



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Estudio de la promoción de MoS_2 con Co (Ni) en
catalizadores de HDS soportados en alúmina”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

ROCÍO ALEJANDRINA CASTAÑEDA SÁNCHEZ



México, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA**

VOCAL: **Profesora: M. en I. MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA**

SECRETARIO: **Profesora: DRA. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN**

1er. SUPLENTE: **Profesor: DR. LEÓN PABLO TORRES MANCERA**

2° SUPLENTE: **Profesor: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA: DRA. PERLA CASTILLO VILLALÓN

SUSTENTANTE: ROCÍO ALEJANDRINA CASTAÑEDA SÁNCHEZ

Queda Prohibido

*Queda prohibido llorar sin aprender,
levantarte un día sin saber qué hacer,
tener miedo a tus recuerdos.*

*Queda prohibido no sonreír a los problemas,
no luchar por lo que quieres,
abandonarlo todo por miedo,
no convertir en realidad tus sueños.*

*Queda prohibido no demostrar tu amor,
hacer que alguien pague tus dudas y mal humor.*

*Queda prohibido dejar a tus amigos,
no intentar comprender lo que vivieron juntos,
llamarles solo cuando los necesitas.*

*Queda prohibido no ser tú ante la gente,
fingir ante las personas que no te importan,
hacerte el gracioso con tal de que te recuerden,
olvidar a toda la gente que te quiere.*

*Queda prohibido no hacer las cosas por ti mismo,
tener miedo a la vida y a sus compromisos,
no vivir cada día como si fuera un último suspiro.*

*Queda prohibido echar a alguien de menos sin
alegrarte, olvidar sus ojos, su risa,
todo porque sus caminos han dejado de abrazarse,
olvidar su pasado y pagarlo con su presente.*

*Queda prohibido no intentar comprender a las personas,
pensar que sus vidas valen más que la tuya,
no saber que cada uno tiene su camino y su dicha.*

*Queda prohibido no crear tu historia,
no tener un momento para la gente que te necesita,
no comprender que lo que la vida te da, también te lo quita.*

*Queda prohibido no buscar tu felicidad,
no vivir tu vida con una actitud positiva,
no pensar en que podemos ser mejores,
no sentir que sin ti este mundo no sería igual.*

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, agradezco a Dios por haberme llenado de bendiciones desde el día en que nací. Por darme una familia llena de amor, amigos incondicionales y porque siempre colocó a las personas indicadas en mi camino. Por darme la fuerza necesaria para siempre seguir adelante y permitirme llegar hasta este punto de mi vida.

Agradezco a mi madre Rocío Sánchez Saldaña por darme la vida y por amarme por sobre todas las cosas. Gracias mamá por ser mi apoyo incondicional, por enseñarme a nunca darme por vencida y siempre luchar por mis ideales. Porque eres la persona más valiente que conozco y porque todo lo que soy es gracias a ti. No me alcanzaría la vida para terminar de agradecerte. Porque éste también es tu logro. Te amo mamá.

A mis hermanas, por ser mi inspiración para convertirme en una mejor persona cada día, por cuidarme y quererme como soy. Por todas las risas, juegos, peleas, tristezas y alegrías que hemos compartido. Thali, gracias por apoyarme durante la carrera, soportar mis desvaríos y siempre decirme la verdad, sin ti no lo hubiera logrado hermana. Sofía, gracias por siempre escucharme, cuidarme y por tener siempre un gesto de aliento cuando mi día no era el mejor. Las amo con todo mi corazón. Recuerden que el cielo es el límite.

A mi tío, Jorge Sánchez Saldaña porque a pesar del tiempo y la distancia siempre me has apoyado. Por tu inmenso cariño y por tener siempre una palabra de aliento. Te quiero mucho.

A mi tía Mireya por estar presente en los momentos importantes, por tus atenciones y cariño.

A Laura, Santy, Ixchel y Carlos. Dicen que los amigos son hermanos que elegimos y al tenerlos a ustedes no podría estar más de acuerdo con esto. Gracias por más de 12 años de amistad, en los que hombro a hombro hemos compartido risas, lágrimas, triunfos y derrotas, gracias

por estar siempre para apoyarme, escucharme y hacerme sonreír. Porque son parte fundamental de mi vida y porque cada vez que estamos juntos es como si tuviéramos 10 años otra vez.

Luis, gracias por ayudarme siempre a ver las cosas desde otra perspectiva, por ser uno de mis guías, alentar mis ideales y creer en mí.

Pam, sin querer te convertiste en mi incondicional durante toda la carrera. Gracias por estos años de verdadero apoyo y amistad. Tú mejor que nadie comprendes las horas de esfuerzo que se esconden tras cada página de éste trabajo, el cual no hubiera sido el mismo sin ti. Den, con el tiempo te convertiste en mi cómplice, mi confidente y mi amiga. Gracias por apoyarme y darme siempre tu punto de vista. Porque lo bueno prevalece, las quiero mucho amigas.

A mi equipo favorito: Gaby, Omar, Oswaldo y Raúl. La amistad la podemos encontrar en el lugar menos esperado y se va formando día a día. Con ustedes no había tarea complicada ni problema irresoluble. Gracias por todos esos días de intenso trabajo, aprendizaje y risas. No me imagino la carrera sin ustedes.

Marysol, gracias por compartir conmigo los primeros años de la facultad. Porque a pesar del tiempo la amistad y el cariño prevalecen.

A Mar, América, Caro y Karla, por ser parte de mi familia en esta ciudad. Porque siempre encuentran un momento para escucharme y hacerme sonreír.

