Contreras † por todo su amor y consejos. Por decirme que nunca dejara de estudiar y darme tantos momentos de felicidad. Se que todos comparten conmigo este momento de felicidad infinita.

A mis primas y hermanas Adri y Mimi por impulsarme a ser mejor cada día mediante su ejemplo y por siempre tener una palabra de aliento para mí. Gracias por entenderme, aconsejarme y demostrarme que los sueños se hacen realidad. Las quiero mucho.

A mis primos Juan y Héctor por su cariño y comprensión gracias por siempre estar a mi lado.

A mis tías y tíos Bety, Juan, Mago, Pedro, Margarita, Citlaly, Pepe, Cuau y Gaby por quererme como a una hija y preocuparse por mí cuando fue necesario pero sobre todo por siempre echarme porras y confiar en mí. Gracias por su apoyo a cada momento.

Gracias a mi primis por ser mi amiga incondicional, entenderme y defenderme siempre. Por compartir conmigo todo, por ser mi cómplice y disfrutar cada momento que pasamos juntas. Gracias por tus palabras y por siempre decirme que todo el esfuerzo valdría la pena. Formas parte fundamental de mi vida y de lo que soy ahora.

Yayo, Anhuar y Aarón a ustedes también por compartir conmigo y formar parte de mi adorada familia. Recuerden que nosotros debemos trabajar por nuestro futuro día a día y nunca debemos rendirnos. Sigamos adelante.

Gracias a Hiram "Mi koko" EL AMOR DE MI VIDA por darme un aliento cada vez que lo necesito, por compartir este esfuerzo de la recta final y sobre todo por darme su amor incondicional. Gracias por siempre decirme que sí puedo y hablarme fuerte cuando fue necesario. Hiram tú me has puesto el ejemplo de que no es fácil pero si se puede. Siempre iré de tu mano TE AMO^{oo}.

Amiwi Jimena gracias por estar a mi lado y brindarme tu amistad durante tantos años. Por escucharme y siempre tener un punto de vista objetivo. Gracias por compartir conmigo todo. También a mis Berenjenas Ale y Taniz que aunque en áreas muy diferentes nos completamos perfectamente. Porque juntas siempre encontramos la respuesta a nuestros problemas y nos apoyamos en todo momento.

Andrea mi Hall, amiga de toda la vida gracias por ser tan sincera conmigo siempre y brindarme tu amistad, por compartir tu vida y darme siempre tu cariño eres un tesoro para mi. Erik pachita solamente puedo decir gracias por motivarme a seguir adelante y enseñarme que la fiesta puede ir de la mano de la escuela sabiendo darle a todo su momento.

Gracias a mis amigos IQ's con los que compartí todos estos años de esfuerzos, desvelos y exámenes pero con los que también aprendí a convivir y a disfrutar de todo el tiempo que pasamos juntos.

Denisse, te conocí justo en el momento indicado para compartir la parte más rica y padre de la carrera. Sin querer nos convertimos en amigas y quiero decirte gracias por apoyarme durante estos años y creer en mi. Por seguir juntas después de tanto!!! Omar por todos aquellos momentos que compartimos durante la carrera y en la vida. Gracias por siempre brindarme tu apoyo y demostrarme tu amistad que buenos y divertidos momentos.

Chioo^{oo} tú mejor que nadie sabe todo lo que hemos pasado para culminar nuestra carrera y sobre todo esta Tesis. Gracias por estar a mi lado siempre y ser mi amiga de verdad. Todo este trabajo es fruto de tu apoyo y no imagino el UNICAT sin ti. Te quiero mucho amiga. Gracias por estar a mi lado teóricamente en todo momento durante la carrera .

A todos los chicos UNICAT y en especial al Dr. Pablo, Chío, Romualdo, Aline, Omar, Giovanni, Mara, Toño y Roxana gracias por hacer de ese laboratorio un lugar tan agradable de convivencia y trabajo conjunto. Por compartir cada uno de sus conocimientos durante estos 2 años y brindarme su apoyo.

Gracias a la Dra. Perla Castillo Villalón por ser mi asesora de Tesis y llevarme de la mano en este proyecto. Por enseñarme paso a paso la manera correcta de trabajar y apoyarme de todas las maneras posibles. Por enseñarnos que el esfuerzo de cada día tiene recompensa.

Agradezco a los doctores Aída Gutiérrez Alejandre, Luis Cedeño Caero y Rogelio Cuevas por siempre estar al pendiente de mi trabajo en el laboratorio y brindarme su atención cuando la necesité.

En la unidad de servicios de apoyo a la investigación (USAI) se realizaron las mediciones experimentales correspondientes al microanálisis de microscopía electrónica de barrido SEM-EDS. Agradezco a Iván Puente Lee por su atención y dedicación a la realización de este trabajo.

Al Dr. Jorge Ramírez Solís gracias por creer en mí desde que me conoció. Por darme la oportunidad de crecer en el área de la catálisis y permitirme formar parte del UNICAT. Por los conocimientos y dedicación que me brindó.

Gracias al apoyo económico por parte de a la beca de ayudante de investigador del Sistema Nacional de Investigadores, CONACyT, México. De igual manera a la beca por parte del proyecto PAPIIT IN02709 DGAPA-UNAM.

Finalmente gracias a la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la dicha de ser parte de ellas y formarme académicamente durante estos años. Por hacer mi corazón azul y oro y mi piel dorada, orgullosamente PUMA.

*El hombre puede creer en lo imposible,
pero no creerá nunca en lo improbable.*

Oscar Wilde

ÍNDICE TEMÁTICO

	Página
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.	1
1.1 CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO.	3
1.1.1 Promotores en catalizadores de hidrotratamiento.	5
1.1.2 Agentes quelantes.	7
1.1.3 Molécula reactiva.	8
1.1.4 Sitios activos.	9
OBJETIVOS	12
HIPÓTESIS	13
CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.	14
2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.	14
2.1.1 Etapas de preparación de los catalizadores.	16
2.1.2 Nomenclatura de los catalizadores.	17
2.1.3 Descripción de los catalizadores.	17
2.2 REACCIONES DE HDS	23
2.2.1 Activación.	24
2.2.2 Carga del reactor.	24
2.2.3 Reacción con 4,6 DMDBT.	25
2.2.4 Reacción con DBT.	25
2.2.5 Reacción con T.	26
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.	26
2.3.1 Microanálisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)	26
2.3.2 Espectroscopía DRS-UV-Visible-NIR	27
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN REACCIÓN DE HDS	28
3.1 ESTUDIO DEL EFECTO PROMOTOR.	29
3.1.1 Efecto del promotor Co(Ni) en HDS de 4,6-DMDBT.	29
3.1.2 Efecto del promotor Co(Ni) en HDS de DBT.	29

3.1.3 Efecto del promotor Co(Ni) en HDS de T.	30
3.2 ÍNDICE DE PROMOCIÓN Y DIFERENCIAS DE ACTIVIDAD.	31
3.2.1 Naturaleza del sitio activo en HDS.	34
3.2.2 Reactividad y sitio catalítico.	35
3.3 ADICIÓN DE AGENTE QUELANTE EDTA.	37
3.3.1 Efecto de la adición de EDTA en catalizadores promovidos Co(Ni)Mo/TiO ₂ .	37
3.3.2 Efecto de la adición de EDTA en el catalizador monometálico Mo/TiO ₂ .	38
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN CARACTERIZACIÓN	42
4.1 MICROANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS)	42
4.1.1 Efecto del promotor Co(Ni) en el nivel de sulfuración de catalizadores Mo/TiO ₂ .	43
4.1.2 Efecto de la adición de EDTA en el nivel de sulfuración para catalizadores promovidos con Co.	45
4.1.3 Efecto de la adición de EDTA en el nivel de sulfuración para catalizadores promovidos con Ni.	47
4.1.4 Efecto de la adición de EDTA en el nivel de sulfuración para catalizadores Mo/TiO ₂ .	49
4.2 ESPECTROSCOPIA DRS-UV-VIS-NIR	52
4.2.1 TiO ₂ y Mo/TiO ₂ catalizadores oxidados.	56
4.2.2 Catalizador promovido con Co (con y sin EDTA)	60
4.2.3 Catalizador promovido con Ni (con y sin EDTA)	64
4.2.4 Catalizadores con agente quelante EDTA y diferente carga de Mo.	66
4.2.5 Catalizadores sulfurados.	68
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES	75
APÉNDICE	77
A1 NOMENCLATURA	77
A2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	78
A2.1 Volumen de impregnación incipiente	78

A2.2 Preparación de catalizadores Mo/TiO ₂	79
A2.3 Preparación de catalizadores CoMo/TiO ₂ y NiMo/TiO ₂	80
A2.4 Preparación de catalizadores CoMoEDTA/TiO ₂ y NiMoEDTA/TiO ₂	81
A3 REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN	82
A3.1 Constantes de rapidez de reacción de HDS.	82
A3.2 Análisis cromatográfico.	84
A4 OBTENCIÓN DEL BORDE DE ABSORCIÓN.	92
A5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	94

INTRODUCCIÓN

Con el fin de satisfacer las crecientes restricciones ambientales referentes al nivel de contaminantes en la atmosfera, se ha puesto énfasis en el control de las concentraciones de gases contaminantes, a niveles en los cuales no se tengan efectos a la salud.

El control de la contaminación del aire no siempre es fácil, porque no es práctico eliminar todas las fuentes de emisiones de un contaminante específico. Sin embargo, si es razonable esperar un control de las emisiones hasta el nivel más bajo posible, congruente con la tecnología disponible y dentro de los límites de un costo razonable.

De una manera general sabemos que en su mayoría estos contaminantes atmosféricos están asociados a los automotores y, en consecuencia, a los combustibles que ellos usan,^{1,2} siendo de principal interés los gases que provienen de la combustión (NO_x y SO_x), así como varios compuestos resultantes de la combustión incompleta, entre ellos algunos hidrocarburos y el CO.

Los compuestos de azufre, en especial el bióxido de azufre (SO_2) y el trióxido de azufre (SO_3), se consideran un serio peligro para la salud. Es por ello que la reducción de los niveles de concentración de SO_x en la atmósfera son un aspecto clave para el control ambiental pues además de lo ya mencionado dichos gases contribuyen a la formación de lluvia ácida y al envenenamiento de convertidores catalíticos³.

Como una medida efectiva para resolver esta problemática, durante la refinación del petróleo y posteriormente a la obtención de los cortes petroleros, existen una serie de operaciones, dentro de las cuales una parte de la corriente de hidrocarburos se pone en contacto con hidrógeno en presencia de un catalizador sulfurado con la intención de eliminar entre otros al átomo de azufre de las

moléculas orgánicas. Se trata del **hidrotratamiento catalítico (HDT)** y en dicho proceso se mejora la calidad de los combustibles de transporte, disminuyendo así el impacto en la contaminación atmosférica. De esta manera las fracciones del petróleo se exponen a varios procesos de HDT para quitarles azufre, nitrógeno y compuestos metálicos.

Dentro de los procesos de HDT existe en específico la **hidrodesulfuración (HDS)**. La reacción de HDS radica en la eliminación del azufre de los hidrocarburos mediante el uso de hidrógeno en presencia de un catalizador para formar ácido sulfhídrico e hidrocarburos libres de azufre. En los últimos tiempos la investigación se ha dedicado a la preparación de sistemas catalíticos más activos para mejorar este proceso que ha sido el de mayor importancia en las refinerías ⁴.

Es un hecho que los combustibles fósiles (hidrocarburos y carbón) son y seguirán siendo la principal fuente de energía, como consecuencia de su menor costo y mayores eficiencias en su transformación. Sin embargo, el impacto ambiental por la emisión de gases como consecuencia de su combustión, pueden limitar su utilización en el futuro.

Para el caso de México, según la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 publicada en 2006 y planeada para iniciar en Enero de 2009, la cantidad de azufre en la gasolina en México debe ser menor a 30 ppm ⁵.

Para satisfacer las crecientes restricciones ambientales con respecto al contenido de azufre en los combustibles se requiere perfeccionar los catalizadores utilizados en HDS. Se han reportado mejoras importantes en el funcionamiento de dichos catalizadores, cambiando la naturaleza del soporte o modificando el método de preparación, y esto ha promovido la investigación para desarrollar catalizadores más activos y selectivos ^{6,7}.

1.1 CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO.

Los catalizadores típicos de HDS son los sulfuros de metales del grupo VIB (Mo, W) promovidos por metales del grupo VIII (Ni, Co) y depositados sobre un soporte de gran superficie específica y porosidad que permite su dispersión.

Estos catalizadores tradicionales han sido utilizados extensivamente por décadas², sin embargo, las restricciones ambientales en evolución, que limitan cada vez más las emisiones de S, y que prometen un futuro en donde la gasolina y el diesel estén libres de este contaminante, crearon la necesidad de mejorarlos⁸.

Algunos de los caminos para el mejoramiento de los catalizadores de HDS son los siguientes:

- La introducción de diferentes metales de transición (de base y promotores).
- La utilización de precursores diferentes a los óxidos empleados tradicionalmente en su preparación.
- El mejoramiento en las condiciones de sulfuración o activación de dichos precursores.
- El desarrollo de nuevos soportes o la modificación de los soportes tradicionales.
- El uso de modificadores que se agregan al soporte o directamente a la fase activa.

De acuerdo a las alternativas para mejorar a los catalizadores el papel que juega el soporte es de suma importancia en la determinación de la actividad catalítica.

El **soporte** tiene el objetivo de extender la fase activa del catalizador y mejorar su estabilidad evitando la sinterización de la misma por efecto del aumento de la temperatura. Por otra parte contribuye a que el catalizador tenga las propiedades mecánicas adecuadas⁹.

La interacción entre la fase soportada y el soporte no queda sólo restringida a la preparación del catalizador, influyendo en la dispersión de los sitios activos, sino que tiene también un efecto en los niveles de sulfuración. De este modo si la interacción entre la fase soportada y el soporte es muy fuerte será difícil obtener

los sulfuros y por lo tanto se necesitarán condiciones más drásticas en el proceso de activación del catalizador, es decir mayores temperaturas o más tiempo de sulfuración ⁶.

El soporte tradicional que se utiliza en los catalizadores convencionales de hidrotratamiento es la alúmina, pero en algunos casos ha sido sustituida por soportes novedosos dentro de los cuales se encuentran el soporte mixto alúmina-titania, la misma titania, algunas zeolitas y alúmina-magnesia ¹⁰.

Por otra parte, la **fase activa** que se ha de soportar se compone de un sulfuro metálico base, que corresponde al sulfuro de molibdeno (MoS_2) o al sulfuro de tungsteno (WS_2), el cual presenta una estructura tipo “sándwich” con una capa de molibdeno entre capas de azufre. La estructura del MoS_2 o WS_2 presenta coordinación de prisma trigonal con el molibdeno (tungsteno) en el centro ². Dicha estructura se muestra en la figura 1.1.

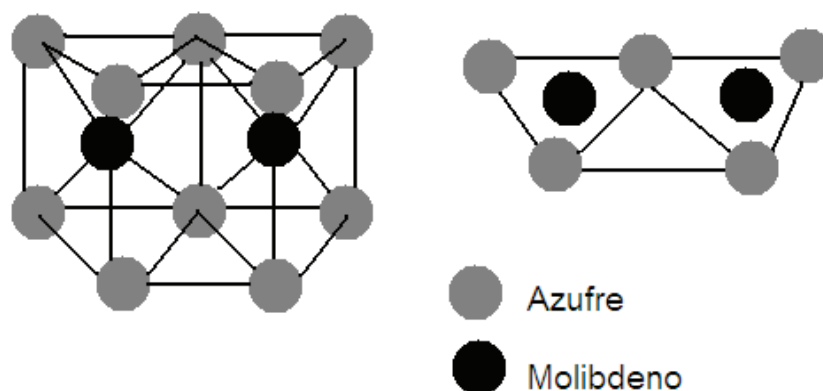


Figura 1.1. Celdas unidad del sulfuro de molibdeno (MoS_2), base de los catalizadores de hidrotratamiento.

1.1.1 Promotores en catalizadores de hidrotratamiento.

Con el fin de inducir una mayor actividad catalítica a los catalizadores basados en MoS_2 o WS_2 se les adiciona el **promotor** Co o Ni.

Es bien sabido que el promotor no funciona de manera independiente y que solamente es efectivo si está presente de alguna forma en la superficie de los cristales de MoS_2 ^{11, 12}. Se han desarrollado numerosos modelos referentes a la manera en que los átomos del promotor están dispuestos en la estructura del catalizador. La figura 1.2 muestra al promotor Co en interacción con el sulfuro de molibdeno, formando la **fase activa Co-Mo-S** en donde el cobalto se encuentra en los bordes del MoS_2 . Sin embargo no todo el promotor se encuentra formando parte de la fase activa pues también se observa al cobalto en interacción con el soporte y la formación de otras especies como Co_9S_8 . Esto se traduce como una pérdida de promotor y disminución de la actividad catalítica.

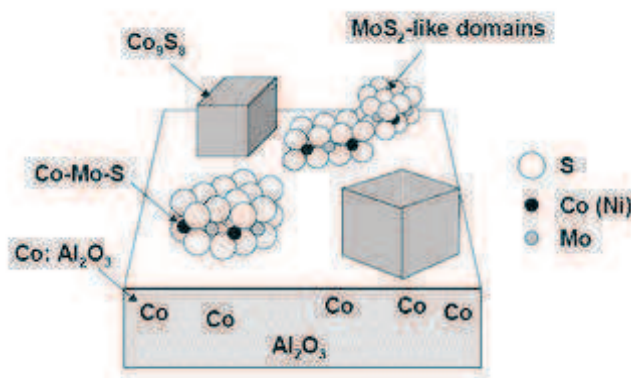


Figura 1.2. Diversas especies de Co presentes en un catalizador.
Topsøe y col. *Catal. Rev-SciEng* 26 (1984)

Numerosos estudios han demostrado que las especies más activas son monocapas y apilamientos de pocas capas de pequeños cristales de MoS_2

enlazados a la superficie del soporte, en donde el promotor se encuentra en los bordes de dichos cristales. A esta interacción se le han dado infinidad de nombres. Originalmente, Topsøe¹¹ se refería a ella como Co:MoS₂, pero después cambió la terminología a Co-Mo-S. La estequiometría exacta del Co-Mo-S no está definida pero se ha observado que la relación estequiométrica de adición Co o Ni a MoS₂ ($\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0.3$) está relacionada con un máximo de actividad.

Topsøe muestra que los sitios activos de Mo en los cristales de MoS₂ son reemplazados o cubiertos por el promotor produciendo nuevas especies Co(Ni)-Mo-S. Dichas especies tienen una mayor actividad en comparación con los sitios de Mo originales que reemplazaron¹³.

Pero el efecto promotor no proviene solamente de la adición de Co o Ni. El **soporte titania** también ha demostrado tener carácter promotor, logrando un incremento en la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de compuestos orgánicos con azufre¹⁴.

La titania ha sido estudiada profusamente como soporte para catálisis, pues a pesar de que tiene baja área específica sus propiedades electrónicas la hacen importante para esta aplicación¹⁵.

Mediante estudios de la actividad catalítica con catalizadores de Mo soportados en titania, la mayor parte de éstos empleando tiofeno como molécula modelo, se ha demostrado que los catalizadores de Mo soportados en titania tienen una alta actividad catalítica intrínseca para HDS en comparación con catalizadores de Mo soportados en alúmina. De esta manera los catalizadores de Mo soportados en titania son cuatro veces más activos que los soportados en alúmina para la hidrodesulfuración de tiofeno. Las investigaciones realizadas sugieren que el efecto promotor del cobalto o níquel en la actividad del catalizador Mo/TiO₂ para HDS es debido al incremento en el número de sitios activos más que por un cambio en la naturaleza de éstos^{16,10}.

1.1.2 Agentes quelantes.

Durante la preparación de los catalizadores se pueden agregar otros compuestos -adicionalmente a los promotores- a fin de mejorar la actividad catalítica. Entre ellos podemos encontrar algunos **agentes quelantes como el EDTA**. Diversos autores han reportado importantes mejoras en el funcionamiento de los catalizadores de HDS utilizando dichos agentes ^{17,18}.

Los ligandos quelantes son moléculas orgánicas que pueden donar dos o más pares de electrones, pudiéndose unir a un catión metálico y así formar un quelato.

El propósito de los agentes quelantes es evitar la formación de especies poco activas como $\text{Co}(\text{Ni})\text{S}_x$, durante la etapa de sulfuración a bajas temperaturas (180°C) con los promotores ¹⁷.

Cuando se adiciona un agente quelante a la solución de impregnación que contiene los precursores de $\text{Co}(\text{Ni})$ y Mo , la formación del complejo $\text{Co}(\text{Ni})$ -quelante retarda la sulfuración del promotor más allá de la sulfuración del Mo , permitiendo una eficiente promoción de la fase MoS_2 y disminuyendo la formación del sulfuro de Co o Ni en el seno del catalizador ¹⁸. Es por ello que el uso de aditivos como el EDTA optimiza la incorporación de los ingredientes activos $\text{Co}(\text{Ni})$ y Mo en el catalizador de HDS para así alcanzar la mayor actividad catalítica posible.

Para el desarrollo del presente trabajo se ha utilizado como agente quelante al ácido etilendiaminotetracético (EDTA), el cual coordina a metales pesados de forma reversible por cuatro posiciones acetato y dos amino (grupos que pueden actuar como donantes de pares de electrones), lo que lo convierte en un ligando hexadentado que puede crear complejos con un metal que tenga una estructura de coordinación octaédrica (figura 1.3).

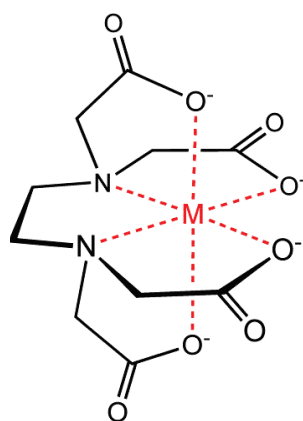


Figura 1.3. Imagen estructural del EDTA.

1.1.3 Molécula reactiva.

A pesar de que un catalizador de hidrotratamiento será utilizado finalmente en un reactor industrial, hoy en día no es posible intentar diseñar un catalizador más eficiente sin que en el laboratorio de investigación se le someta a sofisticados experimentos de caracterización y a pruebas de actividad catalítica utilizando moléculas modelo.

Las moléculas modelo son compuestos azufrados característicos de las corrientes sometidas a HDS. Estas moléculas permiten realizar un análisis más específico acerca de la actividad catalítica debido a que cada una tiene una determinada dificultad para su hidrodeshulfuración.

La reactividad en las reacciones de HDS depende críticamente de la estructura y tamaño molecular del compuesto que contiene azufre. De esta manera se ha reportado el orden que se sigue en rapidez de desulfuración:

tiofeno>benzotiofeno>dibenzotiofenos

En la figura 1.4 se presenta la imagen de dichos compuestos.

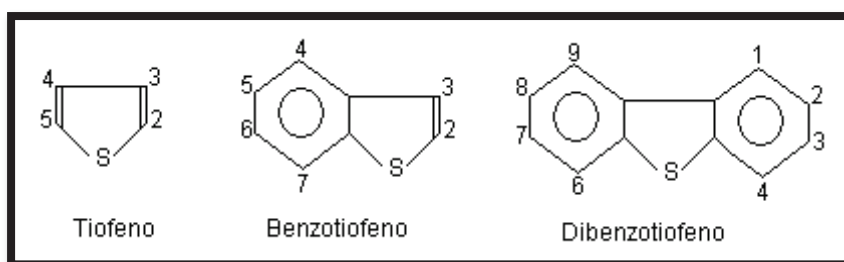


Figura 1.4 Compuestos que contienen azufre.

En general si la molécula posee grupos metil adyacentes a los átomos de S, estos retardarán la reacción de HDS debido a un efecto estérico. Este efecto se puede ejemplificar en el compuesto 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) que es diez veces menos activo que el compuesto sin grupos metilo dibenzotiofeno (DBT) ¹¹.

Esto es importante para los procesos de alimentaciones reales en donde se ha encontrado que los dialquildibenzotiofenos sustituidos en los carbonos 4,6 permanecen intactos hasta la etapa final de la reacción de HDS para gasolinas ligeras.

El azufre presente en el diesel está contenido en compuestos orgánicos y cerca del 60% de ellos han sido identificados como derivados del benzotiofeno (BT) y del DBT. La dificultad en obtener una hidrodesulfuración intensiva del diesel parece ser debida a la presencia de moléculas resistentes, como el 4,6-DMDBT. Mientras el DBT es fácilmente convertido, este no es el caso para 4,6-DMDBT ¹⁹.

1.1.4 Sitios activos.

Durante años se ha estudiado la naturaleza de los sitios activos. Toda la información obtenida se ha interpretado con base a diferentes modelos, que involucran el efecto del promotor en la actividad catalítica de HDS. Estos diversos modelos se relacionan con el catalizador y el número de sitios activos promovidos Co(Ni)-Mo-S ^{16,20}.

Se mostró que la fase activa de MoS₂ promovido tiene esencialmente la misma estructura del MoS₂ convencional pero los promotores Ni o Co decoran los bordes de los cristales de MoS₂. De esta manera los sitios activos son sitios coordinativamente insaturados (vacantes de S) que se encuentran en los bordes y esquinas de los cristales de la fase Co(Ni)-Mo-S. Los estudios concluyen que la formación de dichos sitios activos son función del método de preparación y el soporte utilizado^{4,6-8,14,18}.

La STM (de las siglas en inglés scanning tunneling microscopy) es una de las técnicas más recientes utilizada en la caracterización de catalizadores, que permite estudiar los “sitios activos” y los pasos involucrados en las rutas de reacción. Mediante imágenes con resolución atómica de los nano-cristales de MoS₂ y Co(Ni)-Mo-S proporciona información detallada de los bordes catalíticamente activos^{20, 21}. Topsøe y sus colaboradores mediante dicha técnica lograron detectar sitios con carácter metálico en las orillas de dichos cristales (adyacentes a los bordes). Ellos bautizaron a estos sitios como “Sitios brim”.