A Fabi, Rod y Fer, por todo lo que hemos compartido durante la carrera, por su amistad y los divertidos momentos a su lado.

A todos los chicos UNICAT y en especial a Pam, Omar, Romualdo, Aline, Geovani, Mara y David, por hacer del laboratorio un lugar ameno y de trabajo conjunto. Por brindarme su apoyo y conocimientos durante todo este tiempo.

A mis amigos IQ's por todos los años de esfuerzo, trabajo y desvelos juntos, pero también por todos los momentos de alegría y diversión que compartimos.

A la Dra. Perla Castillo Villalón, por llevarme de la mano durante la realización de ésta tesis. Por enseñarme paso a paso a trabajar en el laboratorio y por demostrarme que todo logro implica esfuerzo y dedicación.

A los doctores Aída Gutiérrez Alejandre, Rogelio Cuevas García, Luis Cedeño Caero y Pablo Torres Mancera por su generoso apoyo en la resolución de problemas prácticos y teóricos y por siempre estar pendiente de mi trabajo en el laboratorio.

Al Dr. Jorge Ramírez Solís por incorporarme en el área de la catálisis y permitirme formar parte del UNICAT. Por brindarme siempre su apoyo, conocimientos y dedicación.

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. De igual manera agradezco al proyecto PAPIIT IN02709 DGAPA-UNAM por el apoyo económico aportado.

Finalmente agradezco a la Facultad de Química y a la UNAM, por formarme y darme la dicha de ser parte de ellas. Porque soy orgullosamente PUMA de corazón. "Por mi raza hablará el espíritu".

ÍNDICE

NOMENCLATURA.	10
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN.	11
1.1. HIDROTRATAMIENTO.	13
1.2. CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN.	15
1.2.1. Soporte.	15
1.2.2. Fase Activa.	16
1.2.3. Promotores.	17
1.2.4. Agentes Quelantes.	18
1.2.5. Sitios Activos.	19
1.3. HIPÓTESIS.	21
1.4. OBJETIVO GENERAL.	22
1.5. OBJETIVOS PARTICULARES.	22
CAPITULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL.	23
2.1 SOPORTE.	23
2.2 DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE IMPREGNACIÓN DEL SOPORTE.	23
2.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.	23
2.3.1 Catalizadores Mo/Al ₂ O ₃ , CoMo/Al ₂ O ₃ y NiMo/Al ₂ O ₃ .	25
2.3.2 Catalizadores CoMoEDTA/Al ₂ O ₃ y NiMoEDTA/Al ₂ O ₃ .	26
2.3.3 Catalizador MoEDTA/Al ₂ O ₃ .	28
2.4 PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.	29
2.4.1 Activación del catalizador.	29
2.4.2 Reacción con 4,6-DMDBT.	29
2.4.3 Reacción con DBT.	30
2.4.4 Reacción con tiofeno.	30
2.5 CARACTERIZACIÓN.	30
2.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).	30

2.5.2	Espectroscopía DRS-UV-VISIBLE-NIR.	31
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN. PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.		32
3.1	EFFECTO DE LA PROMOCIÓN CON Co ó Ni EN HDS DE 4,6-DMDBT.	33
3.2	EFFECTO DE LA PROMOCIÓN CON Co ó Ni EN HDS DE DBT.	33
3.3	EFFECTO DE LA PROMOCIÓN CON Co ó Ni EN HDS DE T.	34
3.4	ÍNDICE DE PROMOCIÓN Y DIFERENCIAS DE ACTIVIDAD.	35
3.5	NATURALEZA DEL SITIO ACTIVO EN HDS.	38
3.6	REACTIVIDAD Y SITIO CATALÍTICO.	39
3.7	EFFECTO DE LA ADICIÓN DE EDTA EN CATALIZADORES PROMOVIDOS Co(Ni)Mo/Al ₂ O ₃ .	41
3.8	EFFECTO DE LA ADICIÓN DE EDTA EN EL CATALIZADOR Mo/Al ₂ O ₃ .	42
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARÁCTERIZACIÓN.		46
4.1	MICROANÁLISIS DE RAYOS X DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS).	46
4.1.1	Efecto de la promoción en el nivel de sulfuración del catalizador.	48
4.1.2	Efecto de la adición de EDTA en el nivel de sulfuración de catalizadores promovidos.	49
4.1.3	Efecto de la adición de EDTA en el nivel de sulfuración del catalizador no promovido.	51
4.2	ESPECTROSCOPIA DRS-UV-VISIBLE-NIR.	53
4.2.1.	Catalizadores Oxidados.	53
4.2.1.1.	Catalizador Mo/Al ₂ O ₃ .	53
4.2.1.2.	Catalizadores promovidos con Cobalto (con y sin EDTA).	59
4.2.1.3.	Catalizadores promovidos con Níquel (con y sin EDTA).	63

4.2.2. Catalizadores Sulfurados.	68
CONCLUSIONES GENERALES.	75
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	77
APÉNDICE A: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.	80
APÉNDICE B: CONSTANTE DE RAPIDEZ DE REACCIÓN.	84
APÉNDICE C: OBTENCIÓN DEL BORDE DE ABSORCIÓN.	89

NOMENCLATURA

4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
DBT	Dibenzotiofeno
T	Tiofeno
Abs	Absorbancia
DRS-UV-Vis-NIR	Espectroscopía electrónica ultravioleta-visible
EDTA	Ácido etilendiaminotetracético
F(R)	Función de Kubelka-Munk
h	Constante de Planck
HDS	Hidrosulfuración
HMA	Heptamolibdato de amonio
k	Constante de rapidez de reacción (Actividad catalítica)
SEM-EDS	Microscopía electrónica de Barrido
V_{imp}	Volumen de impregnación.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Más de 80 millones de barriles de petróleo son procesados diariamente en las refinerías a nivel mundial para satisfacer la demanda de combustibles líquidos utilizados para el transporte, tales como gasolina, diesel y turbosina. A pesar de los avances logrados para mejorar la economía de combustibles en autos y camiones, su consumo mundial mantiene su crecimiento, y se espera que en el futuro esta tendencia continúe.¹

El petróleo y sus derivados contienen una gran variedad de compuestos azufrados. La remoción del S de estos compuestos en las refinerías requiere un procesamiento especial, sin embargo, ésta no se logra efectuar por completo ya que el proceso posee limitaciones técnicas y económicas. Utilizar los combustibles sin un tratamiento previo no sólo presenta problemas de corrosión, sino que a la vez contamina el ambiente, ya que durante su combustión se generan niveles de emisión de óxidos de azufre actualmente inaceptables. Asimismo, los compuestos azufrados envenenan a los catalizadores utilizados durante los procesos de reformado.^{2,3}

La legislación que vigila el contenido de azufre en combustibles es cada vez más severa. En los últimos años se han promulgado reformas regulatorias que establecen cambios drásticos en la composición de los combustibles.³ En Estados Unidos para hacer posibles las reducciones de emisiones requeridas por los nuevos estándares, a partir de 2006, se comenzó un plan de reducción de azufre en gasolina y diesel a 30 y 15 ppm respectivamente. (Tier2 para vehículos ligeros y EPA2007 para vehículos pesados).⁴ En México las normas son emitidas por la

Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y en 2002 ya se expedían en México Diesel con 500 ppm y gasolina con 350 ppm de azufre. La norma que se aplica actualmente es la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 la cual fue puesta en vigor en octubre de 2006 y la obligación de cumplirla completamente fue planeada para iniciar en enero del 2009, fecha para la cual se estableció un contenido máximo de azufre en gasolinas y diesel de 30 y 15 ppm respectivamente; sin embargo se presentó un retraso en el proyecto, por lo que se espera que en el 2011 la norma se cumpla en todo el territorio nacional.^{5,6}

Estas especificaciones ambientales en combustibles han comprometido a la industria química a mejorar la tecnología existente y a buscar procesos más eficientes.³

El proceso de HDS proporciona una solución al problema anteriormente descrito, en éste los productos mantienen estructuras químicas similares a los de los reactivos y se cumple con las expectativas para eliminar azufre con uso de hidrógeno y catalizador.⁷

Con el propósito de cumplir con las especificaciones de azufre actuales es necesario desarrollar catalizadores más activos³, los cuales deberán estar diseñados para tratar los tipos de moléculas predominantes bajo condiciones de hidrodesulfuración profunda.⁸

1.1 HIDROTRATAMIENTO.

El hidrotratamiento consiste en una variedad de procesos de hidrogenación catalítica en los cuales se saturan hidrocarburos insaturados, se remueven S, N, y metales pesados de diferentes corrientes de petróleo en una refinería. Actualmente estos procesos se utilizan tanto para la conversión de alimentaciones pesadas como para mejorar la calidad final de los productos.⁹

Durante el hidrotratamiento de las fracciones de petróleo y gasolinas se presentan varias reacciones, sin embargo las más importantes son las reacciones de hidrodeshidrosulfuración e hidrodeshidrogenación.² Para eliminar el azufre se somete el crudo a una intensa hidrogenación catalítica, procedimiento que se denomina hidrodeshidrosulfuración (HDS).¹⁰

En general las reacciones de HDS se llevan a cabo entre 300 y 450 °C, según el origen y la viscosidad de la materia prima. El rango de presión también es variable: los petróleos livianos (punto de ebullición <300°C) requieren entre 3 y 7 MPa; los petróleos pesados (punto de ebullición >300°C) entre 5 y 17 MPa y los crudos de carbón entre 13 y 27MPa.
10,11

La hidrodeshidrosulfuración o hidrotratamiento produce un hidrocarburo y sulfuro de hidrógeno.² Los tipos más importantes de compuestos orgánicos azufrados que se encuentran en las fracciones de petróleo y en gasolinas incluyen mercaptanos (RSH), sulfuros (R_2S), disulfuros (RSSR) y aromáticos, incluyendo tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y derivados; estos últimos predominan en combustibles pesados.¹²