Estos autores lograron también determinar la posición exacta de los promotores, la cual en esencia coincide con la propuesta en el modelo de la fase Co(Ni)-Mo-S con la única diferencia de que la presencia de los promotores Ni o Co distorsiona ligeramente la estructura original del MoS₂²¹. En la figura 1.5 se muestra una imagen STM de un nano-cristal Co-Mo-S. Debido a la brillantez de los sitios brim éstos se observan de color amarillo en las orillas del cristal.

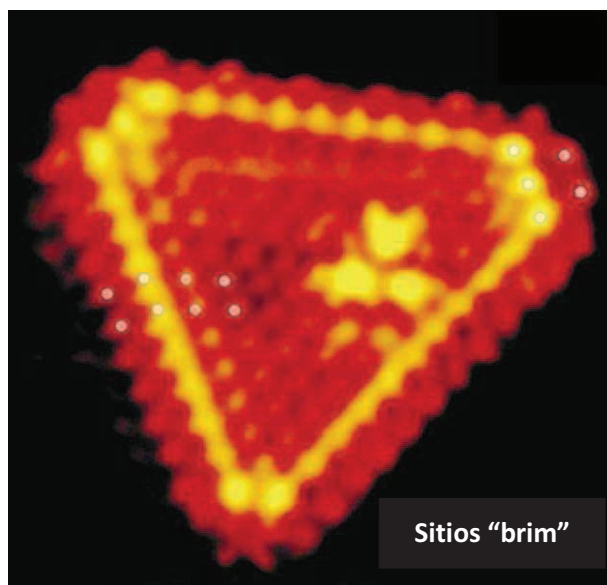


Figura 1.5. Imagen STM de un nano-cristal Co-Mo-S de una sola capa.
J.V. Lauritsen, J. of Catal. 197 (2001) 1.

A pesar de que diversos autores afirman que los sitios de las esquinas son los responsables de la extracción directa de azufre de la molécula azufrada ²², y que los sitios formados en los bordes del plano basal son activos en hidrogenación previa a la desulfuración ¹¹, no existe un estudio sistemático que tome en cuenta la estructura de la molécula y su interacción con el "Sitio activo" en el sulfuro. Sin embargo es un hecho que la estructura de la molécula de tiofeno requiere de una estructura de "sitio activo" diferente a la que requiere el 4,6-DMDBT.

Hoy en día se realizan numerosos estudios enfocados al campo de la catálisis, sin embargo es esencial entender la naturaleza y estructura de las fases activas del catalizador y como es que las diferentes moléculas azufradas interactúan o reaccionan con la superficie de las mismas, para así poder continuar con las innovaciones en HDS y catalizadores de hidrotratamiento.

OBJETIVOS

El objetivo fundamental de esta tesis es el análisis del efecto promotor del Co (Ni) en catalizadores de Mo soportados en titania en paralelo al estudio de la reactividad de moléculas órgano azufradas con diferente grado de reactividad 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDB), dibenzotiofeno (DBT) y tiofeno (T).

Mediante el estudio de la interacción promotor-Mo-soporte-molécula reactiva se pretende mejorar la promoción de los sitios activos a fin de alcanzar la hidrodesulfuración profunda.

Para mejorar la actividad catalítica, se agregó una etapa de secado a temperatura ambiente posterior a la etapa de maduración en el método convencional de preparación de los catalizadores, ya que este procedimiento ha mostrado una mejora en la actividad catalítica ²³. También se adiciono agente quelante (EDTA) en la formulación de algunos catalizadores con el fin de aumentar la actividad mediante la disminución de la cantidad de sitios no promovidos.

De manera experimental se realizó la preparación de tres series de catalizadores Mo/TiO₂ para HDS.

- a) Catalizadores no promovidos (Mo/TiO₂) con dos cargas diferentes de Mo.
- b) Catalizadores promovidos con Co.
- c) Catalizadores promovidos con Ni.

Utilizando en las tres series la adición del agente quelante EDTA.

Posteriormente se realizaron pruebas de actividad a cada uno de los catalizadores preparados. Se llevó a cabo la reacción de HDS de tres moléculas representativas de los cortes de petróleo: 4,6-DMDB, DBT y T. Finalmente se caracterizaron dichos catalizadores mediante DRS-UV-Visible-NIR y SEM-EDS para explicar su comportamiento y encontrar la relación existente entre las especies presentes en el estado oxidado y después de reacción.

HIPÓTESIS

La hidrodesulfuración total de T, DBT y 4,6-DMDBT en catalizadores Co-Mo-S y Ni-Mo-S ocurre en “sitios activos” de complejidad diferente. Por ello la magnitud del efecto promotor del Co o Ni dependerá del tipo de molécula y de la naturaleza del soporte catalítico utilizado.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental consistió fundamentalmente en la preparación de los catalizadores, pruebas catalíticas y caracterización. En este capítulo se describen detalladamente las diferentes secuencias experimentales que se siguieron en el laboratorio.

2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

Se prepararon catalizadores de molibdeno no promovido y promovido por cobalto y níquel soportados en titania, empleando el método de *“impregnación por mojado incipiente”*, utilizando como precursores el heptamolibdato de amonio (HMA), nitrato de Ni, nitrato de Co, y como agente quelante ácido etilendiaminotetracético (EDTA). Detalles acerca de cada uno de estos catalizadores se dan en secciones posteriores.

Método de Impregnación.

El método de impregnación es definido como una *técnica de preparación de catalizadores por medio de la adsorción de un precursor de la fase activa a partir de su solución sobre el soporte.*

Esto se realiza a través del mojado del soporte con una solución de una sal del metal en una concentración suficiente para dar la carga deseada.

En la *Impregnación Por Mojado Incipiente*, la cantidad de solución adicionada es suficiente para llenar el volumen de poro de las partículas de soporte por lo que antes de iniciar la impregnación es de vital importancia determinar dicho volumen.

Determinación del volumen de impregnación incipiente.

El volumen de impregnación incipiente se ha determinado utilizando una masa de 1 gramo de TiO_2 sólida y seca a la cual se le adicionó gota a gota un volumen de agua destilada utilizando una jeringa de cromatografía de líquidos (Hamilton). Cuando se forma una pasta o un espejo de agua en el soporte, se suspende la adición de agua, el volumen de agua empleado equivale al volumen de impregnación incipiente del soporte. La adición de agua se llevó a cabo a temperatura ambiente y a un ritmo considerable, aproximadamente en un tiempo no mayor a 40 minutos.

- *El volumen de impregnación incipiente obtenido para TiO_2 mediante este método es de **0.85 ml/g***

(Consultar Apéndice A2.1)

Características del Soporte

Soporte	Titania Aeroxide (TiO_2 p-25) Degussa
Apariencia	Sólido color blanco
Área superficial	52.3 m^2/g (equivalente a 5.23×10^{19} nm^2/g)
Tamaño promedio de partícula	21 nm
Diámetro promedio de poro	154.99 Å
Volumen de impregnación incipiente	0.85 ml/g
Relación anatasa-rutilo	3 : 1

Tabla 2.1 Características del soporte utilizado en la preparación de los catalizadores.

A continuación se describe el procedimiento utilizado para la impregnación.

2.1.1 Etapas de preparación de los catalizadores.

- **Solución de impregnación.** Preparación de una solución cuya concentración sea la adecuada para que al tomar la alícuota correspondiente a la impregnación ésta contenga la cantidad necesaria de compuestos (Mo, Co, Ni, EDTA) que se requieren en el catalizador.
- **Impregnación por mojado incipiente.** Se toma la alícuota de solución necesaria y se impregna una cantidad determinada de soporte.
- **Maduración.** El catalizador se mete a proceso de “maduración” el cual consiste en introducir el catalizador recién impregnado a un contenedor con agua en el fondo para crear ambiente húmedo durante aproximadamente 4 horas.
- **Secado en sílice.** Posteriormente a la “maduración” el catalizador se traspasa a un desecador con piedras de sílice las cuales retiran la humedad excesiva del catalizador. Este proceso dura aproximadamente 15 horas.
- **Secado en la estufa.** Éste es el último paso de secado. El catalizador se mete a la estufa la temperatura ambiente y se incrementa hasta llegar a 100°C. El tiempo de secado a 100 °C es de 12 horas.
- **Calcinación.** El catalizador se calcina en la mufla (Vulcan 3550 NEY). La rapidez de calentamiento es 5°/min hasta llegar a 500°C. A esa temperatura permanece durante 4 horas. Éste paso no se lleva a cabo en los catalizadores que contienen EDTA.

Activación del catalizador.

Sulfuración. Este paso no es parte de la preparación del catalizador sino de la activación del mismo. Justamente antes de someter al catalizador a reacción de HDS o a las caracterizaciones en estado sulfurado se hace reaccionar con una mezcla de ácido sulfhídrico (mezcla H₂S(15%) y H₂) para así formar la fase activa Co(Ni)MoS₂. Los catalizadores que contienen EDTA se sulfuran a una rapidez de calentamiento menor (1°C/min) en comparación con los catalizadores que

solamente contienen promotor (5°C/min) Las condiciones de sulfuración varían entre un catalizador y otro y se especifican más adelante.

2.1.2 Nomenclatura de los catalizadores.

Se prepararon siete catalizadores que se enumeran en la Tabla 2.1 para su fácil identificación.

NOMBRE DEL CATALIZADOR
Mo/TiO ₂
CoMo/TiO ₂
NiMo/TiO ₂
CoMoEDTA/TiO ₂
NiMoEDTA/TiO ₂
Mo(2.8)EDTA/TiO ₂
Mo(4.2)EDTA/TiO ₂

Tabla 2.2 Catalizadores preparados.

Para su preparación se utilizaron los siguientes precursores (Tabla 2.2).

NOMBRE	COMPUESTO	APORTACIÓN
Heptamolibdato de Amonio	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ •4H ₂ O	Mo
Nitrato de Cobalto	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	Co
Nitrato de Níquel	Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	Ni

Tabla 2.3 Precursores utilizados en la preparación de la solución de impregnación.

2.1.3 Descripción de los catalizadores.

La impregnación del precursor del Mo se realizó con la premisa de obtener 2.8 átomos Mo/nm² en cada catalizador, excepto en la preparación de Mo(4.2)EDTA/TiO₂ que tiene una carga diferente de Mo.

Catalizadores de Mo

Mo/TiO₂

Es un catalizador de suma importancia debido a que es el catalizador de referencia. Se preparó realizando una sola impregnación de mojado incipiente con solución de HMA al soporte titania tomando en cuenta que se requerían 2.8 átomos Mo/nm². (Consultar Apéndice A2.2)

Catalizadores promovidos

CoMo/TiO₂ y NiMo/TiO₂

El catalizador CoMo/TiO₂ se preparó realizando dos etapas, en la primera etapa se adicionó Mo al soporte con el método de mojado incipiente y en la segunda se adicionó a la preparación previa, el promotor Co a partir del precursor Co(NO₃)₂•6H₂O utilizando la misma metodología. La cantidad de promotor adicionado tiene la siguiente proporción:

$$\frac{molCo}{molCo + molMo} = 0.3$$

El catalizador NiMo/TiO₂ se preparó realizando dos etapas, en la primera se adicionó Mo al soporte utilizando el método de mojado incipiente y en la segunda se adicionó a la preparación previa, el promotor Ni a partir del precursor Ni(NO₃)₂•6H₂O utilizando la misma metodología. La cantidad de promotor adicionado tiene la siguiente proporción:

$$\frac{molNi}{molNi + molMo} = 0.3$$

Las soluciones de impregnación para ambos catalizadores se prepararon utilizando como precursores los compuestos de la Tabla 2.2. El solvente fue agua desmineralizada. (Consultar Apéndice A2.3)

Catalizadores con agente quelante.

CoMoEDTA/TiO₂ y NiMoEDTA/TiO₂.

Ambos contienen el agente quelante EDTA. Se prepararon mediante el método de mojado incipiente realizando una sola etapa en la que se adicionaron simultáneamente todos los componentes a cada uno de los catalizadores. De esta manera la solución de impregnación para los catalizadores CoMoEDTA/TiO₂ y NiMoEDTA/TiO₂ contenía Co, Ni, Mo y EDTA según fue el caso. Las proporciones molares entre dichos componentes se muestran en el siguiente recuadro. (Consultar Apéndice A2.4)

$$\frac{\text{mol EDTA}}{\text{mol Co}} = 1.2 \quad \frac{\text{mol EDTA}}{\text{mol Ni}} = 1.2$$

En el caso de cada catalizador se prepararon independientemente tres soluciones, cada una con uno de los agentes necesarios para el catalizador (Tabla 2.3). Posteriormente dichas soluciones se mezclaron, adicionando la solución 3 a la solución 1 y finalmente la solución 2. Para así obtener la solución final de impregnación⁷.

CATALIZADOR	SOLUCIÓN 1	SOLUCIÓN 2	SOLUCIÓN 3
CoMoEDTA/TiO ₂	EDTA	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ •4 H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O
NiMoEDTA/TiO ₂	EDTA	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ •4 H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O

Tabla 2.4. Soluciones requeridas para cada catalizador.

Debido a que se debía alcanzar un pH mayor a 8 para asegurar la formación de los complejos en la solución final de impregnación, se utilizó como solvente NH₄OH al 30% para la solución 3 y para las soluciones 1 y 2 agua desmineralizada¹⁷.

Antes de realizar la preparación de la solución se realizaron mediciones del pH de los disolventes (Tabla 2.4.)

pH	SOLVENTE
5	Agua Desmineralizada
11.24	NH ₄ OH 28-30%

Tabla 2.5. Mediciones de pH.

En la preparación de la solución de impregnación para el catalizador CoMoEDTA/TiO₂ se observó un cambio de color al mezclar la solución del promotor (Co(NO₃)₂ •6H₂O) (roja) con la solución de EDTA (incolora). La solución final resultó color rosa intenso (figura 2.1(a)).

El pH de la solución final: pH=9 con lo cual se cumplió con la especificación de mantener pH>8.

En el caso de la preparación de la solución de impregnación para el catalizador NiMoEDTA/TiO₂ se observó un cambio de color al mezclar la solución de Ni(NO₃)₂•6H₂O (verde) con la de EDTA (incolora), como se observa en la figura 2.1(b). La solución final resultó color azul (figura 2.1(c)).

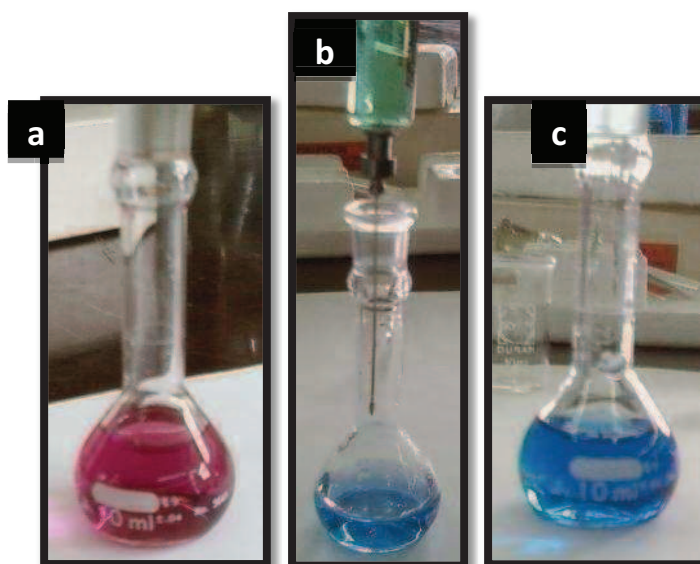


Figura 2.1. Solución final de impregnación de mojado incipiente. a) solución final con cobalto. b) adición de la solución de Ni(NO₃)₂ •6H₂O a la de EDTA, c) solución final con níquel.

Catalizadores con agente quelante.

Mo(2.8)EDTA/TiO₂ y Mo(4.2)EDTA/TiO₂.

Los dos catalizadores se prepararon de la misma manera utilizando el método de mojado incipiente y en una sola etapa, en la que se adicionaron los componentes a cada uno de los catalizadores. De esta manera la solución de impregnación para cada catalizador contenía EDTA y una carga diferente de Mo según fue el caso, siendo así la única variable entre ellos, la carga de Mo como se describe en la Tabla 2.5.

CATALIZADOR	átomos Mo/nm ²
Mo(2.8)EDTA/TiO ₂	2.8
Mo(4.2)EDTA/TiO ₂	4.2

Tabla 2.6. Carga de Mo en los catalizadores

De esta manera se calculó la cantidad de Mo necesaria para cada catalizador tomando en cuenta el área superficial de la titania.

La cantidad de agente quelante EDTA se determinó de acuerdo a la siguiente relación:

$$\frac{\text{mol EDTA}}{\text{mol Mo}} = 1.2$$

Se utilizó NH₄OH como disolvente en todos los casos.

Es de vital importancia resaltar que los catalizadores con agente quelante EDTA no se calcinaron con el fin de evitar la descomposición de dicho agente el cual

debe acomplejar al Ni o Co según corresponda para posteriormente liberarlo al momento de la sulfuración y éste a su vez ayude a la formación de la fase activa Co(Ni)MoS_2 .

En la tabla 2.6 se muestra el porcentaje peso de molibdeno en cada uno de los catalizadores preparados.

CATALIZADOR	%w Mo
Mo/TiO_2	2.28
CoMo/TiO_2	2.26
NiMo/TiO_2	2.26
CoMoEDTA/TiO_2	1.98
NiMoEDTA/TiO_2	1.98
Mo(2.8)EDTA/TiO_2	2.06
Mo(4.2)EDTA/TiO_2	2.94

Tabla 2.7 Porcentaje de Mo en los catalizadores

La figura 2.2 muestra los catalizadores al finalizar la etapa de preparación.

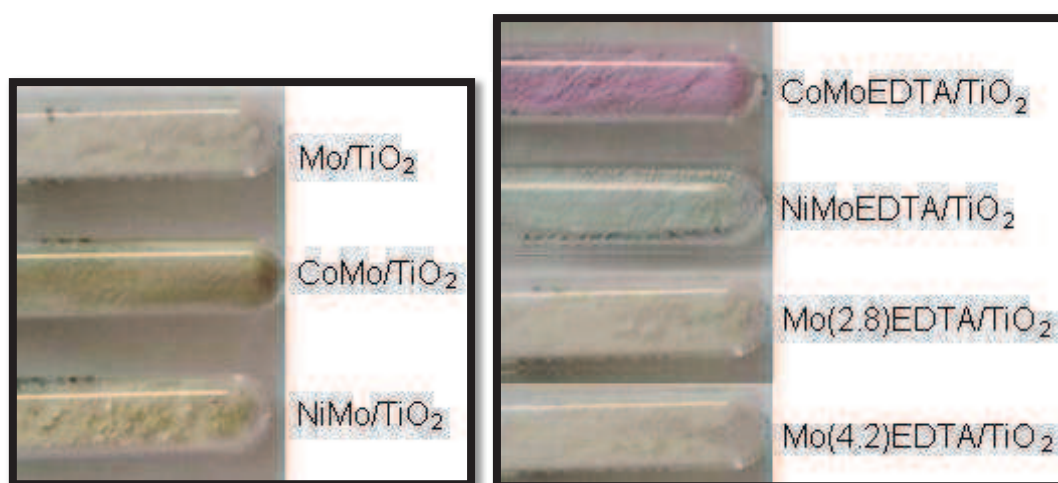


Figura 2.2. Catalizadores soportados en TiO_2

2.2 REACCIONES DE HDS

Los experimentos de reacción para evaluar actividad de los catalizadores se realizaron en un reactor por lotes de acero inoxidable de 300 ml marca Parr Instrument equipado con: sistema de agitación, sistema de calentamiento, medidor de presión, control automático de temperatura y velocidad de agitación, así como válvulas de entrada de gas, de purga y de muestreo.

Un diagrama esquemático del sistema anteriormente descrito se muestra en la figura 2.3.

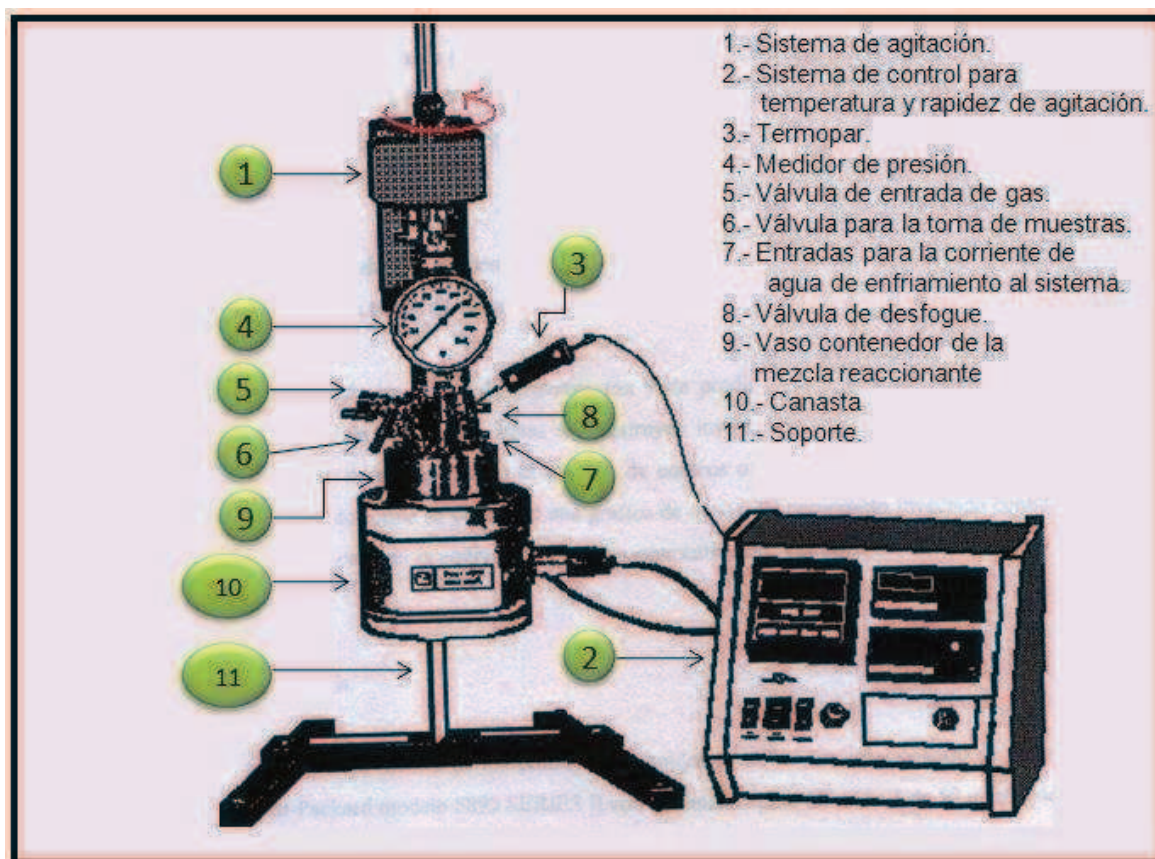


Figura 2.3. Equipo de reacción utilizado para las reacciones de HDS.

Para dichas reacciones se utilizaron moléculas con diferente dificultad para hidrodesulfurar (4,6-DMDBT, DBT y T) y el tiempo de reacción para cada molécula fue diferente y se menciona en secciones posteriores.

2.2.1 Activación.

Temperatura de sulfuración: 400°C

Mezcla de gases: H₂S(15%) y H₂

Para todos los casos se tomó como temperatura inicial la temperatura ambiente, a partir de la cual se debía llegar a 400°C a la rapidez correspondiente.

Para los catalizadores convencionales de Mo/TiO₂ y Co(Ni)Mo/TiO₂ se utilizó 5°C/min como rapidez de calentamiento. Para los catalizadores que contienen agente quelante (EDTA) la rapidez de calentamiento fue de 1°C/min para evitar la descomposición súbita de los complejos que se han formado durante la impregnación.

2.2.2 Carga del reactor.

Este procedimiento es común para todas las reacciones de HDS realizadas, teniendo como única variación la cantidad de catalizador y la mezcla de reacción.

Se colocaron 60 ml de mezcla de reacción (4,6-DMDBT, DBT o Tiofeno disueltos en n-decano [n-C₁₀H₂₂] Aldrich 99.8%) que contiene 1000 ppm de S en el interior del reactor (por lotes).

Para asegurar que el catalizador sulfurado no se oxigene y pierda actividad, se elimina el aire del interior del reactor sometiéndolo a una corriente de N₂ durante un tiempo aproximado de 10 minutos antes del trasvase.

Posteriormente se colocó en el interior del reactor el catalizador previamente sulfurado y pesado. Se realizó de una manera rápida haciendo que el catalizador tocara inmediatamente la superficie del líquido y se precipitara al fondo del reactor.

Condiciones de reacción

T = 320°C P=1200 psia de H₂.

Dichas condiciones permiten establecer el estudio cinético. Y se mantuvieron en todas las reacciones de HDS.

Las muestras de cada reacción se analizaron mediante cromatografía de gases. Esta técnica analítica se utiliza para detectar, cuantificar y separar distintos compuestos químicos en función de sus propiedades fisicoquímicas. La cromatografía es usual en la medición del consumo de reactivos bajo la acción del catalizador que se pretende estudiar. Se utilizó un cromatógrafo de gases VarianChompack serie CP-3800 GC con un detector de ionización de flama FID.

(Consultar Apéndice A3.2)

2.2.3 Reacción con 4,6-DMDBT.

En cada reacción se introducen al reactor aproximadamente 1680 mg del catalizador en cuestión. Se utiliza como mezcla de reacción la disolución 4,6-DMDBT y decano que contiene 1000 ppm de azufre. Se tomaron muestras a las 0, 1, 3, 5, 7 y 9 horas.

2.2.4 Reacción con DBT.

Se introducen al reactor alrededor de 900 mg de catalizador para que la reacción se lleve a cabo en un tiempo tal que permita evaluar adecuadamente la cinética de la reacción.