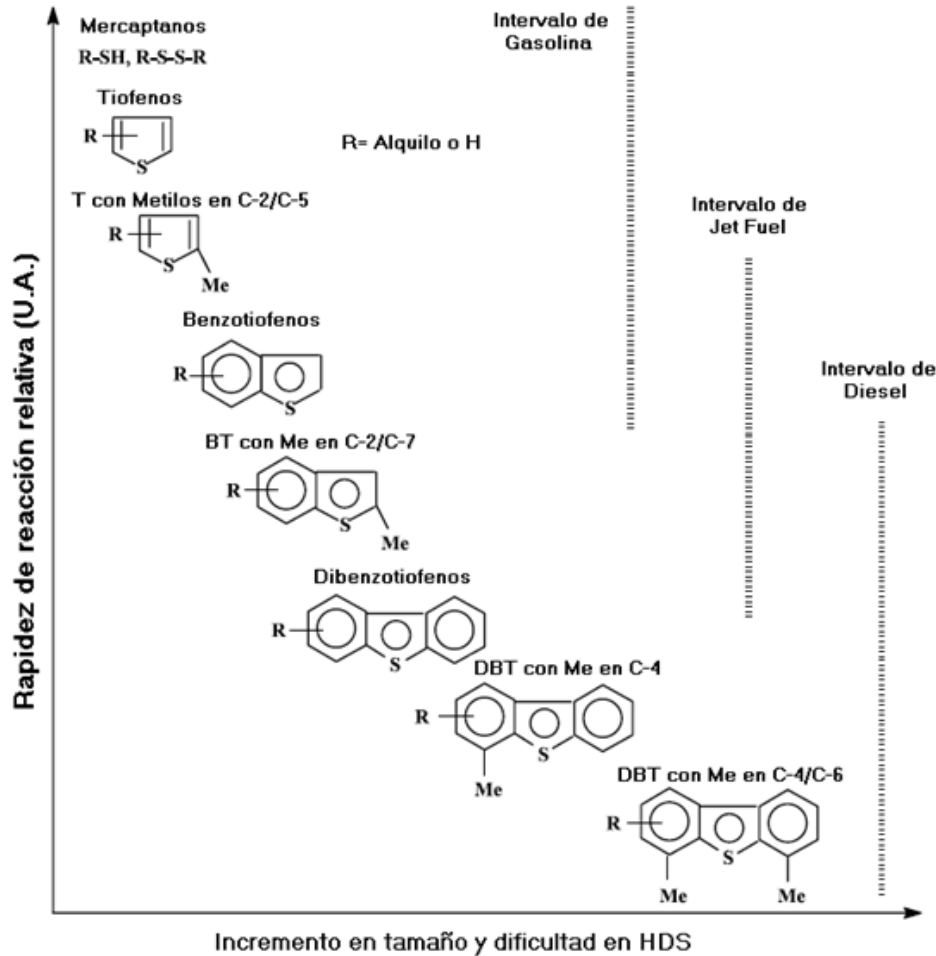


Figura 1.1. Reactividad de varios compuestos azufrados en función del tamaño y posición de los compuestos alquilo.⁸

Como se observa en la Figura 1.1, la reactividad disminuye al incrementar el tamaño molecular y varía dependiendo si el compuesto es alifático o aromático. De los derivados del tiofeno, la reactividad bajo condiciones industriales decrece en el siguiente orden:



Para los procesos comerciales en los que se utilizan alimentaciones pesadas, los compuestos orgánicos azufrados que reaccionan con mayor lentitud son los dibenzotiofenos sustituidos en las posiciones 4- y 6-, esto es debido al impedimento estérico que generan los sustituyentes con respecto al átomo de azufre. Para alcanzar los estándares impuestos

por la regulación ambiental incluso estos compuestos poco reactivos deben de ser convertidos.^{8,12,13}

1.2. CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN.

Numerosos sulfuros metálicos catalizan las reacciones de hidrotratamiento, siendo el MoS_2 uno de los más activos. Como el MoS_2 es costoso, este se utiliza en una forma altamente dispersa (fase activa), soportada en un óxido metálico, comúnmente en γ -alúmina (soporte). Existen otros componentes del catalizador, incluyendo Co o Ni, los cuales son utilizados como promotores.¹²

1.2.1. SOPORTE.

El soporte es una sustancia generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo principal es extender el área del agente activo, para así aumentar la superficie activa del catalizador. Además de reducir la cantidad de componente activo requerido, el soporte mejora las propiedades mecánicas del catalizador, así como la estabilidad del mismo, evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de altas temperaturas.^{2,10}

El óxido de aluminio (Al_2O_3) posee una gran área superficial y adecuada estructura de poros, y se utiliza como soporte debido a su alta resistencia mecánica, además de tener un bajo costo. Estabiliza a los óxidos de los grupos VIB (metales base) y VII (promotores) en fases altamente dispersas o microcristalinas. Asimismo estabiliza los sulfuros correspondientes en fases altamente dispersas. Posee una alta pureza, o al menos no presenta impurezas que tengan una influencia negativa en la fase activa.⁷

En la mayoría de los casos se utiliza γ -alúmina con una alta área específica (70-350 m^2/g).

La superficie de la alúmina está conformada por una combinación de iones de aluminio y oxígeno, los cuales pueden tener un número de coordinación menor que los presentes en el seno del material. Estos iones superficiales tienen sitios vacantes que siempre se encuentran ocupados a temperatura ambiente, tanto por grupos hidroxilo resultantes de la adsorción disociativa del agua, o por moléculas de agua coordinadas.¹⁴

1.2.2. FASE ACTIVA.

En la HDS la fase activa está constituida por un sulfuro de un metal de transición, normalmente molibdeno (Mo) o tungsteno (W). El MoS₂ y el WS₂ presentan una estructura tipo sandwich con una capa de molibdeno entre las capas de azufre.¹⁵ De hecho, la celda unidad del MoS₂ (o WS₂) presenta la estructura de bipirámide trigonal con el Molibdeno (Tungsteno) en el centro.⁵

La estructura anisotrópica del cristal de MoS₂ tiene un impacto significativo en la reactividad. El plano basal está formado por átomos de azufre completamente coordinados, que anteriormente eran considerados prácticamente inertes. Los sitios activos para las reacciones de HDS son sitios de Mo coordinativamente insaturados (CUS), es decir, vacantes de azufre presentes en los bordes de los cristales de MoS₂.¹⁶

En la Figura 1.2 se puede ver una representación de la estructura de un cristal MoS₂.