Se utiliza como mezcla de reacción la disolución DBT y decano que contiene 1000 ppm de S. Se tomaron muestras a las 0, 1, 1.5, y 2 horas.

2.2.5 Reacción con T.

Se introducen al reactor alrededor de 30 mg de catalizador para que la reacción se lleve a cabo en un tiempo tal que permita evaluar adecuadamente la cinética de la reacción.

La mezcla de reacción utilizada fue la disolución tiofeno y decano que contiene 1000 ppm de S. Se tomaron muestras a las 0, 0.5, 1, 1.5, y 2 horas.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores fueron caracterizados mediante el estudio de SEM-EDS (microanálisis de microscopía electrónica de barrido) y espectroscopia electrónica de reflectancia difusa DRS-UV-Visible-NIR de muestras oxidadas y/o sulfuradas para establecer las propiedades particulares de cada uno y así entender su comportamiento en las reacciones de hidrotratamiento.

2.3.1 Microanálisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).

El contenido de Mo, Ni, Co y S en los catalizadores se determinó mediante microanálisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).

Las observaciones de esta técnica se realizaron en un microscopio de barrido JEOL 5900-LV equipado con un sistema de análisis EDS Oxford que analiza un

área de $0.25 \mu\text{m}^2$. Para obtener un resultado representativo del estudio analizaron más de 60 puntos de la muestra en cada caso.

El análisis se realizó al catalizador recién sulfurado y también después de la reacción de HDS. Las muestras después de reacción se obtuvieron directamente del reactor después de cada reacción tomando una muestra del catalizador que se utilizó y colocándolo en decano. En el caso de las muestras en catalizadores recién sulfurados se realizó la sulfuración del catalizador a las mismas condiciones que para el caso de reacción (H_2S (15%) y H_2 durante 4h. a 400°C). El catalizador una vez sulfurado se almacenó en suspensión con decano o heptano. Se evitó que la muestra tuviera contacto con el aire.

2.3.2 Espectroscopía DRS-UV-Visible-NIR.

El estudio se realizó a cada catalizador en el estado de óxido y recién sulfurado. Las muestras para el análisis de los catalizadores óxidos se tomaron directamente, una vez terminado el proceso de calcinación y antes de la activación (sulfuración) del mismo.

Las muestras para el análisis de catalizadores sulfurados se prepararon realizando la activación del catalizador en las mismas condiciones que en el caso de reacción (mezcla H_2S (15%) y H_2 durante 4h. a 400°C).

El catalizador se compacta perfectamente en el portamuestras con ventana de cuarzo y se analiza con un aditamento de reflectancia difusa en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 500.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN REACCIÓN DE HDS

El propósito de esta sección es presentar los resultados experimentales obtenidos en las pruebas de actividad catalítica realizadas durante este trabajo de investigación. El objetivo principal es evaluar el efecto de los promotores Co y Ni en cada caso, así como la adición del agente quelante EDTA en algunos catalizadores. Estos catalizadores se describen detalladamente en el Capítulo 2.

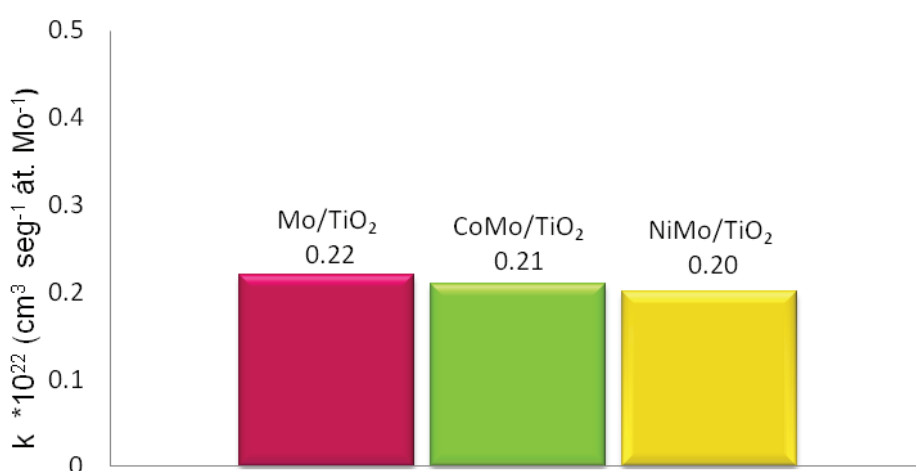
Las pruebas de actividad catalítica se realizaron utilizando tres moléculas modelo diferentes 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), dibenzotiofeno (DBT) y tiofeno (T) que son representativas de los cortes de petróleo y que poseen un grado de reactividad desigual en HDS. Cada molécula se analizó en una reacción independiente la cual se llevó a cabo a 320°C y 1200 psia de presión de hidrógeno.

Los resultados se expresan mediante las constantes de rapidez de reacción (k) que se calcularon a partir de una reacción de primer orden y que se expresan en las siguientes unidades: $\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{átomo Mo}^{-1}$. Estas unidades son convenientes porque permiten comparar las actividades de los catalizadores que tienen diferentes cargas de Mo. (Ver cálculos de constantes de rapidez de reacción en Apéndice A3.1)

3.1 ESTUDIO DEL EFECTO PROMOTOR.

3.1.1 Efecto del promotor Co(Ni) en HDS de 4,6-DMDBT

En la gráfica 3.1 se reportan las constantes de rapidez de reacción que permiten evaluar la actividad catalítica para el catalizador Mo/TiO₂ y los promovidos CoMo/TiO₂ y NiMo/TiO₂ en HDS de 4,6-DMDBT (Ver datos en Apéndice A3.1).

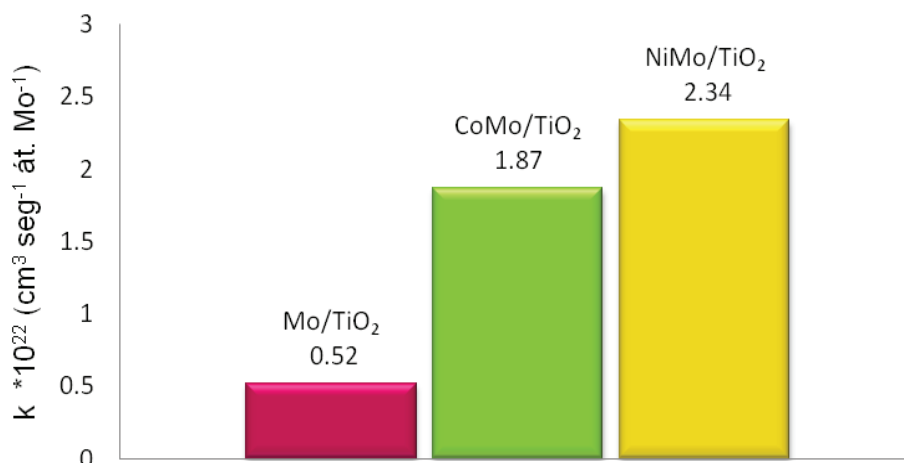


Gráfica 3.1 Actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores promovidos.

En la gráfica 3.1 observamos que la actividad catalítica de los catalizadores promovidos con Co(Ni) no aumenta con respecto a la del catalizador sin promotor Mo/TiO₂ en HDS de 4,6-DMDBT.

3.1.2 Efecto del promotor Co(Ni) en HDS de DBT

En la gráfica 3.2 se reportan las constantes de rapidez de reacción que permiten evaluar la actividad catalítica para el catalizador Mo/TiO₂ y los promovidos CoMo/TiO₂ y NiMo/TiO₂ en HDS de DBT (Ver datos en Apéndice A3.1).

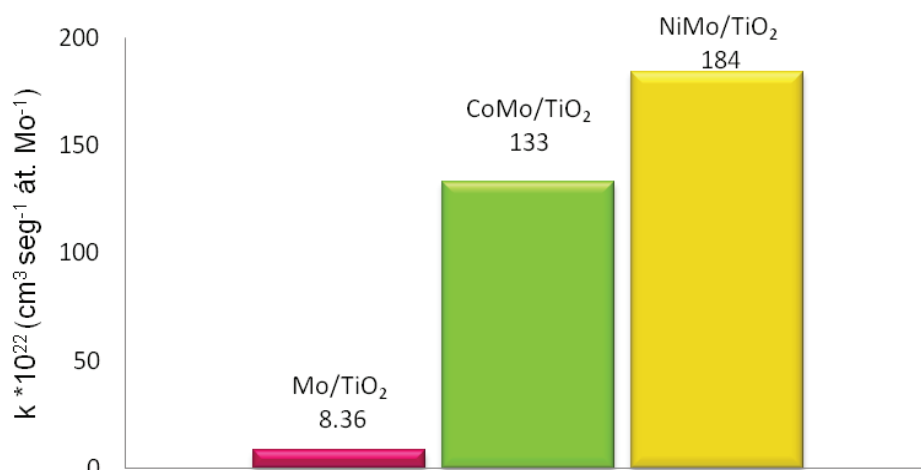


Gráfica 3.2 Actividad catalítica en HDS de DBT con catalizadores promovidos.

En la gráfica 3.2 se observa que la actividad catalítica en HDS de DBT aumenta al promover el catalizador con Co o Ni, caso contrario a lo que sucede en HDS de 4,6-DMDBT. Para el catalizador promovido con Co la constante k aumenta 3.6 veces y para el promovido con Ni 4.5 veces con respecto al catalizador no promovido, siendo el catalizador NiMo/TiO₂ el de mayor actividad de toda la serie.

3.1.3 Efecto del promotor Co(Ni) en HDS de T.

En la gráfica 3.3 se reportan las constantes de rapidez de reacción que permiten evaluar la actividad catalítica para el catalizador Mo/TiO₂ y los promovidos CoMo/TiO₂ y NiMo/TiO₂ en HDS de T (Ver datos en Apéndice A3.1)



Gráfica 3.3 Actividad catalítica en HDS de tiofeno con catalizadores promovidos.

En la gráfica 3.3 se observa que al promover el catalizador con Co la actividad catalítica aumenta más de diez veces y al promoverlo con Ni aumenta más de 20 veces, de igual manera que para HDS de DBT el catalizador más activo de la serie resultó ser NiMo/TiO₂.

3.2 ÍNDICE DE PROMOCIÓN Y DIFERENCIAS DE ACTIVIDAD.

Es importante comparar el efecto que tienen los promotores cobalto y níquel con respecto al catalizador no promovido en el caso de cada molécula organoazufrada. El índice de promoción (I_p) es un valor que nos habla del impacto que se tiene en la actividad catalítica al promover un catalizador y se determina mediante el cociente del coeficiente cinético del catalizador promovido con respecto al coeficiente del mismo catalizador sin promover.

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

En la Tabla 3.1 se muestran los valores del índice de promoción tomando como catalizador no promovido al Mo/TiO₂.

REACCIÓN	CATALIZADOR	I_p
4,6-DMDBT	CoMo/TiO ₂	0.9
	NiMo/TiO ₂	0.9
DBT	CoMo/TiO ₂	3.6
	NiMo/TiO ₂	4.5
T	CoMo/TiO ₂	15.9
	NiMo/TiO ₂	22.0

Tabla 3.1. Índice de promoción de los catalizadores.

En ella se observa que cada catalizador presenta un índice de promoción diferente de acuerdo a la molécula sometida a reacción de HDS.

Estos valores de índice de promoción coinciden con los reportados en la literatura para DBT en condiciones de reacción similares ¹⁶. No se encontraron reportes en la literatura para HDS de 4,6-DMDBT y T a las condiciones de reacción utilizadas en este estudio; sin embargo, se reporta para la HDS de T realizada a presión atmosférica un incremento de actividad menos marcado con la adición del promotor ²⁰.

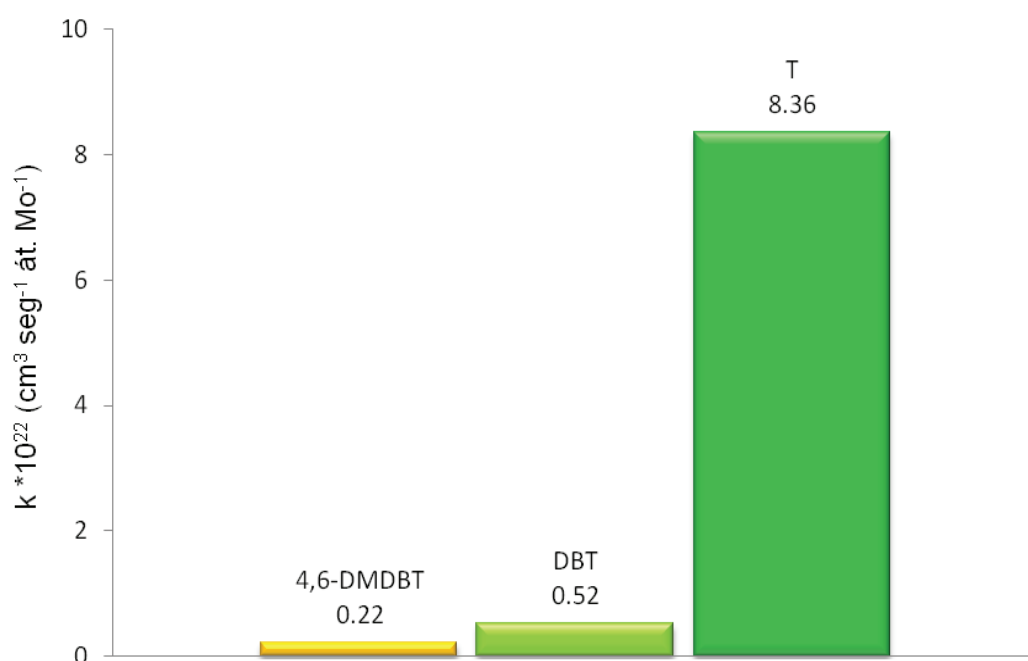
En el caso de la molécula 4,6-DMDBT, en los catalizadores CoMo/TiO₂ y NiMo/TiO₂ el índice de promoción es 0.9. Este valor indica que no hay un efecto del promotor sobre la actividad catalítica pues los catalizadores promovidos están funcionando prácticamente de la misma manera que el catalizador no promovido.

En el caso de HDS de DBT el factor de promoción aumenta con respecto al valor obtenido en la HDS de 4,6-DMDBT. El valor máximo es de 4.5 para el catalizador de NiMo/TiO₂.

Finalmente en HDS de T ambos catalizadores alcanzan el mayor factor de promoción que es alrededor de 5 veces mayor al alcanzado en HDS de DBT y más de 15 veces al alcanzado en HDS de 4,6-DMDBT.

Por otro lado, es un hecho que cada molécula azufrada tiene un grado de reactividad diferente en la reacción de HDS, debido principalmente a su estructura. El tiofeno es el que muestra menor resistencia a la liberación del azufre, caso totalmente opuesto a lo que sucede con el 4,6-DMDBT que debido a su impedimento estérico es el que más dificultad presenta para la hidrodesulfuración^{11,19}. Es por esto que la actividad catalítica obtenida en este trabajo crece con el siguiente orden: 4,6-DMDBT < DBT << T.

En la gráfica 3.4 se reportan las constantes de rapidez de reacción para la HDS de las tres diferentes moléculas utilizando el mismo catalizador Mo/TiO₂.



Gráfica 3.4 Diferencia en las constantes de actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT, DBT y T con el catalizador Mo/TiO₂.

Observamos que la mayor actividad catalítica se alcanza en HDS de T y la menor en HDS de 4,6-DMDBT. Este comportamiento se presenta independientemente del catalizador utilizado.

Cabe aclarar que no se encuentran en la literatura trabajos que comparen actividad catalítica en donde las tres reacciones se hagan en las mismas condiciones de reacción. Por ejemplo, no suele hacerse la HDS de tiofeno a alta presión dada la alta reactividad de la molécula. En este trabajo se hacen las tres reacciones en las mismas condiciones a fin de poder comparar adecuadamente.

3.2.1 Naturaleza del sitio activo en HDS.

Como se describió en los apartados anteriores, en este trabajo se lleva a cabo la HDS en las mismas condiciones de reacción de tres moléculas azufradas que tienen diferente reactividad. Los resultados obtenidos permiten hacer un análisis respecto a cuál es la naturaleza del sitio activo en la HDS.

Las diferencias en el índice de promoción entre la HDS de 4,6-DMDBT, DBT y T presentadas en la Tabla 3.1 hacen evidente que cada molécula utiliza un “sitio activo” diferente en la reacción de HDS. Si el sitio activo de HDS fuera el mismo en cada reacción, el índice de promoción sería el mismo, independientemente de la rapidez de reacción observada en la HDS de T, DBT y 4,6-DMDBT.

Está generalmente aceptado y se ha mostrado en la literatura que el sitio activo en la HDS es un sitio de Mo coordinativamente insaturado (CUS), localizado en las orillas o esquinas del cristal MoS_2 . También se hace referencia a este sitio como una vacante de S.

Más recientemente, se ha reportado la presencia de sitios activos llamados “*brim*”, que se encuentran en el plano basal del cristal de MoS_2 . Se ha propuesto que este tipo de sitio es capaz de hidrogenar a la molécula azufrada (experimentos hechos con tiofeno) la cual posteriormente pierde el azufre en un sitio CUS. Se puede por tanto asumir que los sitios *brim* pueden hidrogenar cualquier molécula azufrada y postular que el sitio activo es más complejo, compuesto de un sitio *brim*-localizado en el plano basal- y un sitio CUS (*brim*+CUS) ²⁴.

Los dos tipos de sitio (CUS y brim+CUS) pueden ser utilizados por las moléculas reactivas para hidrosulfurarse, pero la importancia que tiene cada uno en cada reacción es diferente.

Por otro lado, se sabe que el promotor tiene un fuerte efecto ante los sitios vacantes de azufre (CUS) y no se ha establecido claramente si tiene algún efecto en el sitio brim ^{11,13}.

3.2.2 Reactividad y sitio catalítico.

El tiofeno tiene poca resistencia a la liberación de azufre. Es una molécula pequeña y no tiene impedimento para acceder a sitios CUS y sitios brim+CUS. En la HDS de tiofeno se observa un incremento considerable en la actividad catalítica al adicionar un promotor (Co(Ni)) al sulfuro de molibdeno, de ~16 y 22, respectivamente (Tabla 3.1). La relación que hay entre la presencia del promotor y el notable incremento de actividad nos indica que la HDS de tiofeno se realiza fundamentalmente en sitios CUS, que son los que se favorecen por la acción del promotor.

Este resultado permite también concluir que la fase activa CoMoS si se está formando en estos catalizadores depositados en titania, ya que evidentemente aumenta la actividad en HDS del catalizador por la adición del promotor.

El efecto de la adición del promotor Co(Ni) al sulfuro de molibdeno en la HDS de DBT es más moderado, pero si es apreciable. El factor de promoción es de 3.6 y 4.5 respectivamente. Esto indica que si bien la HDS de DBT se lleva a cabo en sitios CUS (por la respuesta positiva a la adición de promotor) la molécula de DBT también se está desulfurando en los sitios brim+CUS (el factor de promoción no es el mismo que en la HDS de tiofeno).

El 4,6-DMDBT, contrario a las otras dos moléculas, utiliza casi en su totalidad sitios brim+CUS. Se puede concluir esto porque no se observa ninguna respuesta de la actividad catalítica a la adición del promotor. Esto se debe a que el impedimento

estérico provocado por la posición de los dos metilos imposibilita el acceso del 4,6-DMDBT de una manera fácil a las vacantes de azufre y por ello esta molécula se desulfura preferentemente en el sitio brim+CUS. Los sitios CoMoS si se forman (como quedó en evidencia en el caso de la HDS de tiofeno), pero la molécula 4,6-DMDBT no tiene acceso a ellos; en cambio, debido a que los sitios brim se encuentran en el plano basal del cristal MoS₂ la molécula accede a ellos sin ningún problema.

El hecho de que no haya respuesta de la actividad a la adición del promotor indica que para catalizadores soportados en TiO₂ la capacidad hidrogenante del sitio brim no depende de la presencia del promotor y que la rapidez de hidrodeshidrosulfuración del 4,6-DMDBT está básicamente controlada por el paso de hidrogenación en el sitio Brim. También, que la actividad de los sitios brim de sulfuro de molibdeno depositado en titania no cambia por la adición del promotor.

Finalmente, resta decir que si bien es cierto que en HDS de 4,6-DMDBT no se observa un aumento en la actividad catalítica al utilizar catalizadores promovidos, debido al tipo de sitio que ocupa esta molécula para desulfurarse, es importante resaltar que estos catalizadores poseen una actividad alta. El catalizador Mo/TiO₂ es 3 veces más activo que un catalizador Mo/Al₂O₃ en HDS de 4,6-DMDBT, preparado de manera similar y sometido a las mismas condiciones de reacción. De igual manera este catalizador es 3.25 veces más activo en HDS de DBT y 3.88 veces más en HDS de T en comparación con el Mo/Al₂O₃²⁵.

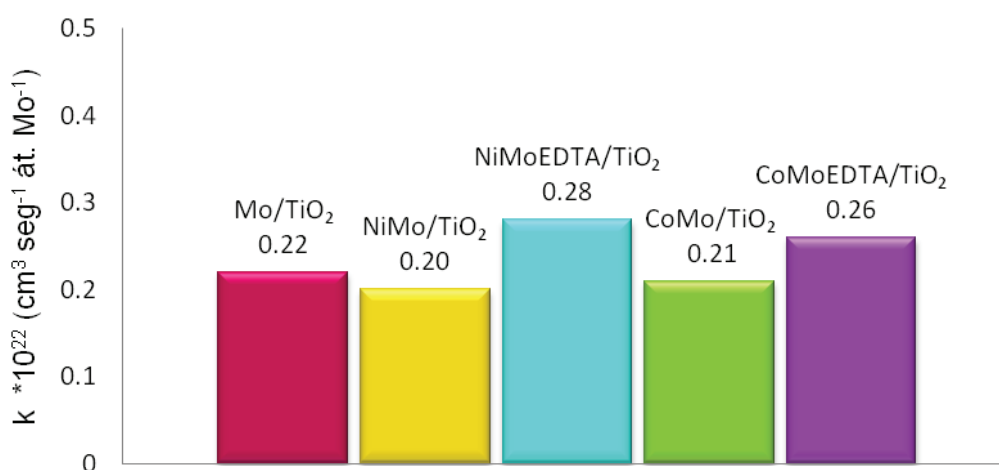
Se han realizado investigaciones acerca del efecto de la titania como promotor electrónico de la fase sulfuro de molibdeno MoS₂. Dicho efecto está relacionado con las propiedades electrónicas de la titania superficial parcialmente reducida y/o sulfurada y en particular con la presencia de los iones Ti³⁺^{16,10}. Es por esto que el efecto observado cuando se adiciona un promotor en catalizadores depositados en titania no es común con el observado en catalizadores soportados en otro tipo de materiales, por ejemplo un óxido aislante como la alúmina.

3.3 ADICIÓN DE AGENTE QUELANTE EDTA.

3.3.1 Efecto de la adición de EDTA en catalizadores promovidos Co(Ni)Mo/TiO₂.

La adición del promotor Co(Ni) al catalizador Mo/TiO₂ da lugar a un aumento en la actividad catalítica en HDS de DBT y de T tal como se muestra en la sección anterior del presente capítulo. Sin embargo los mismos catalizadores promovidos no muestran un efecto en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. Con la intención de mejorar aún más la actividad catalítica en esta última reacción se adicionó EDTA en la preparación de los catalizadores promovidos ya que se ha demostrado que el uso de agentes quelantes se traduce como un aumento en la actividad catalítica^{7,17, 18}.

En la gráfica 3.5 se reportan las constantes de rapidez de reacción que permiten evaluar la actividad catalítica para catalizadores promovidos con y sin EDTA en HDS de 4,6-DMDBT. (Ver cálculos de constantes de rapidez de reacción en Apéndice A3.1)



Gráfica 3.5 Actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores promovidos y que contienen EDTA.

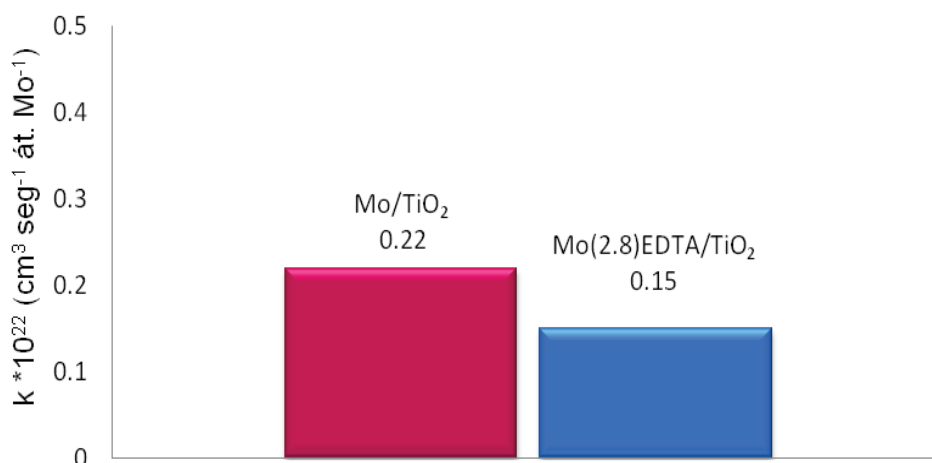
En la gráfica 3.5 se observa que la actividad catalítica de los catalizadores promovidos aumenta al adicionar EDTA en la formulación, lo cual podemos atribuir a la formación del complejo Co(Ni)-EDTA que permite en dichos catalizadores una eficiente promoción de la fase MoS_2 y disminuye la formación del sulfuro de Co o Ni. En el caso del catalizador promovido con cobalto la actividad catalítica aumenta en un 18% y para el promovido con níquel aumenta en 27% al adicionar EDTA, respecto al catalizador Mo/TiO_2 . Siendo el catalizador NiMoEDTA/TiO_2 el más activo de toda la serie.