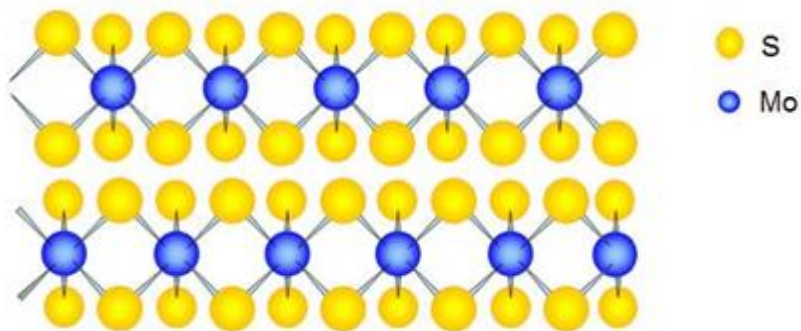


Figura 1.2. Estructura cristalina del MoS₂, vista lateral (bordes).⁸

1.2.3. PROMOTORES.

Para elevar la actividad catalítica de los catalizadores de MoS₂ éstos generalmente se promueven con níquel (Ni) o cobalto (Co).⁹

En catalizadores promovidos, el modelo Co(Ni)-Mo-S es el más aceptado. Según este modelo, la porción de fase activa de MoS₂ promovido tiene esencialmente la misma estructura del MoS₂ convencional pero los promotores Ni o Co decoran los bordes y esquinas de los cristales. Los sitios activos en catalizadores promovidos son vacantes de azufre de átomos de Mo y de Mo promovido.^{8,9,17}

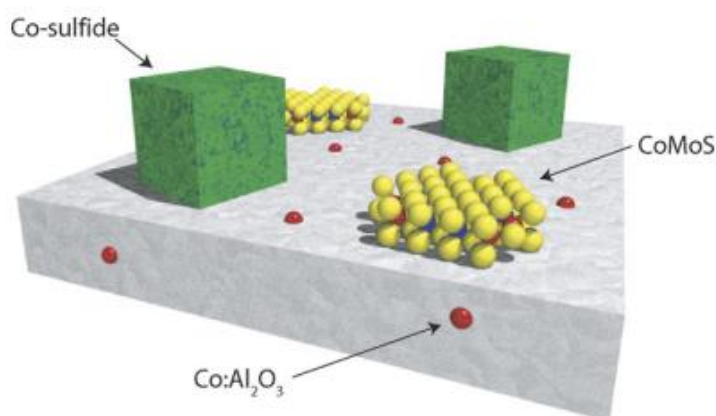


Figura 1.3. Co-Mo-S soportado en Al₂O₃.¹⁸

En la Figura 1.3 se muestra una representación de un catalizador CoMo soportado en Al₂O₃. La imagen muestra, además de la fase activa Co-

Mo-S, la representación de dos fases inactivas que podrían llegar a formarse en el catalizador, sulfuro de cobalto y aluminato de cobalto. En la figura se muestra que la alúmina no es un soporte inerte y que los promotores Ni ó Co pueden reaccionar con el soporte. La interacción del promotor con el soporte tiene como consecuencia que una fracción de éste no pueda formar parte de la fase activa.¹⁹

1.2.4. AGENTES QUELANTES.

Adicionalmente, se tienen ciertos aditivos que se agregan al soporte o directamente a la fase activa. Los aditivos de la fase activa, generalmente se agregan durante la etapa de preparación y entre ellos se pueden encontrar algunos agentes acomplejantes, por ejemplo el ácido etilendiamintetraacético (EDTA).⁵

Un agente quelante es una molécula que posee dos o más átomos que pueden donar pares de electrones para así actuar como un ligante, el cual puede sujetarse a un catión metálico.²⁰

Se ha reportado que la adición de agentes como el EDTA aumentan la actividad catalítica de catalizadores promovidos soportados en alúmina.²¹

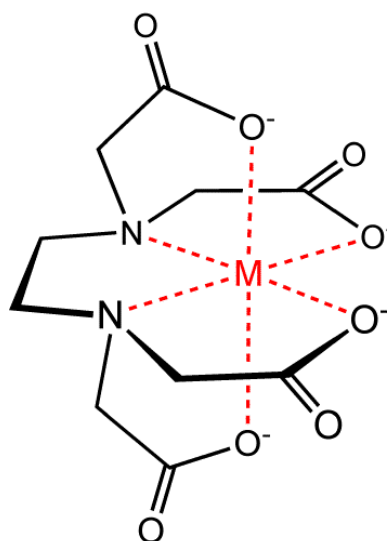


Figura 1.4. Estructura metal-EDTA.²²

En la Figura 1.4 se muestra la estructura que presenta la molécula de EDTA al acomplejar a un catión metálico, en la cual se observa que los aniones del EDTA contienen seis átomos con pares de electrones donadores.²⁰

El papel del agente quelante durante la preparación del catalizador es el de formar un complejo estable con el promotor de Co(Ni) para retardar su sulfuración; de esta manera se forma primero la fase activa MoS₂ y luego se sulfura el promotor, permitiendo así alcanzar un buen nivel de interacción entre el Co(Ni) y los cristalitas de MoS₂, disminuyendo la formación de sulfuros de Co ó Ni.^{21,23}

1.2.5 SITIOS ACTIVOS.

Los cristales MoS₂ y Co(Ni)-Mo-S pueden ser de una sola capa o apilarse formando varias capas. La fase tipo I está conformada por cristales de una sola capa que no se encuentran completamente sulfurados debido a que algunos enlaces Mo-O-Al continúan presentes por la fuerte interacción entre el soporte y la fase activa. La fase activa tipo II se encuentra completamente sulfurada y los cristales tienen poca o nula interacción con el soporte y como consecuencia sus sitios activos presentan mayor actividad en la reacción de moléculas refractarias a la HDS como el 4,6-DMDBT.^{3,8,16} Inicialmente se reportó que las especies tipo II se presentan únicamente en forma de capas apiladas, sin embargo, se ha mostrado que es posible obtener sitios CoMo tipo II en una sola capa.¹⁶

Daage y Chianelli,^{16,24} desarrollaron un modelo que correlaciona el grado de apilamiento con las propiedades de selectividad para catalizadores MoS₂. Se distinguieron dos tipos de sitios basados en su ubicación en las capas:

- Los sitios "rim", situados en la parte superior de cristales de MoS₂ de una sola capa o de estructuras apiladas, los cuales son capaces de hidrogenar y romper los enlaces C-S.
- Los sitios "edge", para partículas MoS₂ apiladas, que son sitios de borde de las capas intermedias, capaces solamente de romper enlaces C-S.