Como puede observarse, la adición del EDTA sí genera un aumento en la actividad catalítica de los catalizadores promovidos. Este aumento, según lo dicho en párrafos anteriores, no está ligado a la mejora en el efecto promotor. Sin embargo, la adición de EDTA tiene otros efectos benéficos, como el aumento en el nivel de sulfuración de los catalizadores, que será discutido más adelante en la sección de caracterización. Esta mejora en el nivel de sulfuración puede ser la causa de una mejora de los sitios brim.

3.3.2 Efecto de la adición de EDTA en el catalizador monometálico Mo/TiO_2 .

Se adicionó EDTA a la formulación del catalizador sin promotor con la finalidad de aumentar el grado de apilamiento de los cristales de MoS_2 y así aumentar la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT ¹⁷.

En la gráfica 3.6 se reportan las constantes de rapidez de reacción que permiten evaluar la actividad catalítica de los catalizadores Mo/TiO_2 y Mo(2.8)EDTA/TiO_2 en HDS de 4,6-DMDBT (Ver cálculos de constantes de rapidez de reacción en Apéndice A3.1).



Gráfica 3.6 Actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT del catalizador monometálico adicionado con EDTA.

En la gráfica 3.6 se observa una ligera disminución de la actividad catalítica al adicionar agente quelante EDTA al catalizador monometálico. Es probable que este resultado se deba a que la dispersión en el catalizador también ha disminuido por la adición de dicho agente (se aumentó el tamaño de cristal).

Con el fin de aumentar la cantidad de cristales de MoS₂ apilados sobre la superficie del catalizador se incrementó la carga de Mo en el catalizador a 4.2 átomos Mo/nm². Sin embargo el catalizador Mo(4.2)EDTA/TiO₂ presentó prácticamente la misma actividad catalítica que el catalizador con 2.8 átomos Mo/nm², teniendo un valor de $k = 0.14 \cdot 10^{22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ átomo Mo}^{-1}$, comparada con $k = 0.15 \cdot 10^{22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ obtenida para Mo(2.8)EDTA/TiO₂.

RESUMEN

- En HDS de 4,6-DMDBT no es posible observar el efecto del promotor en la actividad catalítica.
- En HDS de DBT la adición del promotor genera un aumento en la actividad catalítica aproximadamente de 4 veces más. En HDS de T la adición de promotor genera un aumento en la actividad catalítica de aproximadamente 18 veces más.
- Cada molécula azufrada tiene un grado de reactividad diferente en la reacción de HDS. Es por esto que la actividad catalítica obtenida en este trabajo crece con el siguiente orden: 4,6-DMDBT < DBT << T.
- Las diferencias en el índice de promoción entre la HDS de 4,6-DMDBT, DBT y T hacen evidente que cada molécula utiliza un “sitio activo” diferente en la reacción de HDS.
- La HDS de tiofeno se realiza fundamentalmente en sitios CUS, que son los que se favorecen por la acción del promotor.
- El 4,6-DMDBT, utiliza casi en su totalidad sitios brim+CUS. Se puede concluir esto porque no se observa ninguna respuesta de la actividad catalítica a la adición del promotor.
- Si bien la HDS de DBT se lleva a cabo en sitios CUS por la respuesta positiva a la adición de promotor esta molécula también se está desulfurando en los sitios brim+CUS pues el factor de promoción no es el mismo que en la HDS de tiofeno.
- El catalizador Mo/TiO₂ en comparación con el Mo/Al₂O₃ es ~3-4 veces más activo en HDS de 4,6-DMDBT, DBT y T. Esto se debe a que el catalizador Mo/TiO₂ ya ha sido promovido por el efecto de la titania.
- La actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT aumenta al adicionar EDTA en la formulación de los catalizadores promovidos. Esto se atribuye a una mejor sulfuración en el catalizador que tiene EDTA.
- El catalizador NiMoEDTA/TiO₂ es el más activo de toda la serie.

- La adición de EDTA a catalizadores no promovidos disminuye la actividad catalítica probablemente por la pérdida de dispersión.

Con las pruebas experimentales realizadas en este trabajo se hizo el análisis anterior. Sin embargo sería deseable contar con otras técnicas que reflejen características más específicas de la fase activa como por ejemplo TEM de sulfuros para medir los tamaños de los cristales de MoS_2 y adsorción de CO para saber el número de sitios activos. De esta manera se podría detallar más acerca del comportamiento de los catalizadores y el efecto del promotor.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN CARACTERIZACIÓN

El desarrollo de este capítulo se basa en la descripción y análisis de los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización aplicadas a los catalizadores soportados en titania tanto en su estado oxidado como sulfurado.

Las técnicas de caracterización aplicadas son espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (DRS-UV-Visible-NIR), que proporciona información estructural y electrónica de las especies que componen el catalizador, y microanálisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), que permite evaluar el nivel de sulfuración de cada catalizador.

4.1 MICROANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS)

SEM-EDS es una técnica conjunta de análisis que proporciona información de la morfología de la muestra y de su composición elemental. La microscopía electrónica de barrido (SEM, por las siglas en inglés de scanning electron microscopy) es una técnica en la que un haz de electrones es incidido a través de la superficie de una muestra generando una variedad de señales. Para hacer un análisis elemental o la caracterización química de la muestra se utiliza la técnica EDS, de las siglas en inglés Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy. EDS utiliza los rayos X emitidos por la muestra al ser bombardeada por electrones para identificar la composición.

Es posible que las variaciones en la actividad catalítica reportadas en el capítulo anterior estén relacionadas con el nivel de sulfuración alcanzado por el catalizador. Para estudiar esta posibilidad se hizo un microanálisis de microscopía

electrónica de barrido de muestras sulfuradas. Se analizaron las muestras recién sulfuradas y después de HDS. El procedimiento de análisis se describe detalladamente en el Capítulo 2.

El microanálisis de microscopía electrónica de barrido proporciona el azufre total presente en la muestra y no solamente el de la fase activa MoS_2 . Sin embargo, la cantidad de azufre perteneciente a otras especies (S elemental, S no estequiométrico, S en interacción con el soporte) puede ser no significativa, dado que éstas pueden reaccionar con el H_2 en exceso presente durante la sulfuración y la reacción, formando H_2S .

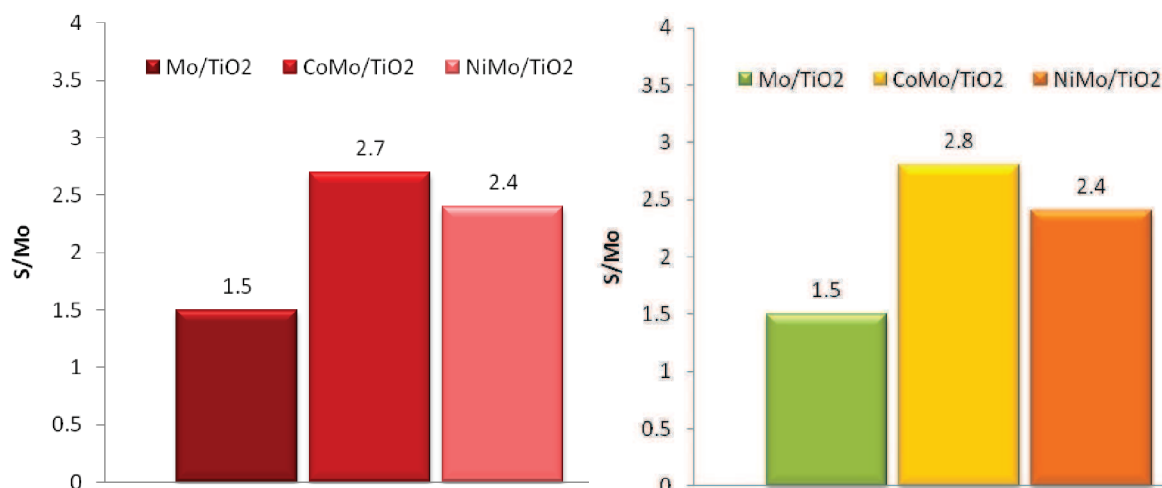
En el estudio se determinaron los valores promedio de la relación S/Mo para las muestras recién sulfuradas del catalizador sin promover, catalizadores promovidos y catalizadores adicionados con agente quelante, utilizando la cantidad de azufre total y la carga de Mo. Esta medida nos dará una idea indirecta del nivel de sulfuración global del molibdeno en el catalizador.

También se analizó la homogeneidad de la relación S/Mo en los diferentes puntos. Los mapeos de composición de diversas zonas indican que para todos los catalizadores recién sulfurados y analizados después de HDS la distribución de la relación S/Mo es muy heterogénea.

La relación S/Mo que se reporta para los catalizadores analizados después de reacción de HDS es un promedio del análisis de los catalizadores después de las tres reacciones (4,6-DMDBT, DBT y T) en las que se involucraron.

4.1.1 Efecto del promotor Co (Ni) en el nivel de sulfuración de catalizadores Mo/TiO_2 .

En la gráfica 4.1 se reportan los resultados de la relación S/Mo para el catalizador sin promover Mo/TiO_2 y los catalizadores promovidos CoMo/TiO_2 y NiMo/TiO_2 recién sulfurados y después de HDS.



Gráfica 4.1 Relación S/Mo promedio de los catalizadores Mo/TiO₂, CoMo/TiO₂ y NiMo/TiO₂.
Izquierda: recién sulfurados. Derecha: después de HDS.

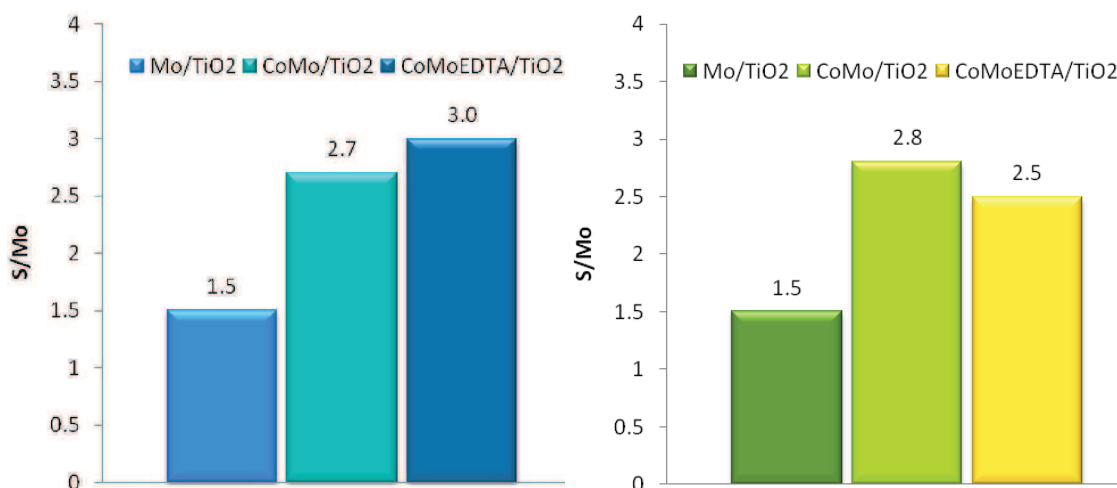
De acuerdo a la gráfica 4.1 en el caso de los tres catalizadores la relación S/Mo en el estado recién sulfurado se conserva durante la reacción de HDS. Este resultado es importante, porque muestra que durante la reacción de HDS los catalizadores no sufren desulfuración adicional.

El valor de la relación S/Mo es de 1.5 para el catalizador Mo/TiO₂, 2.7 para CoMo/TiO₂ y 2.4 para NiMo/TiO₂. Este resultado pudiera indicar que las partículas de molibdeno depositadas en titania no están bien sulfuradas. Sin embargo, los resultados de la caracterización DRS-UV-Visible-NIR que se discutirán a continuación indican que sí se ha formado sulfuro de molibdeno. Por tanto, los resultados también pueden indicar que durante la sulfuración con H₂S/H₂ se forma sulfuro de molibdeno y en seguida las vacantes de azufre necesarias para la reacción.

La adición de promotor Co (Ni) aumenta el nivel de sulfuración en el catalizador en comparación con el catalizador no promovido Mo/TiO₂, dicho aumento es mayor en el catalizador promovido con cobalto que en el promovido con níquel.

4.1.2 Efecto de la adición de EDTA en el nivel de sulfuración para catalizadores promovidos con Co.

En la gráfica 4.2 se muestra la comparación de la relación S/Mo para los catalizadores CoMo/TiO₂ y CoMoEDTA/TiO₂ recién sulfurados y después de HDS.



Gráfica 4.2 Relación S/Mo promedio de los catalizadores Mo/TiO₂, CoMo/TiO₂ y CoMoEDTA/TiO₂. Izquierda: recién sulfurados. Derecha: después de HDS.

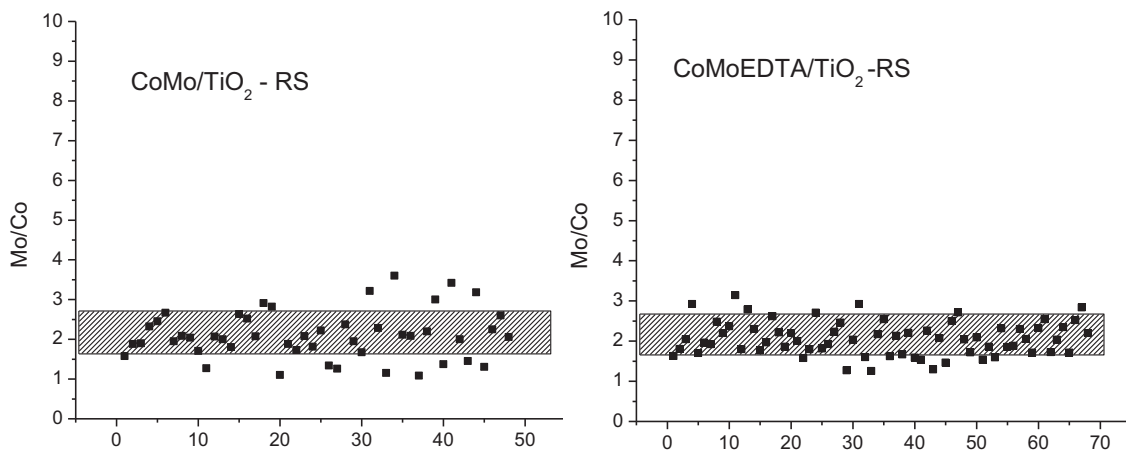
Tal como lo muestra la gráfica 4.2 la relación S/Mo en el catalizador CoMoEDTA/TiO₂ recién sulfurado es de 3.0 y disminuye a 2.5 después de HDS. La adición de EDTA en la formulación del catalizador promovido con Co se refleja como un aumento en la relación S/Mo del catalizador recién sulfurado. La relación aumenta de 2.7 que posee el catalizador CoMo/TiO₂ a 3.0 en el catalizador CoMoEDTA/TiO₂. De esta manera, se puede decir que uno de los efectos de la adición de EDTA a los catalizadores es el aumento de su nivel de sulfuración durante la activación, además de retrasar la sulfuración del promotor durante la activación del catalizador.

La disminución de la relación S/Mo durante la reacción de HDS en el catalizador CoMoEDTA/TiO₂ (gráfica 4.2) pudiera estar reflejando la formación de más vacantes de S a raíz de la promoción de más átomos de Mo, si se compara con el catalizador CoMo/TiO₂.

Por otro lado, los resultados de microscopía electrónica permiten analizar la distribución del Mo y del promotor Co en la superficie del catalizador y estudiar su posible interacción.

De acuerdo a la proporción molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ de 0.3 que se utilizó en la adición de Co al catalizador Mo/TiO_2 (Capítulo 2 sección 2.1.3), el valor de la relación Mo/Co en dicho catalizador debe ser de 2.3.

La gráfica 4.3 muestra la relación Mo/Co en el catalizador CoMo/TiO_2 y $\text{CoMoEDTA}/\text{TiO}_2$ recién sulfurados. La barra que se observa en ambos lados de la gráfica tiene una variación de ± 0.5 con respecto al valor de 2.3. Esta variación corresponde a la desviación estándar del conjunto de puntos.



Gráfica 4.3 Relación Mo/Co promedio de catalizadores recién sulfurados. Izquierda: CoMo/TiO_2 . Derecha: $\text{CoMoEDTA}/\text{TiO}_2$.

Tal como se observa en la gráfica 4.3 (Izquierda) en el caso del catalizador CoMo/TiO_2 la mayoría de los puntos (64%) están cercanos al valor de la relación Mo/Co equivalente a 2.3. Sin embargo existen puntos que están fuera de esa relación. El significado de los puntos cuya relación Mo/Co es mucho menor a 2.3, es que existen puntos en el catalizador en donde hay una mayor proporción de Co respecto al Mo y probablemente eso se deba a la presencia de otras especies como sulfuro de cobalto. Por el contrario, los puntos cuya relación Mo/Co es mayor a 2.3 indican zonas donde el Mo se encuentra solo y la proporción de Co es baja, lo cual puede promover una pérdida de Co asociada con el soporte con la

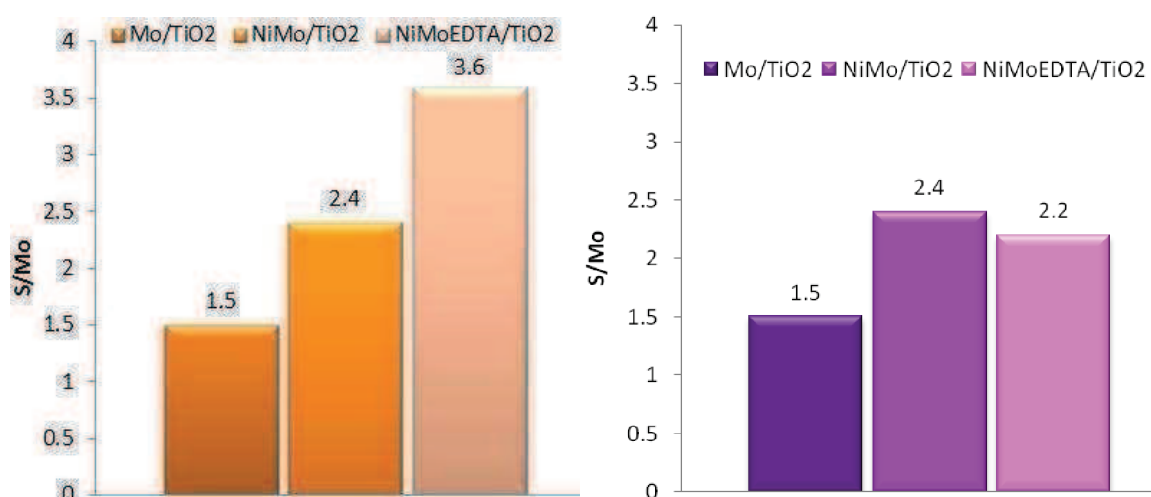
formación de titanato de cobalto. Lo anterior concuerda con los resultados de DRS-UV-Visible-NIR de catalizadores oxidados que se discutirán más adelante.

Los resultados de microanálisis de microscopía electrónica de barrido revelan que en la preparación de los catalizadores no se ha evitado la formación de especies inactivas que dan lugar a una disminución en el nivel de promoción de los catalizadores.

En el caso del catalizador CoMoEDTA/TiO₂ (gráfica 4.3 derecha) observamos que en este caso el 72% de los puntos el Mo está asociado al Co en una relación Mo/Co ~2.3. Este resultado es importante porque muestra que la adición de EDTA al catalizador cumple con el objetivo de mejorar la promoción y aparentemente disminuye con esto la formación de especies de Co consideradas inactivas.

4.1.3 Efecto de la adición de EDTA en el nivel de sulfuración para catalizadores promovidos con Ni.

La gráfica 4.4 muestra la comparación de la relación S/Mo para el catalizador NiMo/TiO₂ y NiMoEDTA/TiO₂ recién sulfurados y después de HDS.



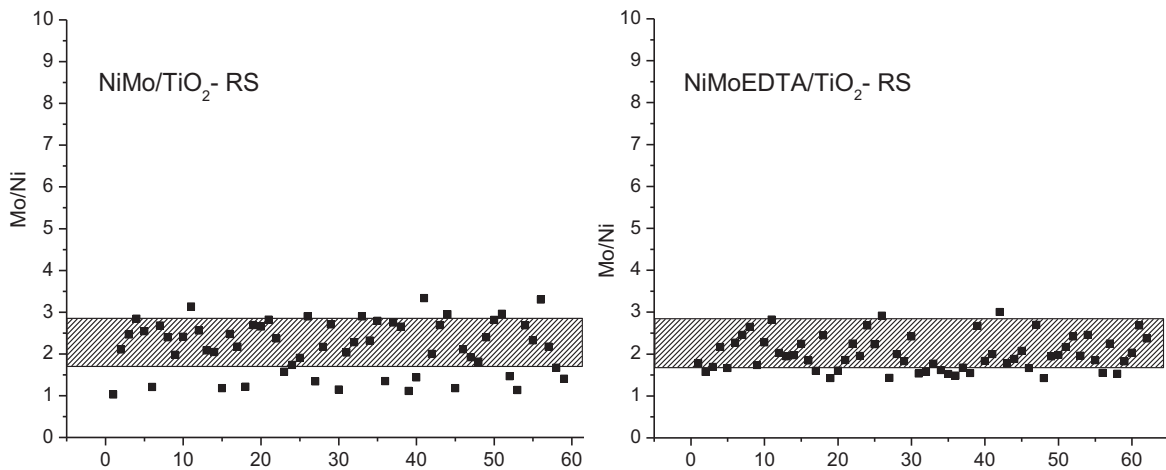
Gráfica 4.4 Relación S/Mo promedio de los catalizadores Mo/TiO₂, NiMo/TiO₂ y NiMoEDTA/TiO₂. Izquierda: recién sulfurados. Derecha: después de HDS.

De acuerdo a la gráfica 4.4 el valor de la relación S/Mo en el catalizador NiMoEDTA/TiO₂ recién sulfurado es de 3.6 y disminuye a 2.2 después de HDS, este último valor es cercano a la relación estequiométrica de 2.

De igual manera que en catalizador promovido con Co la adición de EDTA en la formulación del catalizador promovido con Ni se refleja como un aumento en el nivel de sulfuración del catalizador recién sulfurado, sin embargo este aumento es más significativo en el catalizador promovido con níquel. La relación aumenta de 2.4 que posee el catalizador NiMo/TiO₂ a 3.6 del catalizador NiMoEDTA/TiO₂.

Es un hecho que independientemente del tipo de promotor, existe la tendencia de un aumento en la cantidad de azufre global en el catalizador recién sulfurado al agregar EDTA en la formulación. Sin embargo dichos catalizadores no conservan el nivel de sulfuración durante la reacción de HDS.

La gráfica 4.5 muestra la relación Mo/Ni en el catalizador NiMo/TiO₂ y NiMoEDTA/TiO₂ recién sulfurados. La barra que se observa en ambos lados de la gráfica tiene una variación de ± 0.6 con respecto al valor de 2.3. Esta variación corresponde a la desviación estándar del conjunto de puntos.



Gráfica 4.5 Relación Mo/Ni promedio de catalizadores recién sulfurados. Izquierda: NiMo/TiO₂. Derecha: NiMoEDTA/TiO₂.

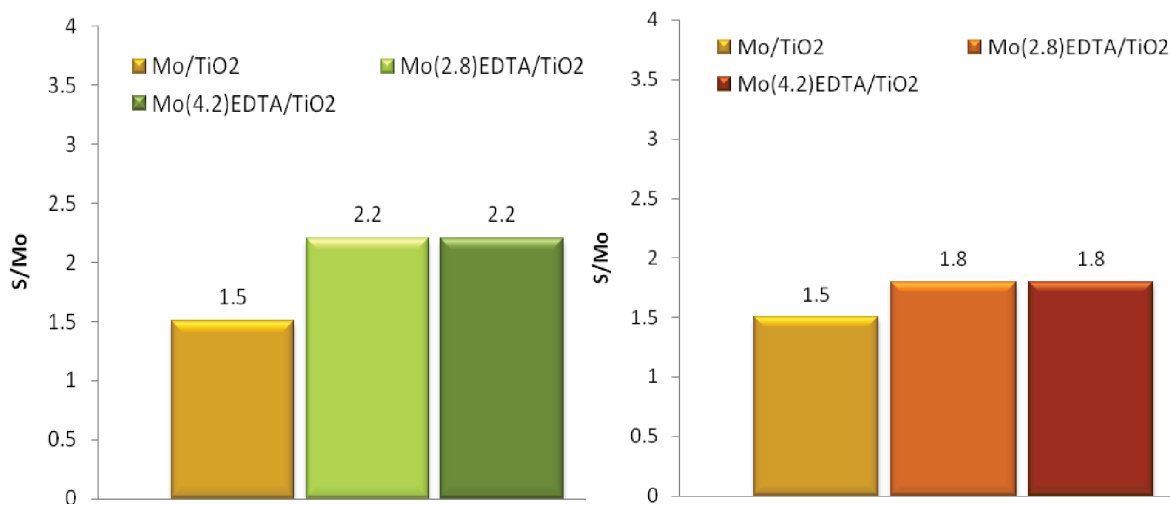
De acuerdo a la gráfica 4.5 en el caso del catalizador NiMo/TiO₂ (Izquierda) la mayoría de los puntos (64%) están alrededor de la relación Mo/Ni equivalente a

2.3. Sin embargo observamos puntos que están fuera de esa relación, y que la mayoría se encuentra por debajo de 2.3. Lo anterior significa que en el caso del catalizador NiMo/TiO₂ existe una cantidad de Ni que no se está asociando al Mo.

En el caso del catalizador NiMoEDTA/TiO₂ (gráfica 4.5 derecha) observamos que en el 75% de los puntos el Mo está asociado al Ni. Con lo anterior se demuestra que la adición de EDTA cumple con el objetivo de mejorar la promoción.

4.1.4 Efecto de la adición de EDTA en el nivel de sulfuración para catalizadores Mo/TiO₂.

En las gráficas 4.6 se reporta la relación S/Mo para catalizadores con distinta carga de Mo y adicionados con EDTA, recién sulfurados y después de HDS.