El hecho de que los sitios "rim" se encuentren específicamente en las capas exteriores del cristal de MoS₂, es la causa principal de su carácter hidrogenante, haciendo posible la adsorción plana de la molécula de dibenzotiofeno, paso que se requiere para llevar a cabo la hidrogenación.^{16,24}

Recientemente Topsoe y sus colaboradores, mediante técnicas de STM, del inglés Scanning Tunneling Microscopy, obtuvieron las primeras imágenes directas de las estructuras de nano-cristales de MoS₂ y Ni(Co)-Mo-S con resolución atómica y detectaron sitios con carácter metálico en la zona inmediatamente adyacente al borde de los nanocristales de MoS₂. Bautizaron a estos sitios como sitios "brim", con los cuales se propone un mecanismo en el que las reacciones de hidrogenación que deben llevarse a cabo antes de la remoción del átomo de S de la molécula orgánica no involucran vacantes de azufre.^{8,25}

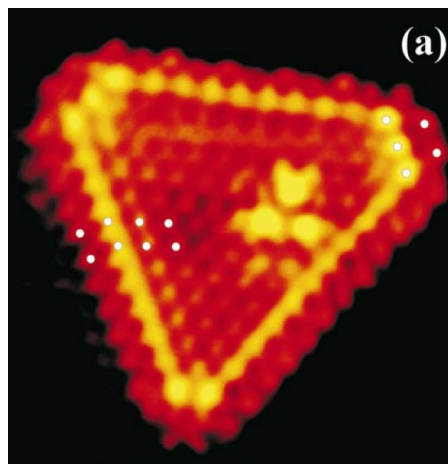


Figura 1.5. Imagen STM de un nanocristal de una sola capa Co-Mo-S.²⁶

En la figura 1.5 se muestra la representación de los nanocristales de Co-Mo-S en la cual, la región más brillante adyacente a las orillas (amarilla) pertenece a los sitios "brim". También lograron determinar la posición exacta de los promotores, que en esencia coincide con la propuesta en el modelo de la fase Ni(Co)-Mo-S con la única diferencia de que la presencia de los promotores Ni ó Co distorsiona ligeramente la estructura original MoS₂.^{8,25}

Generalmente el problema del efecto del promotor sobre la actividad catalítica en HDS se ha estudiado desde el punto de vista del catalizador, es decir, del número de sitios activos promovidos (Co(Ni)-Mo-S) y no promovidos formados de acuerdo al método de preparación y soporte utilizado. Para continuar con el proceso de innovación en HDS y en los catalizadores de hidrotratamiento, es necesario comprender, además de la naturaleza de la fase activa, cómo diferentes moléculas interactuarán o reaccionarán en la superficie de éstas estructuras. Se sabe que la molécula de tiofeno se hidrodessulfura fundamentalmente en sitios de Mo coordinativamente insaturados (CUS), mientras que el 4,6-DMDBT necesita hidrogenarse previamente. Sin embargo, no existe un estudio sistemático realizado en las mismas condiciones de reacción que tome en cuenta a la molécula reactiva y su interacción con el sitio activo.

1.3. HIPOTESIS

La hidrodessulfuración 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 organoazufrada y de la naturaleza del soporte catalítico utilizado.

1.4. OBJETIVO GENERAL.

Estudiar el efecto del promotor Co(Ni) en la HDS de 3 moléculas azufradas (Tiofeno, Dibenzotiofeno y 4,6-Dimetildibenzotiofeno), las cuales poseen diferente grado de reactividad además de que son moléculas típicas y representativas que se encuentran en los principales cortes de petróleo. Para este propósito se prepararán catalizadores Mo/Al₂O₃ promovidos con Co o Ni.

1.5. OBJETIVOS PARTICULARES.

- Utilizar un método de secado no convencional en la preparación de catalizadores de Mo soportados en Al₂O₃ que dé lugar a una mejora en la actividad catalítica en HDS.
- Utilizar un agente quelante durante la preparación de catalizadores promovidos con Ni o Co para aumentar la actividad catalítica.
- Estudiar el efecto del promotor Co(Ni) en catalizadores Mo/Al₂O₃ para las reacciones de HDS de 3 moléculas diferentes, 4,6-DMDBT, DBT y Tiofeno.
- Estudiar el efecto de la adición de EDTA a la preparación de catalizadores promovidos y no promovidos en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.
- Caracterizar los catalizadores con espectroscopía UV-Visible-NIR.
- Caracterizar catalizadores sulfurados con microanálisis de microscopía de barrido y espectroscopía UV-Visible-NIR.

2. Desarrollo Experimental

En este capítulo se presentan la metodología experimental y las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo la preparación y caracterización de los catalizadores, así como las pruebas de actividad catalítica realizadas con estos.

2.1. SOPORTE.

Para obtener el soporte se molieron esferas de γ -alúmina (área específica de 207 m²/g) y se realizó un mallado para obtener un tamaño de partícula entre 100-150 μ m.