Gráfica 4.6 Relación S/Mo promedio de los catalizadores Mo/TiO₂, Mo(2.8)EDTA/TiO₂ y Mo(4.2)EDTA/TiO₂ Izquierda: recién sulfurados. Derecha: después de HDS.

De una manera general la gráfica 4.6 muestra que para los dos catalizadores con distinta carga de Mo y adicionados con EDTA la relación S/Mo que poseen recién sulfurados disminuye ligeramente durante la reacción de HDS.

La relación S/Mo de los catalizadores Mo(2.8)EDTA/TiO₂ y Mo(4.2)EDTA/TiO₂ recién sulfurados es 2.2. Los dos alcanzan el mismo nivel de sulfuración, ligeramente superior a la relación estequiométrica de 2. La cantidad de azufre que poseen estos catalizadores es mayor en comparación con el catalizador de Mo sin EDTA. Por lo tanto la adición de EDTA a estos catalizadores ha permitido una mejor sulfuración.

Posteriormente durante la reacción de HDS el nivel de azufre en los catalizadores disminuye a 1.8 para ambos catalizadores Mo(2.8)EDTA/TiO₂ y Mo(4.2)EDTA/TiO₂.

Si bien es cierto que la adición de EDTA a catalizadores no promovidos muestra un ligero aumento en el nivel de sulfuración en el catalizador éste no es tan significativo como el que causa en los catalizadores promovidos.

RESUMEN

- Para todos los catalizadores recién sulfurados y analizados después de HDS la distribución de la relación S/Mo es muy heterogénea.
- Los catalizadores Mo/TiO₂, CoMo/TiO₂ y NiMo/TiO₂ conservan la relación S/Mo del estado recién sulfurado durante la reacción de HDS. Esto demuestra que no sufren desulfuración adicional.
- El valor de la relación S/Mo en el catalizador Mo/TiO₂ es de 1.5. Este resultado podría indicar que las partículas de Mo no están bien sulfuradas o que durante la sulfuración se forma MoS₂ y enseguida las vacantes de azufre necesarias para la reacción.
- La adición de promotor Co (Ni) aumenta el nivel de sulfuración en el catalizador en comparación con el catalizador no promovido Mo/TiO₂, dicho aumento es mayor en el catalizador promovido con Co.

- Independientemente del tipo de promotor Co o Ni, existe la tendencia de un aumento en la cantidad de azufre global en el catalizador recién sulfurado al agregar EDTA en la formulación. Sin embargo durante la reacción de HDS dicha relación disminuye, lo que pudiera estar reflejando la formación de más vacantes de S a raíz de la promoción de más átomos de Mo.
- Por otra parte el microanálisis de microscopía electrónica de barrido revela que en la preparación de catalizadores promovidos no se ha evitado la formación de especies inactivas de Co ó Ni. Sin embargo la adición de EDTA reduce la presencia de dichas especies y con ello aumenta la promoción en catalizadores promovidos.
- La adición de EDTA a catalizadores con distinta carga de Mo y sin promotor se refleja como un aumento en su nivel de sulfuración en comparación con el catalizador de Mo sin EDTA.

4.2 ESPECTROSCOPIA DRS-UV-VIS-NIR.

La caracterización con espectroscopia UV [ultra violeta] (200 nm - 400 nm)-Visible (400 nm – 750 nm)-NIR [infrarrojo cercano] (750 nm -) permite estudiar las propiedades electrónicas y estructurales tanto de las especies depositadas como del soporte.

Para realizar el experimento el polvo del catalizador se compacta perfectamente en el portamuestras con ventana de cuarzo y se analiza con un aditamento de reflectancia difusa en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 500, utilizando politetrafluoroetileno como referencia (blanco). El espectro se analiza en un rango de longitud de onda entre 2600-200 nm. La absorbancia obtenida en los espectros es transformada por la función de Kubelka-Munk. La función de Kubelka-Munk generalmente se utiliza para el análisis de espectros de reflectancia difusa para muestras sólidas de débil absorción. Proporciona una correlación entre la reflectancia y la concentración.

Las especies de molibdeno que se pueden analizar por UV-Visible-NIR en catalizadores oxidados son las siguientes:

- Partículas con características de MoO_3 másico. Por el desplazamiento de la transición se puede analizar si hay un cambio de tamaño de partícula.
- Especies poliméricas en donde el Mo ocupe posiciones octaédricas o tetraédricas. El desplazamiento de la banda puede indicar un cambio en el tamaño del aglomerado.

Para describir de una manera correcta cada uno de los espectros se ha construido una tabla de asignaciones de transiciones electrónicas (Tabla 4.1) en la que se proporciona información de las especies que muy probablemente se encuentren presentes en los catalizadores en estado oxidado.

Región (nm)	Elemento	Simetría	Especie	Soporte	Notas	Autor
200 - 400 Max. 250	Mo ⁶⁺	(T) y (O)		Al ₂ O ₃	El (O) está ubicado hacia la región de menor energía (290-330 nm) El (T) está ubicado hacia la región de alta energía (250-280 nm)	[26]
200 - 450	Mo ⁶⁺	(T) y (O)		TiO ₂	Debido a la interferencia de las bandas de la Ti solo es posible ver una parte del Mo ⁶⁺ (O)	[27]
200 - 430				TiO ₂	Banda de transferencia de carga O ²⁻ → Ti ⁴⁺	[28]
250-280	Mo ⁶⁺	(T)	[MoO ₄] ²⁻	TiO ₂	Banda de transferencia de carga O ²⁻ → Mo ⁶⁺	[27,29]
290-330	Mo ⁶⁺	(O)	[Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻	TiO ₂	Banda de transferencia de carga O ²⁻ → Mo ⁶⁺	[27,29]
500-700 Triplete	Co ²⁺	(T)		TiO ₂	El triplete se define mejor a bajas cargas de Mo, indicando que hay una mayor proporción de Co ²⁺ (T) que de Co ³⁺ (O).	[27]

Región (nm)	Elemento	Simetría	Especie	Soporte	Notas	Autor
400	Co ³⁺	(O)	Co ₃ O ₄	TiO ₂		[27]
650-900 Max 700	Co ³⁺	(O)	Co ₃ O ₄	TiO ₂		[27]
1000-1840	Co ²⁺ y Co ³⁺	(T) (O)	Co ₃ O ₄	TiO ₂		[27]
400 – 800 Triplete Centrado 575 Hombro 750	Co ²⁺	(T)	CoAl ₂ O ₃ Co ₃ O ₄	Al ₂ O ₃		[26]
650-960 (hombro)	Co ³⁺		Co ₃ O ₄	Al ₂ O ₃		[30]

Región (nm)	Elemento	Simetría	Especie	Soporte	Notas	Autor
350 - 470 Señales en 380, 370	Ni	(O)		Al ₂ O ₃		[31,32]
450 – 740 Señales en 688, 715	Ni	(T)		Al ₂ O ₃		[31,32]
Doblete con máximos en 595 y 630	Ni	(T)		Al ₂ O ₃		[31]

Tabla 4.1 Asignaciones de transiciones electrónicas.

4.2.1 TiO_2 Y Mo/TiO_2 catalizadores oxidados.

En la figura 4.1 se muestran los espectros UV-Visible-NIR de titania y el catalizador Mo/TiO_2 . A la izquierda de la figura se grafica la función de Kubelka-Munk y en el lado derecho se grafica el logaritmo de dicha función ya que ésta última gráfica permite distinguir las transiciones que no son claramente visibles en el espectro electrónico.³³

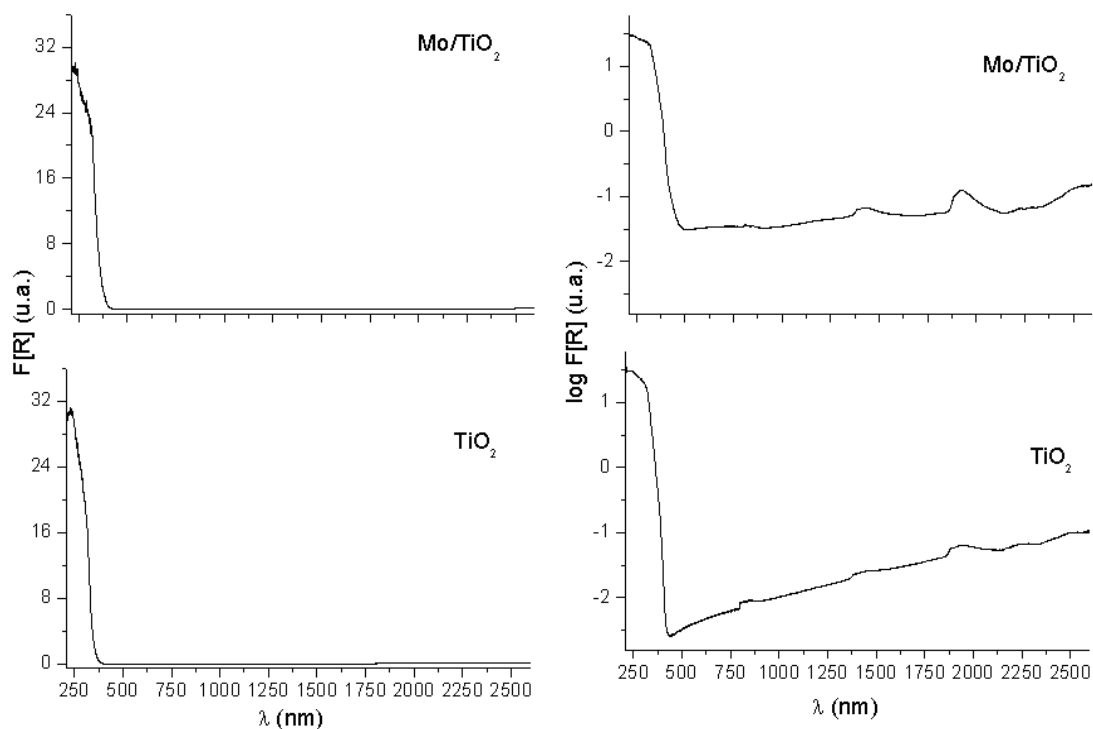


Figura 4.1. Espectros UV-Visible-NIR de TiO_2 y el catalizador Mo/TiO_2 . Izquierda función de Kubelka-Munk. Derecha: logaritmo de la función de Kubelka-Munk.

Como se observa en la figura 4.1 (izquierda), el espectro UV-Visible-NIR de titania sin sulfurar y sin calcinar tiene la forma típica, prácticamente sin absorción en la región Visible-NIR, exceptuando las ligeras señales de 1418 y 1940 nm que se hacen evidentes en la gráfica de $\log F(R)$ (derecha) y que se asocian a la presencia de OH's en el soporte. El inicio del borde de absorción se encuentra alrededor de 400 nm y observamos claramente la banda de transferencia de carga de la titania $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ en la región 200-430 nm^{27,28}.

El espectro del catalizador Mo/TiO₂ tiene una banda de transferencia de carga compleja, con más de una participación. En la región 200-450 nm se presenta la señal proveniente tanto de la transferencia de carga O²⁻→Mo⁶⁺ así como de O²⁻→Ti⁴⁺ ^{31,34}. Se observa una señal asimétrica entre 1350-1500 nm, con máximo en 1418 nm y hombro en 1390 nm que se atribuye a los OH's del soporte.

Se graficó el valor $[F(R) * hv]^2$ vs energía para obtener la energía del borde de absorción (Fig. 4.2) ³⁴. Esto se realiza trazando una línea recta que toque la mayor cantidad de puntos (consultar Apéndice A4). El valor de la E_g se determina en el punto de intersección de la línea recta con el eje de energías en $[F(R) * hv]^2 = 0$.

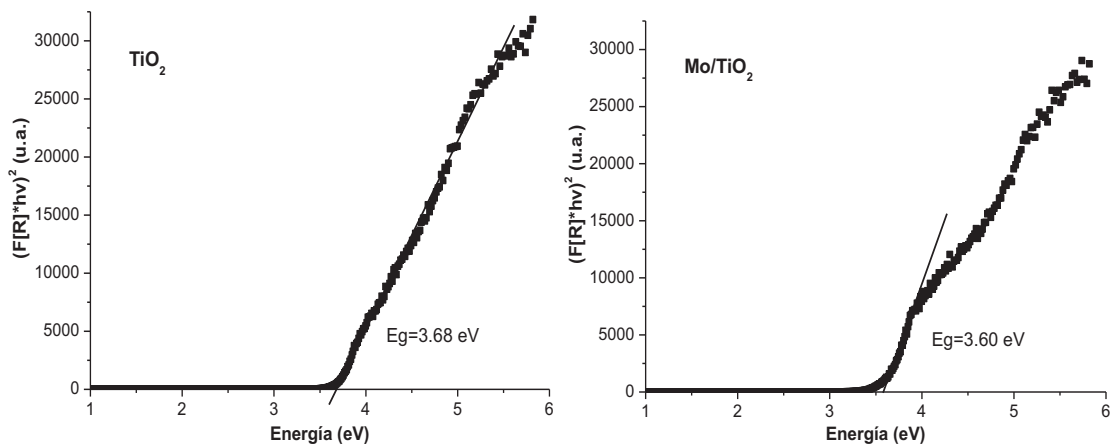


Figura 4.2. Determinación del borde de absorción Izquierda: TiO₂ Derecha: catalizador Mo/TiO₂.

En la figura 4.2 (izquierda) observamos que para el caso de titania la transferencia de carga proviene de una sola transición (O2p–Ti3d) debido a que una sola línea recta toca todos los puntos. De dicha gráfica se obtienen 3.68 eV, que corresponde al intervalo de energías prohibidas y que permiten identificar a la titania como un semiconductor.

En la Figura 4.2 (derecha) queda muy claro que el borde de absorción del espectro Mo/TiO₂ proviene de más de una especie debido a que no es posible utilizar una sola línea recta para unir a todos los puntos. Es difícil asignar a qué corresponde cada una de las participaciones en la banda de transferencia de

carga y las energías de cada transición. Sin embargo, se puede extraer información importante del espectro. El inicio del borde de absorción se encuentra en 3.6 eV, y corresponde a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ ya que está desplazado a menor energía con respecto al borde de titania pura (3.68 eV).

Este desplazamiento de 0.08 eV sugiere que las bandas de conducción están conectadas, y que la presencia de partículas de Mo en la superficie modifican las propiedades electrónicas de la titania.

Por otro lado, el valor de $E_g=3.6$ para la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ es más pequeño que el obtenido en un catalizador preparado de la misma manera y depositado en alúmina (4.4 eV,²⁵); el valor es más parecido al del catalizador depositado en sílice (3.75 eV,²³). El desplazamiento puede indicar una menor interacción entre la fase oxidada soportada y el soporte, lo que se puede reflejar en la dispersión de partículas de MoS_2 en el catalizador sulfurado. De hecho, en la literatura se reporta^{35,36} que el apilamiento promedio de partículas de sulfuro de molibdeno en alúmina es de 1.4 mientras que en titania y sílice es superior a dos (2.1 y 2.7 respectivamente), tendencia que concuerda con la de los valores de E_g reportados.

Este resultado parece señalar que la energía del borde de absorción está influenciada por una interacción más o menos fuerte con el soporte. En la literatura se ha reportado que la interacción con el soporte modifica significativamente la energía del borde de absorción³⁷, por lo que no es sorprendente que el cambio de soporte modifique también la energía del borde de absorción de las partículas de molibdeno oxidado soportadas.

La débil interacción entre las partículas de molibdeno oxidado y el soporte titania, evidenciada por los experimentos de UV-Visible-NIR descritos, puede ser el origen de la manera en que las partículas de sulfuro de molibdeno se enlazan a la superficie del soporte. En la literatura se ha sugerido que las partículas de sulfuro de molibdeno se enlazan a la titania solamente en las orillas del cristal, a pesar de estar depositadas de manera paralela a la superficie del soporte²¹ ó a través solamente de los bordes del cristal en una posición perpendicular a la superficie de la titania^{38,39}.

Finalmente, hay otra característica en el espectro de Mo/TiO₂ que proporciona información importante: la ausencia de una banda ancha de 490 a 1300 nm en el espectro indica que, a diferencia de los catalizadores de Mo depositado en sílice²³, no hay fotocromismo que indique la presencia de óxido de Mo másico amorfo, es decir, la presencia de aglomerados en la superficie del catalizador, y por tanto podemos considerar que existe una mejor dispersión y/o una mejor cristalización en el catalizador Mo/TiO₂.

RESUMEN

- El espectro del catalizador Mo/TiO₂ tiene una banda de transferencia de carga que proviene de dos aportaciones, la banda de transferencia de carga O²⁻→Mo⁶⁺ y la de O²⁻→Ti⁴⁺.
- El intervalo de energías prohibidas del óxido de molibdeno tiene un valor de 3.6 eV.
- El intervalo de energías prohibidas de la titania tiene un valor de 3.68 eV.
- Los espectros indican que las bandas de conducción del óxido de molibdeno y de la titania están conectadas. y sugieren que la presencia de partículas de Mo en la superficie modifican las propiedades electrónicas de la titania.
- En el catalizador Mo/TiO₂ existe una menor interacción entre el óxido de molibdeno y el soporte en comparación con el mismo catalizador soportados en Al₂O₃.
- Los espectros revelan que existe una buena dispersión del molibdeno sobre la titania.

4.2.2 Catalizador promovido con Co (con y sin EDTA)

En la figura 4.3 se muestran los espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores Mo/TiO₂, CoMo/TiO₂, y CoMoEDTA/TiO₂. A la izquierda de la figura se grafica la función de Kubelka-Munk y en el lado derecho se grafica el logaritmo de dicha función.

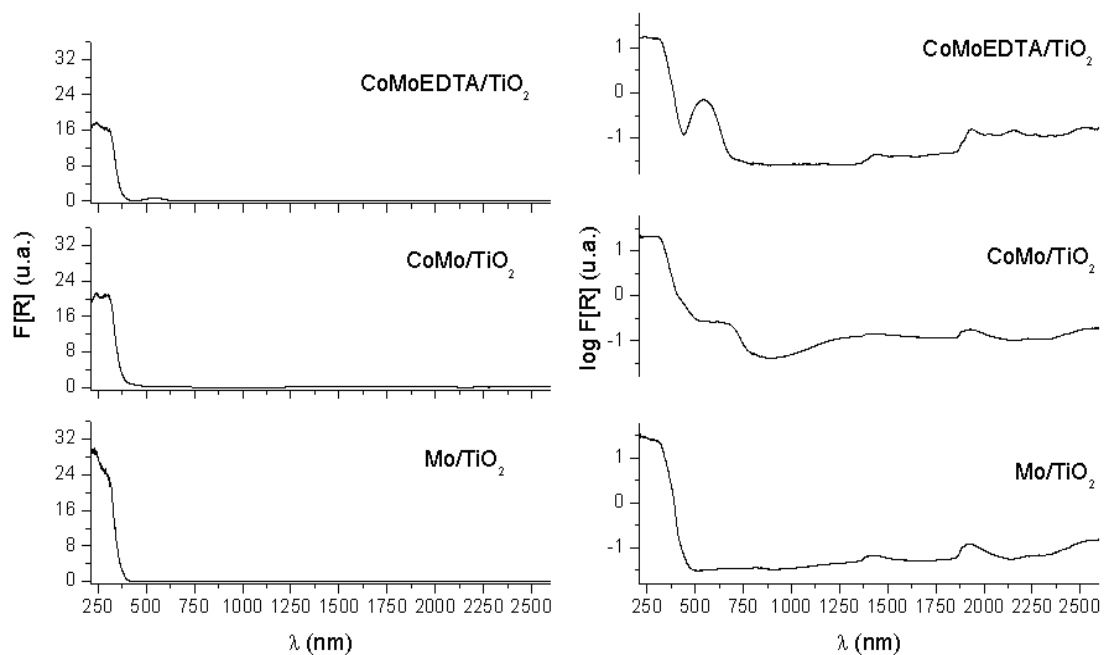


Figura 4.3 Espectros UV-Visible-NIR de catalizadores, Mo/TiO₂, CoMo/TiO₂ y CoMoEDTA/TiO₂. Izquierda: función de Kubelka-Munk. Derecha: logaritmo de la función de Kubelka-Munk.

Como podemos observar en la figura 4.3 el espectro del catalizador CoMo/TiO₂ presenta una banda de transferencia de carga compleja, con más de una participación, de manera similar al espectro del catalizador Mo/TiO₂ que ya se ha descrito con anterioridad. En la región de 200-450 nm se presenta la señal proveniente tanto de la transferencia de carga O²⁻→Mo⁶⁺ así como de O²⁻→Ti⁴⁺ 31,34.

El espectro del catalizador CoMo/TiO₂ muestra una señal que inicia alrededor de 798 nm, tiene máximo en 682 y se mantiene en la misma intensidad hasta 534 nm. Debido a la posición de la señal y a la poca resolución de los máximos, es posible que provenga de varias especies de cobalto 27.

Al hacer una amplificación de dicha zona, (figura 4.4) observamos máximos alrededor de 558, 617 y 672 nm, lo que indica la presencia de Co^{2+} tetraédrico en el catalizador.

Debido a que las señales de Co^{2+} tetraédrico son muy intensas pueden ocultar señales provenientes de Co^{2+} octaédrico y es por esta razón que no podemos descartar la presencia de ésta última especie en la misma zona. De hecho la poca definición de las bandas en esta región (Figura 4.3) se puede atribuir a que el Co^{2+} octaédrico presenta bandas muy anchas que no tienen un máximo muy claro ⁴⁰.

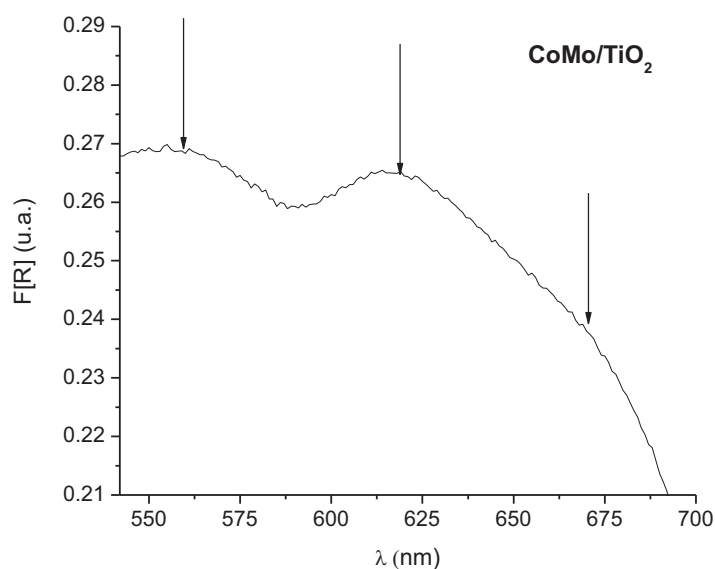


Figura 4.4 Amplificación de 542-700 nm del espectro UV-Visible-NIR del catalizador CoMo/TiO_2 .

Hacia la región de mayor energía, antes del inicio de la banda de transferencia de carga se encuentra una señal con máximo en 410 nm. La alta energía de la señal indica que puede provenir de Co^{3+} octaédrico. La banda de menores energías que se observa en correspondencia con esta señal puede encontrarse mezclada en la señal que empieza en 798 nm.

El óxido de cobalto es una espinela normal, en donde el Co^{3+} ocupa posiciones octaédricas, por lo que esta señal podría sugerir que se ha formado algo de óxido de cobalto en el catalizador, dado que la señal es muy poco intensa.

Por otro lado, las señales provenientes del triplete Co^{2+} tetraédrico nos indican la formación de CoTiO_4 ⁴¹. La asignación de esta señal a este compuesto concuerda con el color verde del catalizador.

Lo anterior se traduce en una pérdida del promotor para la formación de compuestos que no están asociados a la fase activa.

La forma del espectro en esa región no corresponde a la de molibdato de cobalto, lo que puede indicar una buena dispersión del molibdeno en el catalizador. Para la correcta formación de molibdato es necesaria una mala dispersión del molibdeno como en el caso de los catalizadores soportados en sílice ²³.

Adicionalmente a las señales explicadas se presenta una banda ancha de 895-1842 nm en la que se montan picos de la titania. Esta señal corresponde fundamentalmente a Co^{2+} tetraédrico, sin embargo al inicio, en la región de menor energía, hay una contribución de Co^{2+} octaédrico.

Se graficó $[F(R) * hv]^2$ vs energía para obtener la energía del borde de absorción del catalizador CoMo/TiO_2 .

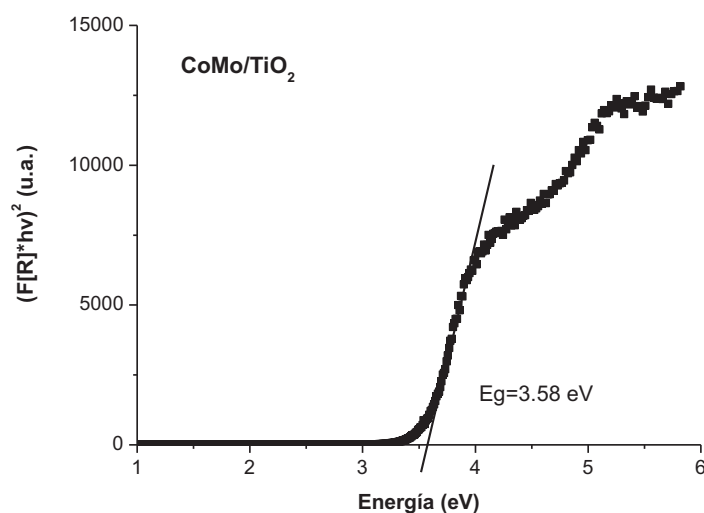


Figura 4.5 Determinación del borde de absorción del catalizador CoMo/TiO_2 .

De acuerdo a la Figura 4.5 el borde de absorción del catalizador CoMo/TiO_2 es de 3.58 eV, prácticamente sin alteraciones con respecto al valor del catalizador Mo/TiO_2 . Por lo tanto, la presencia del cobalto no modifica el valor del borde de absorción del catalizador Mo/TiO_2 . En este caso, la espectroscopia electrónica

no aporta mucha información acerca de los cambios originados por la incorporación de Co al catalizador de Mo en estado oxidado.

Por su parte el espectro del catalizador CoMoEDTA/TiO₂ (**catalizador no calcinado**) presenta una banda muy intensa que no aparece en el catalizador CoMo/TiO₂, que va de 440 a 690 nm y tiene un máximo en 542 nm. Dicha posición indica la formación de un complejo ⁴², por lo tanto la atribuimos a la formación de Co octaédrico en interacción con EDTA.

Las señales presentes de 1368-1503 nm y de 1853-1995 nm pertenecen a los OH's del soporte.

RESUMEN

- Se encontró la presencia de las siguientes especies: Co²⁺ tetraédrico, Co²⁺ octaédrico y Co³⁺ octaédrico. Esto nos indica la formación de óxido de cobalto Co₃O₄ de manera incipiente y titanato de cobalto CoTiO₄.
- La formación de Co₃O₄ y CoTiO₄ se traduce en una pérdida del promotor para la formación de compuestos que no están asociados a la fase activa.
- Existe una buena dispersión del molibdeno en el catalizador CoMo/TiO₂ debido a que no se encontró la formación de molibdato de cobalto.
- El borde de absorción del catalizador CoMo/TiO₂ es de 3.58 eV, prácticamente sin alteraciones con respecto al valor del catalizador Mo/TiO₂.
- En el espectro del catalizador CoMoEDTA/TiO₂ se presenta una señal que indica la formación del complejo Co-EDTA.

4.2.3 Catalizador promovido con Ni (con y sin EDTA)

En la figura 4.5 se muestran los espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores Mo/TiO₂, NiMo/TiO₂, y NiMoEDTA/TiO₂. A la izquierda de la figura se grafica la función de Kubelka-Munk y en el lado derecho se grafica el logaritmo de dicha función.

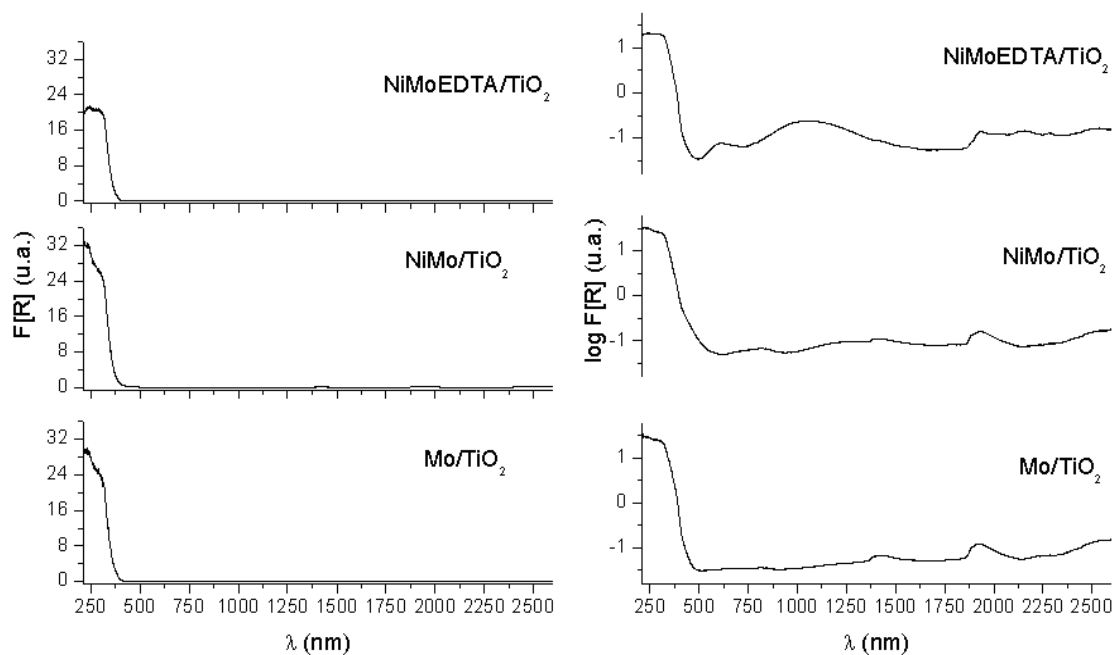


Figura 4.6 Espectros UV-Visible-NIR de catalizadores, Mo/TiO₂, NiMo/TiO₂ y NiMoEDTA/TiO₂. Izquierda: función de Kubelka-Munk. Derecha: logaritmo de la función de Kubelka-Munk.

En la figura 4.6 el espectro del catalizador NiMo/TiO₂ presenta una banda de transferencia de carga compleja, con más de una participación de manera similar que el espectro del catalizador Mo/TiO₂ que ya se ha descrito con anterioridad. En la región de 200-450 nm se presenta la señal proveniente tanto de la transferencia de carga O²⁻→Mo⁶⁺ así como de O²⁻→Ti⁴⁺ ^{31,34}.

En el espectro del catalizador NiMo/TiO₂ se observa una señal sin picos definidos de 624 a 935 nm, que tiene un cambio de inflexión en 674 nm, y un pico ancho con valor medio alrededor de 781 nm. Las señales provienen de Ni en coordinación octaédrica. Sin embargo, y dada la poca definición de los picos, también se puede inferir la formación incipiente de Ni tetraédrico, asignando los cambios de inflexión en 674 nm y 545 nm observados en el espectro a las componentes del doblete típico de Ni tetraédrico. Se trata de la

formación incipiente de Ni tetraédrico debido a que la señal es muy poco intensa, no tiene picos definidos y es más pequeña que la proveniente de Ni octaédrico, que en principio es del orden de cien veces más chica.

Observamos que después de 545 nm la línea espectral no descende, mantiene una intensidad hasta remontar en el inicio de la línea de la banda de transferencia de carga, indicando la presencia de otra especie en la superficie catalítica. Este levantamiento de la señal puede estar indicando la formación de óxido de níquel ^{43,44}. Estas asignaciones tienen correspondencia con el color del catalizador ⁴⁵.

Finalmente la señal entre 980 y 1800 nm proviene de ambas especies, Ni tetraédrico y Ni octaédrico.

Se graficó $[F(R) * hv]^2$ vs energía para obtener la energía del borde de absorción del catalizador NiMo/TiO₂.

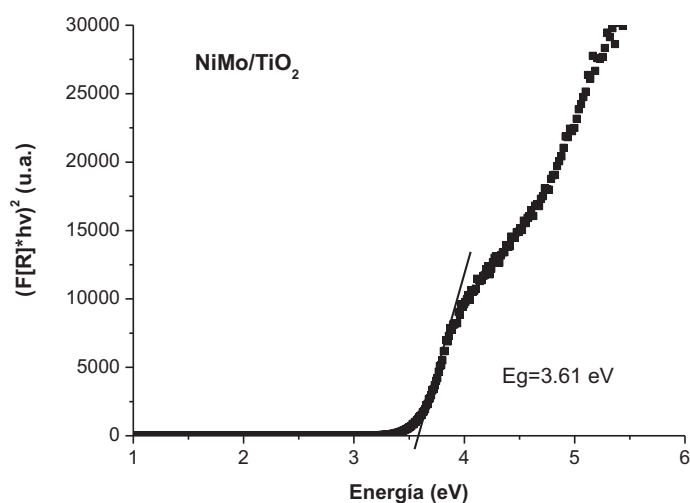


Figura 4.7 Borde de absorción del catalizador NiMo/TiO₂

De acuerdo a la Figura 4.7 el borde de absorción del catalizador NiMo/TiO₂ es de 3.61 eV, prácticamente sin alteraciones con respecto valor del catalizador Mo/TiO₂. Por lo tanto, presencia del níquel de manera similar a lo sucedido con cobalto, no modifica el valor del borde de absorción del catalizador oxidado Mo/TiO₂.

Por su parte, en el espectro del catalizador NiMoEDTA/TiO₂ (**catalizador no calcinado**) observamos una banda asimétrica muy intensa que no aparece en el catalizador NiMo/TiO₂, va de 497 a 730 nm con máximo en 606 nm. A continuación aparece una banda ancha de 730 a 1394 nm con máximo en 1050 nm. Ambas señales provienen de Ni²⁺ octaédrico y confirman la formación de un complejo de Ni²⁺ octaédrico en interacción con EDTA⁴⁶⁻⁴⁸.

RESUMEN

- Se encontró la presencia de las siguientes especies: Ni tetraédrico, Ni octaédrico así como la posible formación de óxido de níquel.
- El borde de absorción del catalizador NiMo/TiO₂ es de 3.61 eV, prácticamente sin alteraciones con respecto valor del catalizador Mo/TiO₂.
- En el espectro del catalizador NiMoEDTA/TiO₂ se presenta una señal que indica la formación del complejo Ni-EDTA.

4.2.4 Catalizadores con agente quelante (EDTA) y diferente carga de Mo

En la figura 4.8 se muestran los espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores Mo/TiO₂, Mo(2.8)EDTA/TiO₂ y Mo(4.2)EDTA/TiO₂. A la izquierda de la figura se grafica la función de Kubelka-Munk y en el lado derecho se grafica el logaritmo de dicha función.

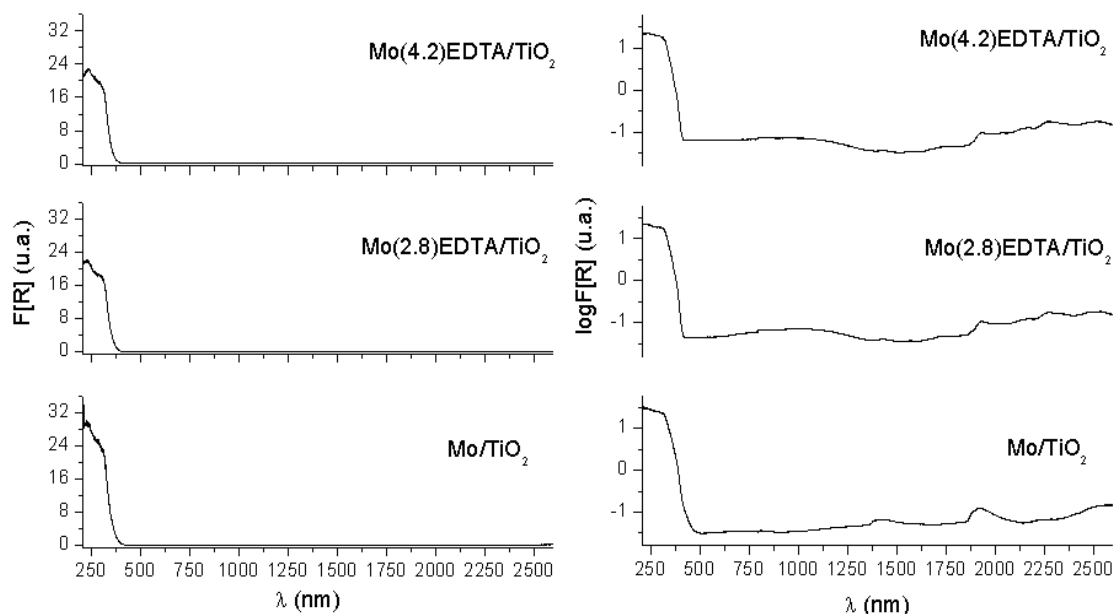


Figura 4.8 Espectros UV-Visible-NIR de catalizadores, Mo/TiO_2 , Mo(2.8)EDTA/TiO_2 , y Mo(4.2)EDTA/TiO_2 . Izquierda función de Kubelka-Munk. Derecha: logaritmo de la función de kubelka-Munk.

Tal como se observa en la figura 4.8 los espectros de los catalizadores Mo(2.8)EDTA/TiO_2 y Mo(4.2)EDTA/TiO_2 presentan una banda ancha con la misma intensidad que inicia aproximadamente en 602 nm y termina en 1367 nm. Dicha señal no aparece en el catalizador Mo/TiO_2 por lo tanto la atribuimos a la formación de especies de Mo en interacción con EDTA.

Por otra parte las señales que pertenecen a los OH's del soporte y que se aprecian claramente en el espectro del catalizador Mo/TiO_2 disminuyen su intensidad en los catalizadores adicionados con EDTA.

4.2.5 Catalizadores Sulfurados.

En la figura 4.15 se reporta la función de Kubelka-Munk para los espectros UV-Visible-NIR del soporte titania en estado óxido y sulfurado.

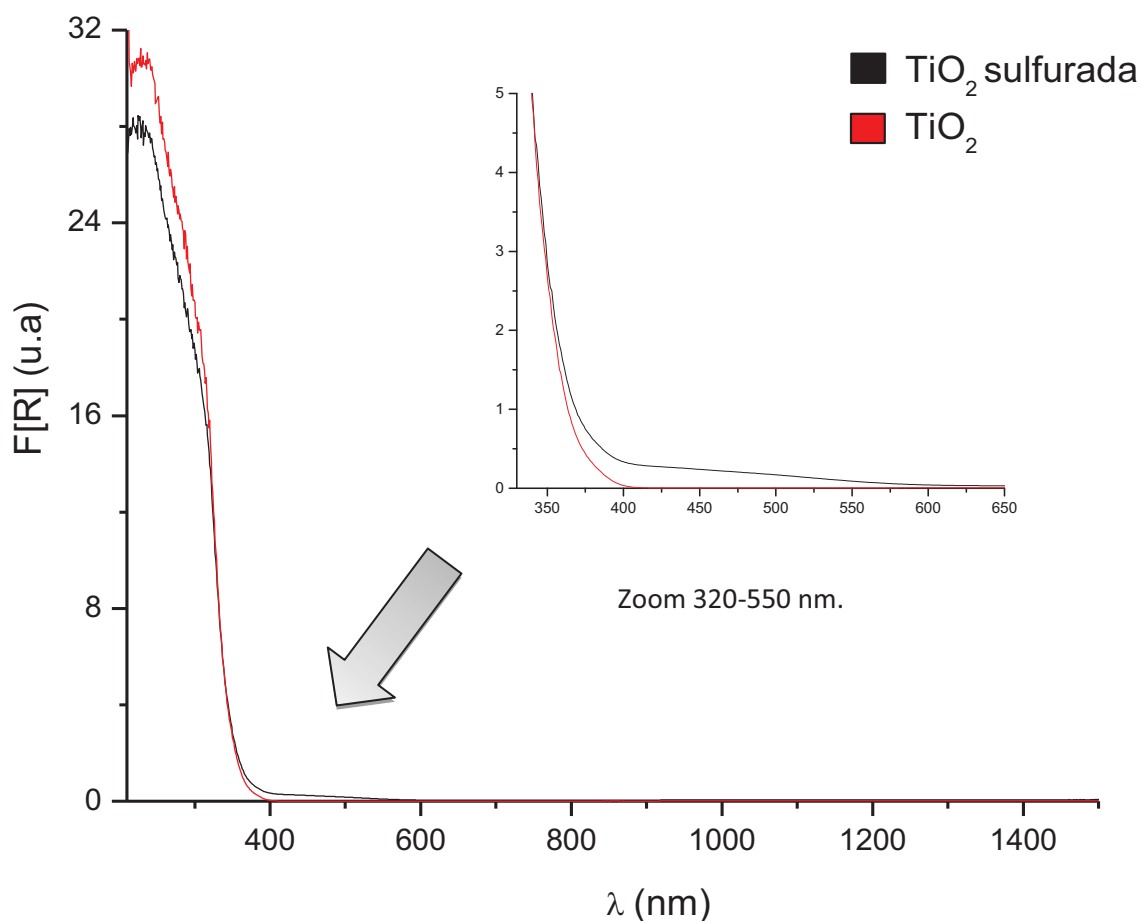


Figura 4.15 Comparativa de los espectros UV-Visible-NIR en $F(R)$ del soporte titania en estado óxido y sulfurado a 400°C por 4h. con (15%) $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.

De acuerdo a la figura 4.15 el espectro de titania sulfurada presenta una señal en 410-534 nm justo antes del inicio de la banda de transferencia de carga, dicha señal no aparece en el espectro de titania en estado óxido. Debido a que la transición es prohibida la señal es muy pequeña con respecto a la banda de transferencia de carga. Esta señal se atribuye a la presencia de la especie Ti^{3+} , la cual se ha formado por la reducción parcial de la titania $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ durante la sulfuración en presencia de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a alta temperatura ⁴⁹.

Tal como se ha mencionado con anterioridad la presencia de la especie Ti^{3+} se relaciona con el efecto de promotor electrónico por parte de la titania en el catalizador Mo/TiO_2 ^{16,10}.

En la figura 4.16 se presentan los espectros de los catalizadores de la serie de Co recién sulfurados. Se observa que en los espectros de todos los catalizadores hay una absorción que se extiende a lo largo del infrarrojo cercano hasta el visible, que no se encuentra en el soporte sulfurado (comparar figuras 4.15 y 4.16). Por tanto, esta absorción proviene del sulfuro de molibdeno. Las modificaciones que se observan en el espectro del MoS_2/TiO_2 con la adición de Co pueden provenir de cambios estructurales en el sulfuro de molibdeno.

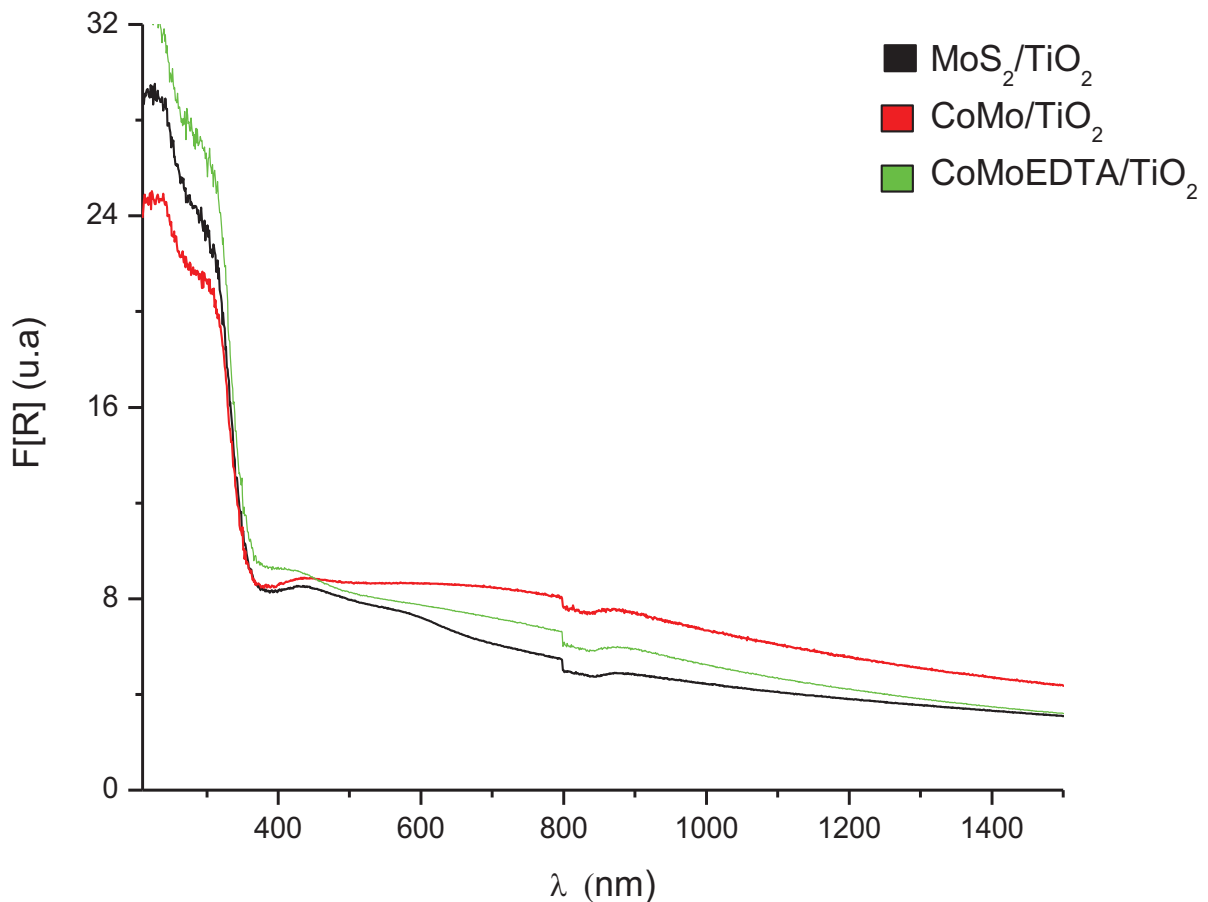


Figura 4.16. Espectros UV-Visible-NIR en $F(R)$ de los catalizadores MoS_2/TiO_2 , $CoMo/TiO_2$, y $CoMoEDTA/TiO_2$ sulfurados a $400^\circ C$ por 4h. con (15%) H_2S/H_2 .

Con el fin de estudiar esta posibilidad se analiza la región del infrarrojo cercano de los espectros anteriormente descritos. Para ello se registró el valor de $F(R)$ que corresponde a 1000 nm en cada caso. La lectura se hizo trazando una línea recta como base en el inicio de cada espectro. La Tabla 4.2 muestra dichos valores.

CATALIZADOR	F(R) en 1000nm (u.a)
Mo/TiO ₂	2.80
CoMo/TiO ₂	4.39
CoMoEDTA/TiO ₂	4.40

Tabla 4.2 Valores de $F(R)$ en 1000 nm.

En la tabla observamos que el valor de $F(R)$ es mayor en el caso de catalizadores CoMo/TiO₂ y CoMoEDTA/TiO₂, lo que indica un aumento en el número de defectos en estos catalizadores⁴⁹.

Eso quiere decir que la adición de promotor así como la de EDTA al catalizador MoS₂ aumentan el número de defectos en el material. Este aumento de defectos puede estar relacionado con la disminución del tamaño de los cristales y/o con el aumento de vacantes de azufre, lo cual se traduce en un incremento en la actividad catalítica.

Por otro lado vemos que la adición del Co y del EDTA modifica la forma del espectro electrónico del MoS₂/TiO₂. Lo anterior sugiere que la adición del promotor Co modifica las propiedades electrónicas del catalizador.

En la figura 4.17 se reporta la función de Kubelka-Munk para los espectros UV-Visible-NIR en estado sulfurado de los catalizadores MoS₂/TiO₂, NiMo/TiO₂ y NiMoEDTA/TiO₂.

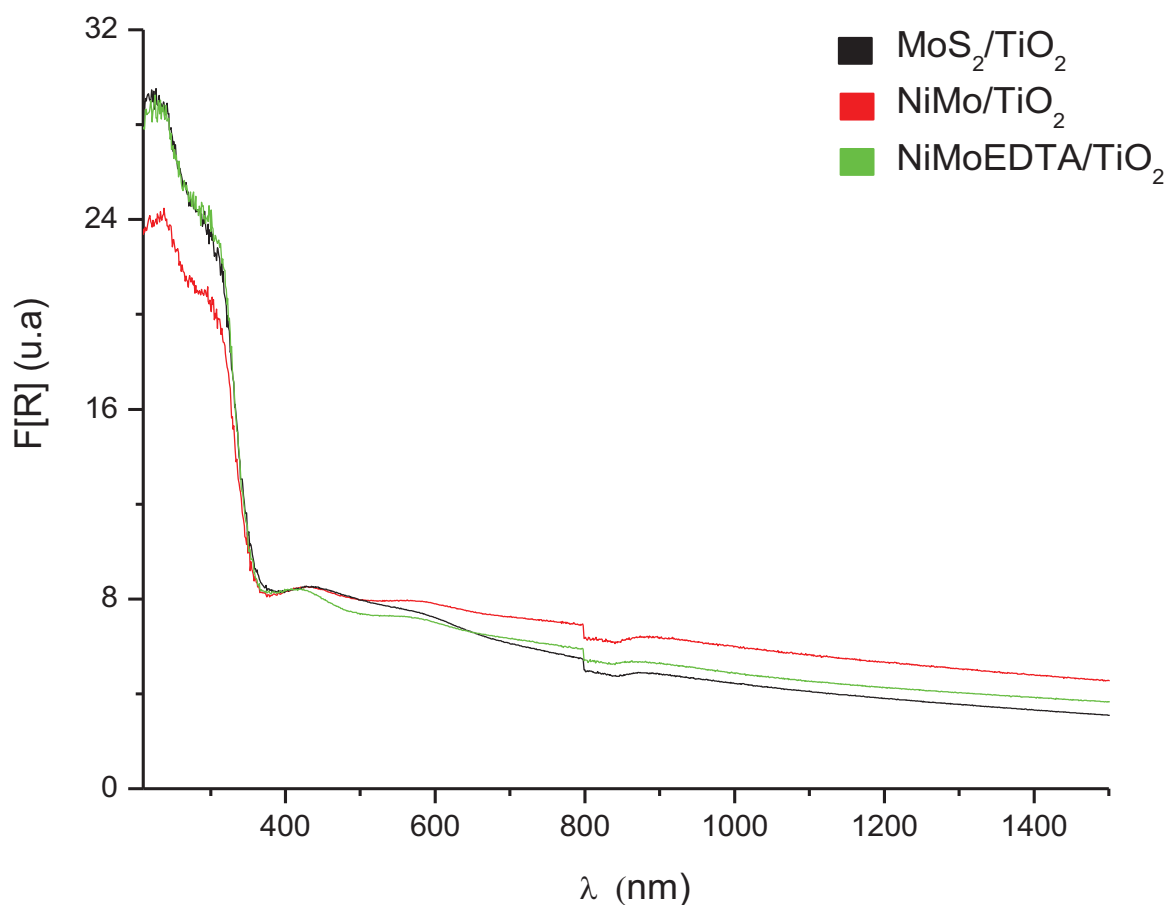


Figura 4.17. Espectros UV-Visible-NIR en $F(R)$ de los catalizadores $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$, NiMo/TiO_2 , y $\text{NiMoEDTA}/\text{TiO}_2$ sulfurados a 400°C por 4h. con (15%) $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.