2.2. DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE IMPREGNACIÓN DEL SOPORTE.

Para depositar el precursor sobre el soporte, se utiliza la técnica de impregnación por mojado incipiente, por lo que se requiere saber el volumen incipiente de impregnación del soporte. Para medir el volumen de impregnación se agregó agua destilada gota a gota, utilizando una jeringa para cromatografía, sobre un gramo de polvo de alúmina. Cuando se forma una pasta o un espejo de agua en el soporte se suspende la adición de agua, el volumen de agua empleado equivale al volumen de impregnación del soporte. El volumen incipiente de impregnación resultó de 1.6 ml/g (ver cálculos de composición en el apéndice A).

2.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

Se prepararon catalizadores depositados en Al₂O₃: Mo/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ promovidos con cobalto o níquel, catalizadores promovidos y no promovidos a los que se les adicionó agente quelante.

Los catalizadores preparados y su nomenclatura se presentan en la tabla 2.1.

Nombre del Catalizador	Características
Mo/Al ₂ O ₃	Molibdeno soportado en alúmina.
CoMo/Al ₂ O ₃	Promoción con cobalto
CoMoEDTA/Al ₂ O ₃	Promoción con cobalto y adición de EDTA
NiMo/Al ₂ O ₃	Promoción con níquel
NiMoEDTA/Al ₂ O ₃	Promoción con níquel y adición de EDTA
MoEDTA/Al ₂ O ₃	Adición de EDTA

Tabla 2.1 Catalizadores preparados soportados en alúmina.

En la Figura 2.1 se muestran los catalizadores preparados.



Figura 2.1. Catalizadores preparados: 1. Mo/Al₂O₃, 2. MoEDTA2.8/Al₂O₃, 3. CoMo/Al₂O₃, 4. CoMoEDTA/Al₂O₃, 5. NiMo/Al₂O₃, 6. NiMoEDTA/Al₂O₃.

A continuación se describe el proceso de preparación de los catalizadores.

- Los catalizadores fueron preparados mediante el método de impregnación de mojado incipiente.
- Como precursor de la fase activa se utilizó heptamolibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Como precursor de los agentes promotores (cobalto ó níquel) se utilizaron nitrato de cobalto hexahidratado $[(\text{CoNO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ó nitrato de níquel hexahidratado $[(\text{NiNO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ respectivamente. Se utilizó EDTA (ácido etilendiamintetraacético) como agente quelante.

2.3.1. CATALIZADORES Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ Y NiMo/Al₂O₃.

- Para el catalizador Mo/Al₂O₃ se impregnó el soporte con la cantidad adecuada de solución acuosa del precursor de la fase activa para obtener una carga de 2.8 átomos de Mo por nm² de soporte (formación de una monocapa sobre la superficie del soporte) (ver cálculos de composición en el apéndice A).
- Posteriormente el catalizador fue madurado durante 2 h en un desecador con agua a temperatura ambiente, secado primeramente en un desecador con sílica gel durante 12 h para eliminar la humedad en exceso y posteriormente secado con calentamiento gradual hasta 100°C durante 12 h. Finalmente el catalizador se calcina en la mufla a 500°C durante 4 h con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.²⁷
- Los catalizadores CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ se impregnaron de manera sucesiva agregando a cierta cantidad del catalizador Mo/Al₂O₃ la cantidad adecuada de solución acuosa del precursor del promotor, cobalto ó níquel (ver cálculos de composición en el apéndice A), para obtener la siguiente relación atómica con respecto al molibdeno²⁸:

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

- A continuación se utiliza el procedimiento de maduración, secado y calcinación descrito para el catalizador Mo/Al₂O₃.

2.3.2. CATALIZADORES CoMoEDTA/Al₂O₃ Y NiMoEDTA/Al₂O₃.

- Para los catalizadores CoMoEDTA/Al₂O₃ y NiMoEDTA/Al₂O₃ se impregnó el soporte simultáneamente con la cantidad adecuada de solución de los precursores de la fase activa (Mo), promotor (Co ó Ni) y agente quelante (EDTA) para obtener una carga de 2.8 átomos de Mo por nm² de soporte y las siguientes relaciones atómicas:

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

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

- La solución de impregnación se preparó de la siguiente manera: Como primer paso se diluyó la cantidad necesaria de EDTA en una solución acuosa de hidróxido de amonio al 30%; a ésta solución se le agregó, como segundo paso, la solución acuosa que contiene al promotor Co(Ni). Finalmente se agrega una solución acuosa de heptamolibdato de amonio en hidróxido de amonio al 30%. Para las soluciones de EDTA y de heptamolibdato de amonio se utilizó hidróxido de amonio al 30% con el propósito de tener un pH mayor a 8 para así asegurar la formación de complejos en la solución final de impregnación. El pH del agua desmineralizada utilizada fue de 5 y el pH de la solución de amoniaco fue de 11.24. Al agregar la solución del promotor Co(Ni) a la solución de EDTA (segundo paso), para el caso del cobalto la solución pasó de rojo a rosa mexicano, para níquel, la

solución paso de verde a azul. Los cambios se aprecian en las figuras 2.2 y 2.3.²³



Figura 2.2 Cambio de color de las disoluciones de impregnación para el catalizador CoMoEDTA/Al₂O₃



Figura 2.3 Cambio de color de las disoluciones de impregnación para el catalizador NiMoEDTA/Al₂O₃.