En la figura anterior observamos que en los espectros de todos los catalizadores hay una absorción que se extiende a lo largo del infrarrojo cercano hasta el visible, que no se encuentra en el soporte sulfurado (comparar figuras 4.15 y 4.17). Por tanto, esta absorción proviene del sulfuro de molibdeno. Las modificaciones que se observan en el espectro del $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ con la adición de Ni pueden provenir de cambios estructurales en el sulfuro de molibdeno.

De la misma manera que en el caso del promotor Co se analizó la región del infrarrojo cercano de los espectros anteriormente descritos. Para ello se registró el valor de $F(R)$ que corresponde a 1000 nm en cada caso. La lectura se hizo trazando una línea recta como base en el inicio de cada espectro. La Tabla 4.3 muestra dichos valores.

CATALIZADOR	F(R) en 1000 nm (u.a)
Mo/TiO ₂	2.80
NiMo/TiO ₂	3.28
NiMoEDTA/TiO ₂	3.30

Tabla 4.3. Valores de F(R) en 1000 nm.

En la tabla 4.3 observamos que el valor de F(R) que registran los catalizadores adicionados con Ni y EDTA es mayor en comparación con el valor del catalizador MoS₂/TiO₂. Tendencia similar a la encontrada en el caso del promotor Co.

Eso quiere decir que la adición de promotor Ni así como la de EDTA al catalizador MoS₂ aumentan el número de defectos en el material ⁴⁹. Como ya se mencionó anteriormente, este aumento de defectos puede estar relacionado con la disminución del tamaño de los cristales y/o con el aumento de vacantes de azufre, lo cual se traduce en un incremento en la actividad catalítica.

Por otro lado vemos que la adición del Ni y del EDTA modifica ligeramente la forma del espectro electrónico del MoS₂/TiO₂. Estas modificaciones son menos evidentes que las ocasionadas con la adición del promotor Co. Lo anterior sugiere que la adición del promotor Ni modifica las propiedades electrónicas del catalizador.

En los espectros de los catalizadores monometálicos Mo(2.8)EDTA/TiO₂ y Mo(4.2)EDTA/TiO₂ también se observa la absorción que se extiende a lo largo del cercano infrarrojo hasta el visible y que se atribuye al sulfuro de molibdeno como en el caso de los catalizadores promovidos que ya se han descrito anteriormente. De igual manera se ha analizado la región del cercano infrarrojo con el fin de estudiar los posibles cambios estructurales en el sulfuro de molibdeno por la adición de EDTA al catalizador.

Los datos del valor de la función F[R] en 1000 nm para cada catalizador se reportan en la tabla 4.4.

CATALIZADOR	F(R) en 1000 nm (u.a)
Mo/TiO ₂	2.8
Mo(2.8)EDTA/TiO ₂	1.68
Mo(4.2)EDTA/TiO ₂	1.95

Tabla 4.4. Valores de F[R] en 1000 nm.

La tabla 4.4 indica que en el caso de los catalizadores Mo(2.8)EDTA/TiO₂ y Mo(4.2)EDTA/TiO₂ hay un efecto contrario a lo reportado en la serie de Co y Ni. En este caso encontramos que el valor de F[R] que registran los catalizadores adicionados con EDTA es menor en comparación con el valor del catalizador MoS₂/TiO₂. Esto quiere decir que el número de defectos está disminuyendo en ambos catalizadores y por lo tanto existe un menor número de bordes expuestos en los cristales de MoS₂, indicando una pérdida de dispersión. Este resultado sugiere que la adición del EDTA está modificando el apilamiento de los cristales de MoS₂.

Por otra parte los resultados de HDS en el Capítulo 3 indican que estos dos catalizadores Mo(2.8)EDTA/TiO₂ y Mo(4.2)EDTA/TiO₂ poseen prácticamente la misma actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT a pesar de tener diferente carga de Mo. Dicha actividad es menor a la del catalizador MoS₂/TiO₂. Sin embargo, los resultados de la caracterización electrónica indican que es posible que la actividad por sitio activo sea mayor en los catalizadores con EDTA porque tiene un número de defectos (vacantes de azufre, cristales más grandes) menor.

RESUMEN

- El espectro de TiO_2 sulfurada revela la existencia de la especie Ti^{3+} , especie que está asociada a la promoción electrónica del sulfuro de molibdeno.
- La absorción que se extiende a lo largo del infrarrojo cercano hasta el visible presente en los espectros de los catalizadores promovidos y adicionados con EDTA se atribuye al sulfuro de molibdeno.
- La adición de promotor Co(Ni) así como la de EDTA al catalizador MoS_2 aumentan el número de defectos en el material, lo cual se traduce como un aumento en la actividad catalítica. Estos promotores Co y Ni también modifican las propiedades electrónicas del sulfuro de molibdeno.
- Los catalizadores $\text{Mo}(2.8)\text{EDTA}/\text{TiO}_2$ y $\text{Mo}(4.2)\text{EDTA}/\text{TiO}_2$ presentan un efecto contrario a lo reportado en la serie de Co y Ni, ya que el número de defectos disminuye por la adición de EDTA, indicando una pérdida de dispersión.

CONCLUSIONES GENERALES

- Las diferencias en el índice de promoción en catalizadores Mo/TiO₂, CoMo/TiO₂ y NiMo/TiO₂ entre la HDS de T, DBT, 4,6-DMDBT hacen evidente que cada molécula utiliza un “sitio activo” diferente en la reacción de HDS.
- El tiofeno utiliza preferentemente los sitios tipo CUS debido a que presenta un gran aumento en la actividad catalítica ante la adición del promotor. Este aumento es de aproximadamente 18 veces más. El DBT utiliza sitios CUS y sitios brim+CUS mostrando una respuesta moderada ante la adición del promotor con un aumento en la actividad de aproximadamente 4 veces más. El 4,6-DMDBT utiliza casi en su totalidad sitios brim+CUS sin mostrar algún efecto positivo por la adición del promotor.
- El catalizador Mo/TiO₂ es ~3-4 veces más activo en HDS de 4,6-DMDBT, DBT y T en comparación con un catalizador Mo/Al₂O₃ preparado de manera similar. Lo anterior sugiere que el catalizador Mo/TiO₂ ya ha sido promovido por la titania.
- La caracterización muestra que el catalizador Mo/TiO₂ posee una buena dispersión y un bajo nivel de sulfuración (S/Mo=1.5), que puede deberse a la presencia de un gran número de vacantes de S en el cristal de MoS₂. Posiblemente por lo anterior este catalizador es más activo en la HDS de 4,6-DMDBT, DBT y T, comparando con uno soportado en alúmina.
- El aumento en la actividad de HDS de DBT y T en los catalizadores promovidos puede deberse parcialmente a un mayor nivel de sulfuración, el cual se conserva después de HDS, según indican los resultados de microanálisis de SEM. También puede ser consecuencia de la buena dispersión del Mo, revelada por la espectroscopía electrónica.

- La espectroscopía electrónica de catalizadores sulfurados sugiere por su lado que la adición de los promotores al catalizador MoS_2 aumenta el número de defectos estructurales, que puede ser indicativo de la disminución del tamaño del cristal (aumento de la dispersión) y/o del aumento de vacantes de azufre.
- A pesar de haber aumentado la actividad con la adición de promotores, los estudios de microanálisis SEM y la espectroscopía electrónica revelan que en la preparación de estos catalizadores soportados en titania no se ha evitado la formación de especies inactivas. La presencia de Co^{2+} , Co^{3+} y Ni^{2+} indican la formación de óxido de cobalto, titanato de cobalto y óxido de níquel en los catalizadores. Lo anterior reafirma que no todo el promotor se ha utilizado eficientemente.
- El microanálisis de SEM sugiere que la adición de EDTA mejora la promoción y disminuye la formación de especies inactivas en el catalizador. También revela un aumento en la cantidad de azufre global en el catalizador recién sulfurado y un probable aumento en el número de vacantes de azufre durante la reacción. Estas características podrían explicar la mejora la actividad de los catalizadores promovidos en HDS de 4,6-DMDBT.
- La adición de EDTA al catalizador monometálico no aumenta la actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT. Esto podría deberse a que se ha reducido el número de sitios expuestos (menor dispersión), a pesar del incremento en el nivel de sulfuración en el catalizador.

A1 NOMENCLATURA.

NO_x: óxidos de nitrógeno.

SO_x: óxidos de azufre.

CO: monóxido de carbono.

SO₂: bióxido de azufre.

SO₃: trióxido de azufre.

HDT: hidrotratamiento.

HDS: hidrosulfuración.

S: azufre.

Mo: molibdeno.

W: tungsteno.

Co: cobalto.

Ni: níquel.

MoS₂: sulfuro de molibdeno.

WS₂: sulfuro de tungsteno.

Co₉S₈: sulfuro de cobalto.

BT: benzotiofeno.

DBT: dibenzotiofeno.

4,6-DMDBT: 4,6-dimetildibenzotiofeno.

T: tiofeno.

HMA: heptamolibdato de amonio.

EDTA: ácidoetilendiaminotetracético.

STM: microscopía de tunelaje (scanning tunneling microscopy).

DRS-UV-Visible-NIR: Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible-infrarrojo cercano.

SEM-EDS: Microanálisis de Microscopía Electrónica de Barrido / Energía Dispersiva de Rayos X.

CUS: sitio de Mo coordinativamente insaturado.

u.a: unidades arbitrarias de absorbancia.

A2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

A2.1 Volumen de impregnación incipiente.

$$V_s = W_{TiO_2} \cdot V_i$$

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

$$V_s [=] mL$$

Donde

$$V_s = \text{Volumen de solución.}$$

$$W_{TiO_2} = \text{masa del soporte.}$$

$$V_i = \text{Volumen de impregnación del soporte.}$$

Experimentalmente se determinó que para la Titania $V_i = 0.85 \frac{mL}{g_{TiO_2}}$

El desarrollo de este experimento y las condiciones se menciona en el Capítulo 2.

A2.2 Preparación de Catalizadores Mo/TiO₂

Precursor del Molibdeno: heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA)
 ((NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O) (Aldrich 99.98%)

Datos:

$$Cargadelcatalizador = \frac{\text{átomosdeMo}}{\text{áreasuperficialTiO}_2}$$

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

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

$$N^\circ.Av = \text{Número de avogadro}$$

$$V_{aforo} = \text{volumendeaforo.}$$

Con la información anterior se determinan los moles necesarios de Mo.

$$n_{Mo} = W_{TiO_2} \cdot \frac{\text{áreasuperficialTiO}_2}{g_{TiO_2}} \cdot \frac{\text{átomosdeMo}}{\text{áreasuperficialTiO}_2} \cdot \frac{1}{N^\circ Av}$$

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

$$n_{Mo} = \text{molde Mo para la solución.}$$

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

$$\frac{\text{molMo}}{mL} = \frac{n}{mL}$$

$$n [=] \text{molde Mo para el volumen de aforo.}$$

Posteriormente se determina la masa de HMA necesaria para la disolución:

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

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

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

A2.3 Preparación de catalizadores CoMo/TiO₂ y NiMo/TiO₂

La secuencia de cálculo es la misma para los catalizadores CoMo/TiO₂ y NiMo/TiO₂.

Se utiliza la misma información de la preparación de catalizadores Mo/TiO₂ que se describe en el apéndice 1.2.

- *Catalizador CoMo/TiO₂*

Precursor del Co: Nitrato de cobalto hexahidratado [Co(NO₃)₂•6H₂O] (Aldrich 99.5%)

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

$$\text{Relación molar Cobalto con respecto a Molibdeno: } \frac{\text{mol Co}}{\text{mol Co} + \text{mol Mo}} = 0.3$$

- *Catalizador NiMo/TiO₂*

Precursor del Ni: Nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂ •6H₂O] (Aldrich 99.6%)

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

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

Con las relaciones anteriormente mencionadas se calculan los moles de cobalto (níquel) que se deben agregar a la solución de impregnación.

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

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

$$\frac{molCo(Ni)}{mL} [=] \frac{n}{mL}$$

$n[=]$ $molCo(Ni)$ para el volumen de aforo.

Posteriormente se calcula la masa de sal precursora de níquel o cobalto que se necesita para impregnar.

$$W_{Co[Ni](NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = n \cdot \frac{1 molCo[Ni](NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 molCo[Ni]} \cdot PM_{Co[Ni](NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$$

$$W_{Co[Ni](NO_3)_2 \cdot 6H_2O} [=] molMo \cdot \frac{1 molCo[Ni](NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 molCo[Ni]} \cdot \frac{g molCo[Ni](NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{molCo[Ni](NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$$

$$W_{Co[Ni](NO_3)_2 \cdot 6H_2O} [=] g Co[Ni](NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

A2.4 Preparación de catalizadores CoMoEDTA/TiO₂ y NiMoEDTA/TiO₂

La secuencia de cálculo es la misma para los catalizadores CoMoEDTA/TiO₂ y NiMoEDTA/ TiO₂.

Se utiliza la misma información de la preparación de catalizadores Mo/TiO₂ promovidos y no promovidos descrita en el apéndice A2.2 y A2.3.

Agente quelante: Ácido etilendiamintetracético (EDTA) [CH₂N(CH₂CO₂H)₂]₂ (Aldrich 99.4%) $PM_{EDTA} = 671.58 g/mol$

- *Catalizador CoMoEDTA/TiO₂*

Relación molar EDTA con respecto a Cobalto: $\frac{mol\ EDTA}{mol\ Co} = 1.2$

- *Catalizador NiMoEDTA/TiO₂*

Relación molar EDTA con respecto a Níquel: $\frac{mol\ EDTA}{mol\ Ni} = 1.2$

Con lo anterior se determina la cantidad necesaria de EDTA (mol) para la solución de impregnación.

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

$n[=] mol\ EDTA\ para\ el\ vol\ úmende\ a\ foro.$

Posteriormente se calcula la masa necesaria de EDTA.

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

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

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

A3 REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN.

A3.1 Constantes de rapidez de reacción de HDS.

Se realiza el mismo procedimiento para HDS de 4,6-DMDBT, DBT y de T considerando una reacción de primer orden irreversible en los tres casos. Partiendo del modelo de rapidez de reacción para HDS se obtiene el valor de la constante de rapidez de reacción como se muestra a continuación:

$$r_A = kC_A^\alpha \cdot C_{H_2}^\beta \quad (1)$$

Dónde:

$$A = 4,6 - DMDBT, DBT \text{ o } T.$$

Debido a que el H_2 se encuentra en exceso, la constante de rapidez de reacción se agrupa como un valor constante.

$$k_A = kC_{H_2}^\beta \quad (2)$$

Sustituyendo (2) en (1)

$$r_A = k_A C_A^\alpha \quad (3)$$

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

$$r_A = k_A C_A \quad (4)$$

Considerando las características del reactor que se utilizó para la experimentación (reactor por lotes), la rapidez de reacción se describe con la siguiente ecuación:

$$-r_A = k_A C_A = \frac{dC_A}{dt} \quad (5)$$

Integrando la ecuación (5) y considerando los siguientes límites: $\{t=0, C=C_{A0}\}$ y $\{t=t, C=C_A\}$.

$$-k_A \int_{t=0}^t dt = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} \quad (6)$$

$$-k_A \cdot t \Big|_0^t = \ln(C_A) \Big|_{C_0}^C \quad (7)$$

$$-k_A \cdot t = \ln(C_A - C_{A0}) \quad (8)$$

$$-k_A \cdot t = \ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) \quad (9)$$

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -k_A \cdot t \quad (10)$$

La ecuación (10) tiene la forma de la ecuación general de una recta:

$$y = m \cdot x \quad (11)$$

Mediante la regresión lineal de la gráfica $\ln\left(\frac{C_A}{C_{A_0}}\right)$ vs tiempo, se obtiene el valor de la constante de rapidez de reacción pues corresponde a la pendiente de dicha recta ($m = -k_A$).

$$k_A = \frac{-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A_0}}\right)}{t} [=] \frac{1}{s} \quad (12)$$

Los datos de concentración con respecto al tiempo en el caso de cada reacción se obtuvieron del análisis cromatográfico tal como se describe a continuación.

A3.2 Análisis Cromatográfico.

Como ya se menciona con anterioridad la cromatografía de gases permite determinar cuantitativa y cualitativamente los componentes de la muestra. Mediante el tiempo de retención (que es único para cada compuesto bajo determinadas condiciones) se identificó en el cromatograma la señal perteneciente a la molécula organoazufrada sometida a HDS (4,6-DMDBT. DBT o T).

De esta manera una vez identificado el compuesto de interés es posible monitorear su comportamiento con respecto al tiempo.

A manera de ejemplo a continuación se presentan los datos pertenecientes a los cromatogramas de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo/TiO₂.

CROMATOGRAMAS HSD de 4,6-DMDBT Catalizador NiMo/TiO₂

t=0 horas.

Peak No.	Peak Name	Result (ppm(wt))	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	width 1/2 (sec)
1		0.09	18.297	0.000	6460	VP	5.4
2		0.42	18.679	0.000	29965	PB	6.4
3		0.05	19.380	0.000	3234	BV	17.1
4		98.79	19.993	0.000	6975339	VB	13.1
5		0.02	20.939	0.000	1416	BB	3.2
6		0.01	33.443	0.000	931	BB	3.7
7		0.02	42.975	0.000	1437	VV	3.9
8		0.59	44.516	0.000	41836	BB	3.9
Totals:		99.99		0.000	7060618		

t=1 hora.

Peak No.	Peak Name	Result (ppm(wt))	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	width 1/2 (sec)
1		0.09	18.298	0.000	6820	VP	5.7
2		0.43	18.680	0.000	31516	PB	6.8
3		0.05	19.394	0.000	3852	BV	16.6
4		98.86	20.004	0.000	7311381	VB	13.2
5		0.02	20.942	0.000	1488	BB	3.2
6		0.03	33.441	0.000	1865	BP	3.7
7	1Metil-3-(3-	0.02	33.982	-0.018	1686	BV	3.8
8		0.03	42.976	0.000	1861	VV	3.9
9		0.48	44.514	0.000	35291	BB	3.8
Totals:		100.01		-0.018	7395760		

t=3 horas.

Peak No.	Peak Name	Result (ppm(wt))	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	width 1/2 (sec)
1		0.09	18.293	0.000	6813	VP	5.7
2		0.43	18.675	0.000	30922	PB	6.6
3		0.04	19.387	0.000	3134	BV	16.6
4		98.91	19.994	0.000	7177387	VB	13.2
5		0.02	20.935	0.000	1470	BB	3.2
6		0.01	32.124	0.000	1019	BV	6.7
7		0.03	32.401	0.000	1959	VV	5.1
8		0.06	33.435	0.000	4117	BP	3.7
9	1Metil-3-(3-	0.04	33.975	-0.025	3167	PV	3.8
10		0.01	34.095	0.000	880	VB	5.7
11		0.02	36.122	0.000	1221	BB	3.7
12		0.02	42.972	0.000	1535	VV	3.9
13		0.32	44.501	0.000	23183	BB	3.8
Totals:		100.00		-0.025	7256807		

t= 5 horas.

Peak No.	Peak Name	Result (ppm(wt))	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	width 1/2 (sec)
1		0.02	10.651	0.000	1675	BB	2.5
2		0.02	11.622	0.000	1312	BB	2.5
3		0.10	18.292	0.000	6820	VV	5.7
4		0.43	18.674	0.000	29553	VB	6.4
5		0.05	19.387	0.000	3237	BV	16.7
6		98.92	19.984	0.000	6843367	VB	13.0
7		0.02	20.932	0.000	1396	BB	3.2
8		0.02	31.325	0.000	1255	VV	4.4
9		0.02	31.542	0.000	1383	VV	10.8
10		0.04	32.124	0.000	2485	VV	8.1
11		0.05	32.400	0.000	3198	VV	5.6
12		0.02	32.739	0.000	1129	VV	14.2
13		0.07	33.435	0.000	4776	BP	3.7
14	1Metil-3-(3-	0.04	33.976	-0.024	2891	PV	3.7
15		0.01	34.095	0.000	853	VB	5.5
16		0.01	36.125	0.000	1014	BB	3.8
17		0.17	<u>44.493</u>	0.000	<u>11788</u>	BB	3.8
Totals:		100.01		-0.024	6918132		

t=7 horas.

Peak No.	Peak Name	Result (ppm(wt))	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	width 1/2 (sec)
1		0.04	10.650	0.000	2779	BB	2.5
2		0.03	11.621	0.000	1998	BB	2.5
3		0.11	18.293	0.000	7566	VV	6.0
4		0.43	18.675	0.000	30352	VB	6.6
5		0.05	19.391	0.000	3539	BV	17.1
6		98.96	19.989	0.000	6955762	VB	13.1
7		0.02	20.933	0.000	1431	BB	3.2
8		0.02	31.325	0.000	1756	VV	4.6
9		0.03	31.546	0.000	2022	VV	14.7
10		0.01	31.759	0.000	996	VV	6.8
11		0.05	32.125	0.000	3225	VV	8.6
12		0.06	32.398	0.000	3980	VV	5.9
13		0.06	33.435	0.000	4397	BV	3.7
14	1Metil-3-(3-	0.03	33.977	-0.023	2016	PV	3.7
15		0.10	<u>44.490</u>	0.000	<u>6712</u>	BB	3.8
Totals:		100.00		-0.023	7028531		

t= 9 horas.

Peak No.	Peak Name	Result (ppm(wt))	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	width 1/2 (sec)
1		0.06	10.651	0.000	4003	BB	2.5
2		0.01	10.940	0.000	866	BB	2.5
3		0.03	11.622	0.000	2458	BB	2.5
4		0.12	18.296	0.000	8487	VV	6.4
5		0.44	18.677	0.000	31034	VB	6.6
6		0.04	19.393	0.000	3177	BV	17.0
7		98.99	19.992	0.000	6991244	VB	13.1
8		0.02	20.937	0.000	1429	BB	3.2
9		0.03	31.328	0.000	2002	VV	4.4
10		0.04	31.550	0.000	2632	VV	14.4
11		0.01	31.762	0.000	884	VV	6.3
12		0.05	32.128	0.000	3448	VV	8.3
13		0.06	32.399	0.000	3915	VV	5.8
14		0.04	33.439	0.000	2583	BP	3.7
15	1Metil-3-(3-	0.02	33.980	-0.020	1073	PV	3.7
16		0.04	44.494	0.000	3158	BB	3.9
Totals:		100.00		-0.020	7062393		

Tal como podemos observar en los cromatogramas la señal que indica la presencia de la molécula organoazufrada va disminuyendo con respecto al tiempo. Esto indica una disminución en la concentración de dicho compuesto.

La manera de obtener la concentración a cada tiempo es mediante el valor de la conversión.

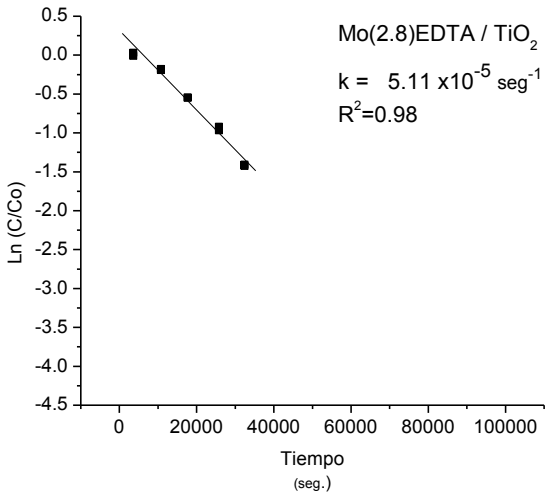
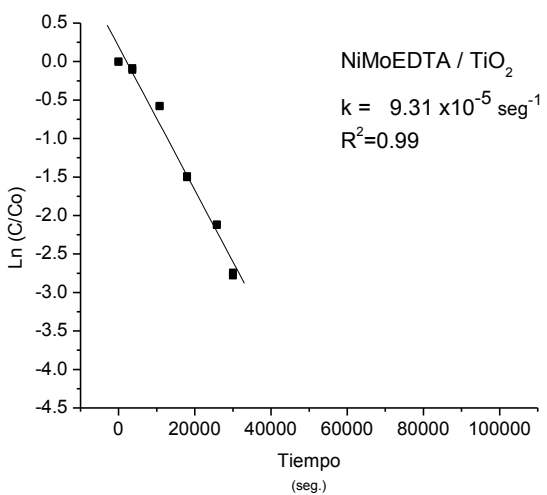
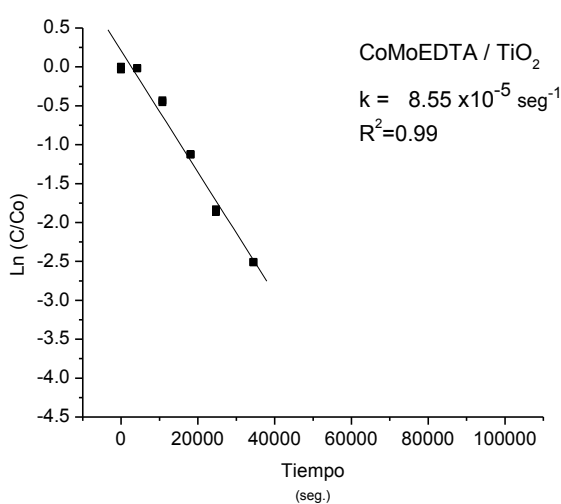
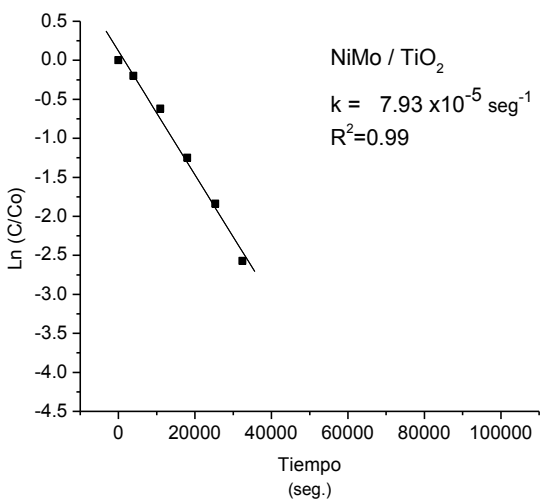
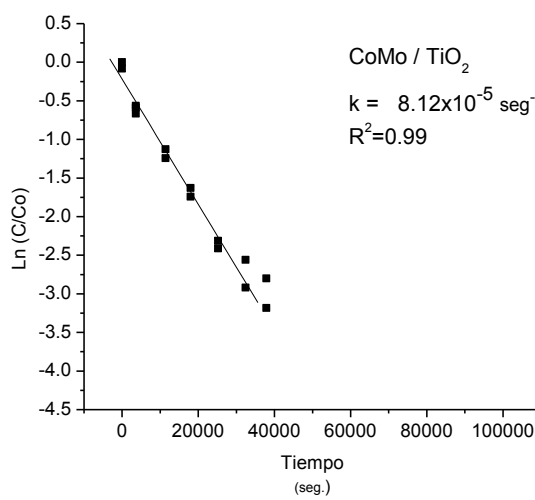
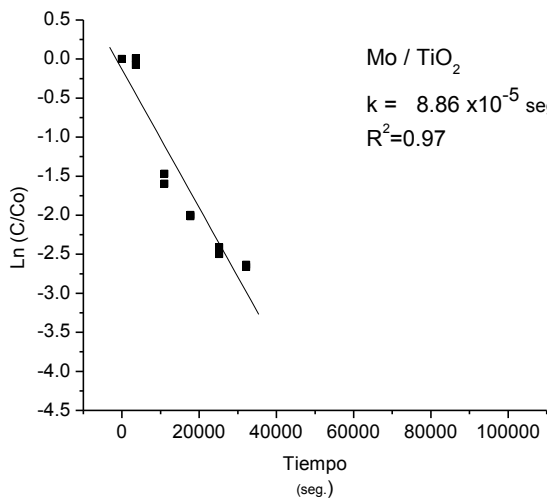
$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}}$$

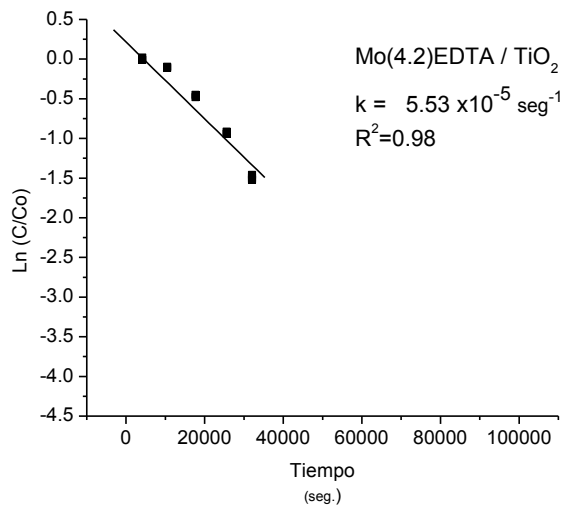
$$C_A = (1 - X_A)C_{A0}$$

De acuerdo a los valores de la concentración de la molécula organoazufrada con respecto al tiempo se realiza la regresión lineal correspondiente para determinar las constantes de rapidez de reacción en cada caso.

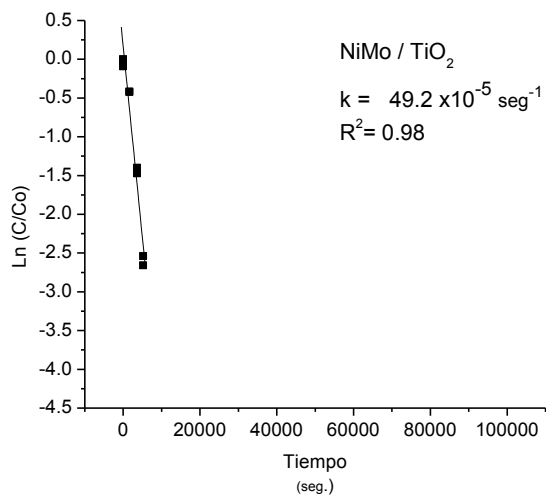
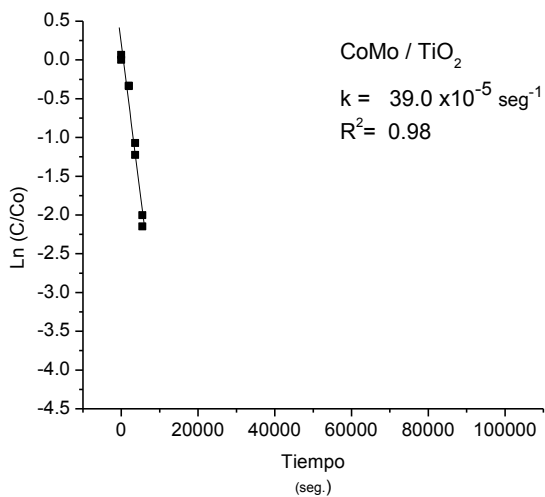
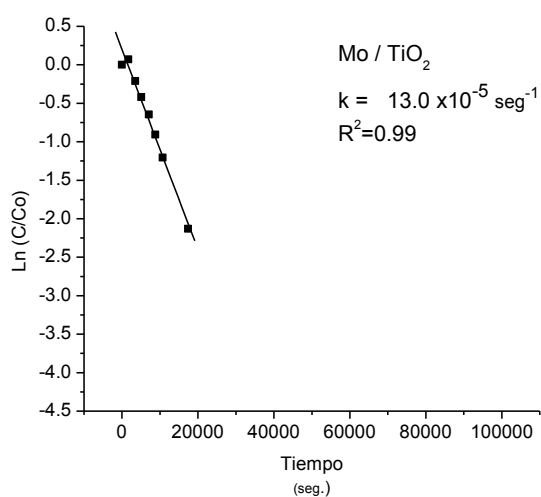
A continuación se muestran las gráficas para cada reacción.

HDS de 4,6-DMDBT

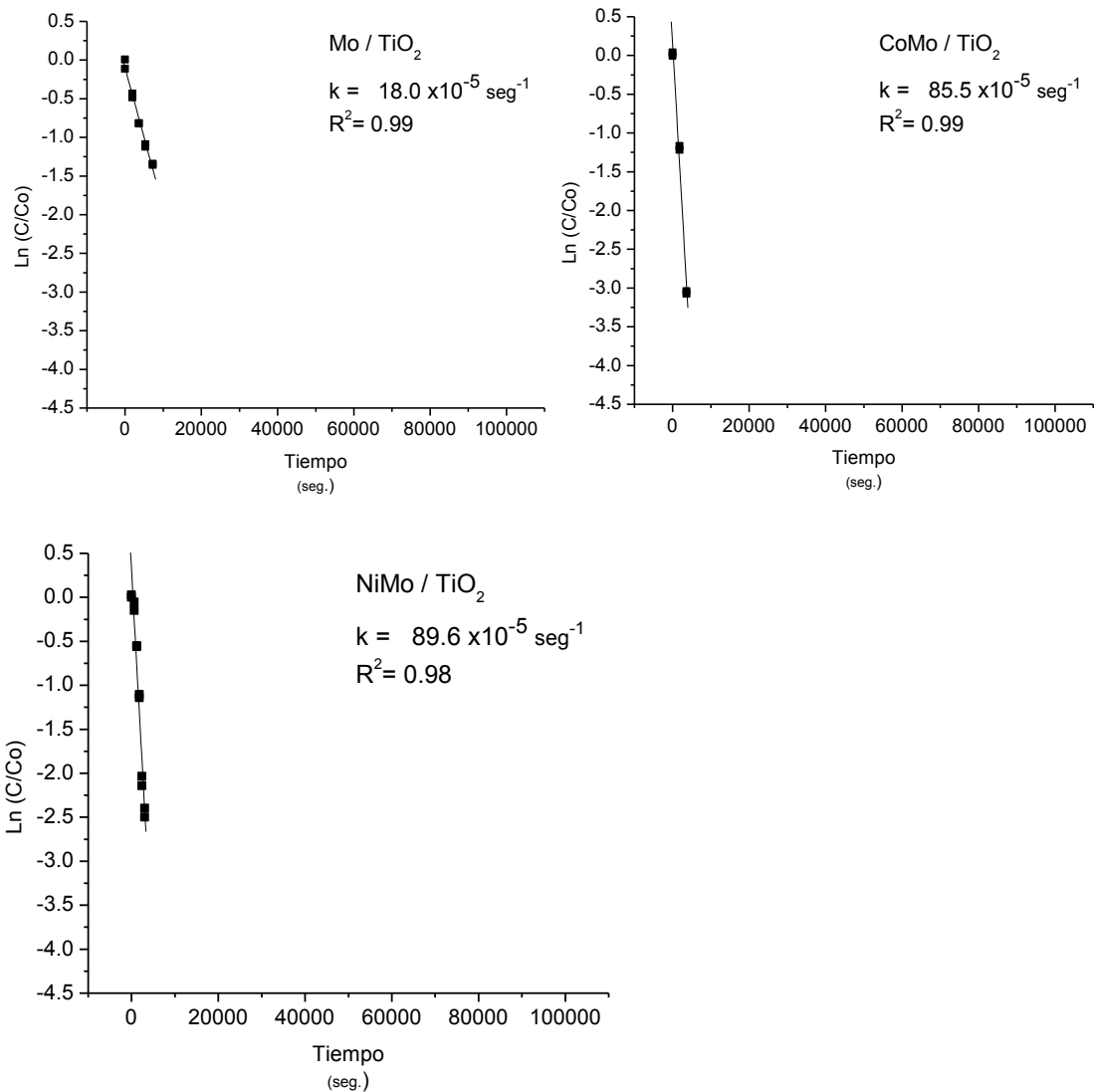




HDS de 4,6-DMDBT



HDS de T



Finalmente se realiza un ajuste para expresar la rapidez de reacción en términos de la masa del catalizador, debido a que la constante de rapidez de reacción del modelo pseudohomogéneo no considera a éste término.

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

$$[-r_s] = k' C_A(13)$$

Donde

$-r_s$ = rapidez de reacción.

C_A = concentración de 4,6 – DMDBT, DBT o T.

k' = constante de reacción para sistema heterogéneo.

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

$$[-r_s] = \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ S}} \right] \text{ y } [C_A] = \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right] \quad (14) \text{ y } (15)$$

Despejando k' de la ecuación (13)

$$k' = \frac{[-r_s]}{C_A} \quad (16)$$

Sustituyendo (14) y (15) en (16)

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

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

Utilizando la k del modelo pseudohomogéneo se realizan ajustes para llegar a las unidades que requiere la k' del sistema heterogéneo.

$$k' = k \frac{V_{\text{reacción}}}{\text{masa}_{\text{Cat.}}} \quad (19)$$

$$k' = k \frac{V_{\text{reacción}}}{\text{masa}_{\text{Cat.}}} \cdot \frac{1}{\%W_{\text{Mo/Cat}}} \quad (20)$$

Donde:

$$\%W_{\text{Mo/Cat}} = \frac{\text{masa}_{\text{Mo}}}{\text{masa}_{\text{Cat.}}} \quad (21)$$

La ecuación (19) queda en términos de la masa de catalizador y la ecuación (21) en términos de la masa de molibdeno en el catalizador.

En la tabla A3.1 se presentan los valores de k (modelo pseudohomogéneo), masa del catalizador, porcentaje en peso de molibdeno y k' (sistema heterogéneo) para la HDS de 4,6-DMDBT, siendo $V_{\text{reacción}} = 60\text{cm}^3$.

Catalizador	$k \cdot 10^5$ (seg^{-1})	Masa de Catalizador (mg)	% w Mo/Cat.	$k \cdot 10^{22}$ ($\text{cm}^3\text{seg}^{-1}\text{átomo Mo}$)
Mo/TiO ₂	8.86	1655.5	2.28	0.22
CoMo/TiO ₂	8.12	1669.3	2.26	0.21
NiMo/TiO ₂	7.93	1658.1	2.26	0.20
CoMoEDTA/TiO ₂	8.55	1581	1.98	0.26
NiMoEDTA/TiO ₂	9.31	1609	1.98	0.28
Mo(2.8)EDTA/TiO ₂	5.11	1536	2.06	0.15
Mo(4.2)EDTA/TiO ₂	5.53	1254	2.94	0.14

Tabla A3.1 Constantes de rapidez de reacción en HDS de 4,6-DMDBT a 320°C y 1200 psia.

A4 OBTENCIÓN DEL BORDE DE ABSORCIÓN

Se graficó $[F(R).h\nu]^2$ vs energía (eV) ³⁴. Como primer paso transformamos la longitud de onda a energía de los espectros UV-Visible-NIR, como se describe a continuación.

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

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

Sustituyendo la ecuación (2) en la ecuación (1)

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

Donde

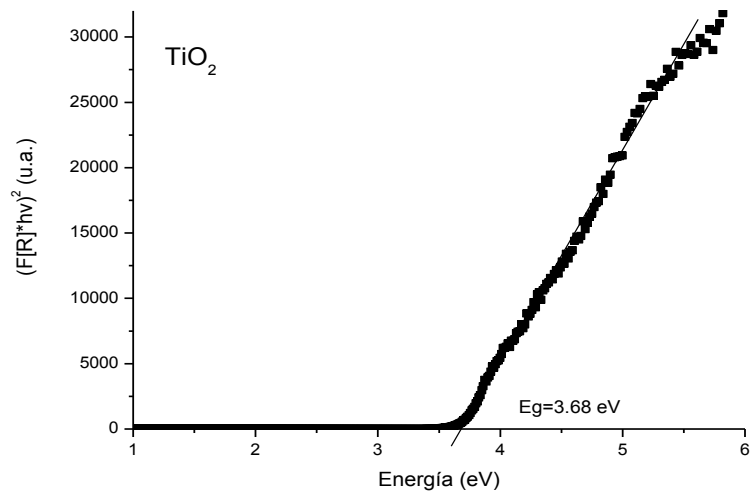
c : Velocidad de la luz = $2.998 \times 10^{17} \text{ nm/s}$

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

Redefiniendo la ecuación (3)

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

Graficando $[F(R) \cdot h\nu]^2$ vs energía (eV) se traza una línea que toque la mayor cantidad de puntos de la pendiente.



Alargando dicha línea se intersecta al eje y se obtiene la ecuación de la recta que toca la mayor parte de los puntos haciendo $Y=0$, el valor obtenido es la energía de borde.

Este procedimiento se realizó para catalizadores oxidados no promovidos y promovidos.

A5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] A.-F. Lamic, A. Daudin, S. Brunet, C. Legens, C. Bouchy, E. Devers. Effect of H₂S partial pressure on the transformation of a model FCC gasolineolefin over unsupported molybdenum sulfide-based catalysts. *Applied Catalysis A: General* Vol. 344 (2008) 198–204.

[2] Dr. Rogelio Cuevas García. Conferencia de la serie “Ciencia desde el Aula” *Obtención de combustibles limpios*. Junio 2006.

[3] Henry J.G., “Ingeniería Ambiental”, Edit. Pearson, México, 2000.

[4] Jaap A. Bergwerff, Marcel Jansen, Bob (R.) G. Leliveld, Tom Visser, Krijn P. de Jong, Bert M. Weckhuysen. Influence of the preparation method on the hydrotreating activity of MoS₂/Al₂O₃ extrudates: A Raman microspectroscopy study on the genesis of the active phase. *Journal of Catalysis* Vol. 243 (2006) 292–302.

[5] NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. (2006). Especificaciones de los combustibles fosiles para la protección ambiental. *Diario oficial*, Lunes 30 Enero 2006.

[6] Danhong Wang, Weihua Qian, Atsushi Ishihara, and Toshiaki Kabe. Elucidation of Sulfidation State and Hydrodesulfurization Mechanism on TiO₂ Catalysts Using ³⁵S Radioisotope Tracer Methods. *Journal of Catalysis* Vol. 203 (2001) 322–328.

[7] Mohan S. Rana, Jorge Ramírez, Aída Gutiérrez-Alejandre, Jorge Ancheyta, Luis Cedeño, S.K. Maity. Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent. *Journal of Catalysis* Vol. 246 (2007) 100–108.

[8] Bertrand Guichard, Magalie Roy-Auberger, Elodie Devers, Christophe Pichon, Christelle Legens, Philippe Lecour. Influence of the promoter's nature (nickel or cobalt) on the active phases ‘Ni(Co)MoS’ modifications during deactivation in HDS of diesel fuel. *Catalysis Today* Vol. 149 (2010) 2–10.

- [9] Caballero Suarez L. M. "Introducción a la catálisis heterogénea", Universidad Nacional De Colombia. 2002.
- [10] Jorge Ramirez, Luis Cedeño, Guido Busca. The Role of Titania Support in Mo-Based Hydrodesulfurization Catalysts. *Journal of Catalysis* Vol. 184 (1999) 59–67.
- [11] Topsøe H., Clausen, B.S., and Massoth, F.E., in "Catalysis Science and Technology" (J.R. Anderson and M. Boudart, eds.). Vol. 11. Springer-Verlag, New York, (1996).
- [12] Roberto A. Sánchez-Delgado. Breaking C---S bonds with transition metal complexes. A review of molecular approaches to the study of the mechanisms of the hydrodesulfurization reaction. *Journal of Molecular Catalysis* Vol. 86 (1994) 287-307.
- [13] Topsøe, N.-Y., and Topsøe, H. Characterization of the structures and active sites in sulfided Co---Mo/Al₂O₃ and Ni---Mo/Al₂O₃ catalysts by NO chemisorption. *Journal of Catalysis* Vol. 84 (1983) 386-401
- [14] S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova. Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* Vol. 125 (1995) 257-269.
- [15] J. Ramirez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez- Alejandro, R. Cuevas, P. Castillo. The Role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences. *Catalysis Today* Vol. 98 (2004) 19-30
- [16] Danhong Wang, Xiangguo Li, Eika Weihua Qian, Atsushi Ishihara, Toshiaki Kabe. Elucidation of promotion effect of cobalt and nickel on Mo/TiO₂ catalyst using a ³⁵S tracer method. *Applied Catalysis A: General* Vol. 238 (2003) 109–117.

- [17] A. Jos van Dillen, Robert J.A.M. Terörde, Dennis J. Lensveld, John W. Geus, and Krijn P. de Jong. Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes. *Journal of Catalysis* Vol. 216 (2003) 257–264.
- [18] J. Escobara, M.C. Barrera, J.A. de los Reyes, J.A. Toledo, V. Santes, J.A. Colín. Effect of chelating ligands on Ni–Mo impregnation over wide-pore ZrO_2 - TiO_2 . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 287 (2008) 33–40.
- [19] John R. Anderson and Michel Boudart, “Catalysis Science and Technology”; Edit. Springer, Berlin Heidelberg 1996. pp 1-5 24-26 114-1.
- [20] L. Kaluz̃a, D. Gulkova', Z. Vít, M. Zdravil. Effect of support type on the magnitude of synergism and promotion in CoMo sulphide hydrodesulphurization catalyst. *Applied Catalysis A: General* Vol. 324 (2007) 30–35.
- [21] Jakob Kibsgaard, Bjerne S. Clausen, Henrik Topsøe, Erik Lægsgaard, Jeppe V. Lauritsen, Flemming Besenbacher. Scanning tunneling microscopy studies of TiO_2 supported hydrotreating catalysts: Anisotropic particle shapes by edge-specific MoS_2 –support bonding. *Journal of Catalysis* Vol. 263 (2009) 98–103.
- [22] D. Duayne Whitehurst, Takaaki Soda and Isao Mochida. Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds. *Advances in Catalysis* Vol. 42 (1998) 345-471.
- [23] David Romualdo Escobar, Tesis de Licenciatura UNICAT UNAM 2010
- [24] Huamin Wang, Roel Prins. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni– MoS_2/γ - Al_2O_3 . *Journal of Catalysis* Vol. 264 (2009) 31–43.
- [25] Rocío Castañeda Sanchez, Tesis de Licenciatura UNICAT UNAM (2011)

- [26] Jorge Ramírez, Perla Castillo, Luis Cedeño, Rogelio Cuevas, Marco Castillo, JoséMaría Palacios and Antonio López-Agudo. Effect of boron addition on the activity and selectivity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* Vol. 132 (1995) 317–334.
- [27] J. Ramirez, R. Cuevas, L. Gasque, M. Vrinat and M. Breyse. Promoting effect of fluorine on cobalt—molybdenum/ titania hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis* Vol. 71 (1991) 351-361.
- [28] H. Bevan, S. V. Dawes and R. A. Ford. The electronic spectra of titanium dioxide. *Spectrochimica Acta* Vol. 13 (1958) 43-49.
- [29] H. Praliud. Diffuse Reflectance Spectra of Molybdenum Ions Supported by Magnesia, γ -Al₂O₃ or Silica. *Journal of the Less-Common Metals* Vol. 54 (1977) 387- 399.
- [30] P. Gajardo, P. Grange and B. Delmon. Structure of oxide CoMo/ γ -Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: An XPS and DRS study . *Journal of Catalysis* Vol. 63 (1980) 201-116
- [31] Adrián Benítez, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid 1992.
- [32] B. Scheffer, J. J. Heijinga, J. A. Moulijn. An electron spectroscopy and x-ray diffraction study of nickel oxide/alumina and nickel-oxide-tungsten trioxide/alumina catalysts. *Journal of Physical Chemistry* Vol. 91 (1987) 4752-4759.
- [33] Marcinkowska K., L. Rodrigo and S. Kaliaguine. UV characterization of octahedrally coordinated Mo(VI) supported on SiO₂: The effect of surface hydration. *Journal of Molecular Catalysis* Vol. 33 (1985) 189-200.
- [34] Weber R. S. Effect of local structure on the UV-Visible Adsorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides. *Journal of Catalysis*. Vol. 151 (1995) 470-474.

- [35] 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, and R. A. van Santen. The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS₂ Particles. *Journal of Catalysis* Vol. 199 (2001) 224–235.
- [36] Charbel Roukoss, Dorothe'e Laurenti, Elodie Devers, Karin Marchand, Laurence Massin, Michel Vrinat. Hydrodesulfurization catalysts: Promoters, promoting methods and support effect on catalytic activities. *C. R. Chimie* Vol. 12 (2009) 683-691.
- [37] Michel Fournier, Catherine Louis, Michel Che, Patrick Chaquin and Daniel Masure. Polyoxometallates as models for oxide catalysts: Part I. An UV-visible reflectance study of polyoxomolybdates: Influence of polyhedra arrangement on the electronic transitions and comparison with supported molybdenum catalysts. *Journal of Catalysis* Vol. 119 (1989) 400-414.
- [38] D. Costa, C. Arrouvel, M. Breyse, H. Toulhoat, P. Raybaud. Edge wetting effects of γ -Al₂O₃ and anatase-TiO₂ supports by MoS₂ and CoMoS active phases: A DFT study. *Journal of Catalysis* Vol. 246 (2007) 325–343.
- [39] Hiromichi Shimada. Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance. *Catalysis Today* Vol. 86 (2003) 17–29.
- [40] Kaoutar Elkabouss, Mohamed Kacimi, Mahfoud Ziyad, Souad Ammar, François Bozon-Verduraz. Cobalt-exchanged hydroxyapatite catalysts: Magnetic studies, spectroscopic investigations, performance in 2-butanol and ethane oxidative dehydrogenations. *Journal of Catalysis* Vol. 226 (2004) 16–24.
- [41] Younes Brik, Mohamed Kacimi, Mahfoud Ziyad, and Francois Bozon-Verduraz. Titania-Supported Cobalt and Cobalt-Phosphorus Catalysts: Characterization and Performances in Ethane Oxidative Dehydrogenation. *Journal of Catalysis* Vol. 202 (2001) 118–128.

- [42] Leon G.A. van de Water, G. LeendertBezemer, Jaap A. Bergwerff, MarjanVersluijs-Helder, Bert M. Weckhuysen, Krijn P. de Jong. Spatially resolved UV–vismicrospectroscopy on the preparation of alumina-supported Co Fischer–Tropsch catalysts: Linking activity to Co distribution and speciation. *Journal of Catalysis* Vol. 242 (2006) 287–298.
- [43] A. Kambolis, H. Matralis, A. Trovarelli, Ch. Papadopoulou. Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane. *AppliedCatalysis A: General* Vol. 377 (2010) 16–26.
- [44] José Escobar, José Antonio De Los Reyes, Tomás Viveros. Nickel on TiO₂-modified Al₂O₃ sol–gel oxides Effect of synthesis parameters on the supported phase properties. *Applied Catalysis A: General* Vol. 253 (2003) 151–163
- [45] Página web: <http://www.todiniandco.es/productos/niquel/oxido>
- [46] Barbara Kurzak, Anna Kamecka, Krzysztof Kurzak, Julia Jeziarska and PawełKafarsk. Potentiometric and spectroscopic studies of the cobalt(II), nickel(II) and manganese(II) complexes with some aminodiphosphonic acids in aqueous solution. *Polyhedron* Vol. 19 (2000) 2083-2093.
- [47] Fuketa M., Aoe J.-I, Radanovic D.J, Ianelli S, Pelosi G, Matovic Z.D, Tasic-Stojanovic S, Douglas. Some hexadentateNi(II)-EDTA-type complexes containing five-membered diamine rings. *InorganicaChimica Acta* Vol. 278 (1998) 66-75.
- [48] D.D Radanovic', U. Rychlewska, B. Warzajtis, Milica S.C, M. Dj. Tuning the topologies of Co(II) and Ni(II) complexes whit EDTA, 1,3-PDTA and 1,4-BDTA ligands. *Polyhedron* Vol. 26 (2007) 4799-4808.
- [49] Perla Castillo-Villalón, Jorge Ramírez. Spectroscopic study of the electronic interactions in Ru/TiO₂ HDS catalysts. *Journal of Catalysis* Vol. 268 (2009) 39–48.