- Cada catalizador fue madurado durante 2h en un desecador con agua a temperatura ambiente, secado primeramente en un desecador con sílica gel durante 12 h para eliminar la humedad y

posteriormente secado con calentamiento gradual a 100°C durante 12 h. En éstos catalizadores se evitó la calcinación.²⁷

2.3.3. CATALIZADOR MoEDTA/Al₂O₃.

- Para el catalizador MoEDTA/Al₂O₃ se impregnó el soporte simultáneamente con la cantidad adecuada de solución en amoníaco al 30% del precursor de la fase activa (Mo) y del agente quelante (EDTA) para obtener una carga de 2.8 átomos de Mo por nm² de soporte (ver cálculos de composición en el apéndice A) y la siguiente relación atómica con respecto al molibdeno:

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

- A continuación se utiliza el procedimiento de maduración y secado descrito para los catalizadores CoMoEDTA/Al₂O₃ y NiMoEDTA/Al₂O₃.²⁷

En la Tabla 2.2 se presenta el porcentaje en peso de molibdeno en los catalizadores preparados.

Catalizador	Mo (%wt)
Mo/Al ₂ O ₃	8.45
CoMo/Al ₂ O ₃	8.27
CoMoEDTA/Al ₂ O ₃	7.14
NiMo/Al ₂ O ₃	8.27
NiMoEDTA/Al ₂ O ₃	7.14
MoEDTA/Al ₂ O ₃	6.45

Tabla 2.2 Porcentaje en peso de molibdeno de los catalizadores preparados.

2.4 PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

2.4.1. ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR.

Los catalizadores se sulfuraron para la formar la fase activa MoS_2 , utilizando el siguiente procedimiento.

1. Se colocó la cantidad adecuada del catalizador sobre el plato poroso de un reactor de vidrio en forma de "U".
2. Se hizo pasar por el reactor un flujo de 15 ml/s de una mezcla de sulfuro de hidrógeno (15%) en hidrógeno [$\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{H}_2$].
3. La sulfuración se lleva isotérmicamente a 400°C (temperatura de activación) durante 4h, a presión atmosférica. La velocidad de calentamiento fué de 5°C/min para catalizadores sin agente quelante y 1°C/min con agente quelante.

2.4.2. REACCIÓN CON 4,6-DMDBT.

Los catalizadores sulfurados fueron evaluados en la HDS de 4,6-DMDBT. La evaluación catalítica se realizó en un reactor por lotes (300 ml de capacidad) marca Parr de acero inoxidable. Para cada prueba se cargó al reactor 400 mg de catalizador sulfurado, 60 ml de una mezcla con 1000ppm de S provenientes de 4,6-DMDBT (Aldrich, 99.8%) en n-decano [$\text{n-C}_{10}\text{H}_{22}$] (Aldrich 99.9%) e hidrogeno. Se trasvasó el catalizador sulfurado a la mezcla reaccionante en atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación de la fase activa. El reactor se ensambló y se presionó con H_2 hasta 700 psia. Las reacciones se llevaron a cabo isotérmicamente a 320 °C y 1200 psia. Se monitoreó la actividad catalítica durante 9 horas tomando muestras a las 0, 1, 3, 5, 7 y 9 horas. Se realizó un análisis cromatográfico de las muestras obtenidas, para lo cual se utilizó un cromatógrafo de gases Varian CP-3800.

2.4.3. REACCIÓN CON DBT.

Los catalizadores sulfurados fueron evaluados en la HDS de DBT (Fluka Chemica 98%). Las pruebas se llevaron a cabo utilizando los catalizadores Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃. En este caso se cargó al reactor 350 mg de catalizador sulfurado. Las condiciones de operación y el procedimiento utilizados fueron los mismos que para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. Para éstas reacciones la actividad catalítica se midió durante 2 horas, tomando muestras a las 0, 0.3, 0.65, 1, 1.5 y 2 horas.

2.4.4. REACCIÓN CON TIOFENO.

Los catalizadores sulfurados fueron evaluados en la HDS de tiofeno (Fluka Chemica 98%). Las pruebas se llevaron a cabo utilizando los catalizadores Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃. Para estas reacciones se cargó al reactor 50 mg de catalizador sulfurado. Las condiciones de operación y el procedimiento utilizados fueron los mismos que para las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT y DBT. En este caso la actividad catalítica se midió durante 1 hora, tomando muestras a las 0, 0.5 y 1 hora.

2.5 CARACTERIZACIÓN.

Los catalizadores fueron caracterizados para explicar su comportamiento en las reacciones de hidrotratamiento.

2.5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS).

Se analizaron muestras recién sulfuradas y después de HDS. Las muestras sulfuradas se estudiaron en un microscopio de barrido JEOL 5900-LV equipado con un sistema de análisis EDS Oxford. Para introducir la muestra en el microscopio de barrido se pulverizó y se

compactó manualmente hasta formar una película de aproximadamente 0.5 mm de espesor. Se evitó que se tuviera contacto con el aire.

Para las muestras recién sulfuradas, el análisis se realizó con el catalizador sulfurado en forma de polvo fino preparado a 400 °C en un flujo de 15 ml/min de H₂S(15%)/H₂, con un calentamiento de 5 °C/min para catalizadores sin agente quelante y de 1 °C/min con agente quelante. Posteriormente cada muestra fue almacenada en n-heptano.

Para el caso de las muestras después de HDS, se toma una porción de catalizador después de las pruebas de actividad catalítica de HDS de 4,6DMDBT, DBT y tiofeno (320 °C y 1200 psia).

2.5.2. ESPECTROSCOPIA DRS-UV-VISIBLE-NIR.

Los espectros de UV-Vis-NIR se registraron en reflectancia difusa (sólidos) para muestras del soporte y de los catalizadores preparados, sulfurados y no sulfurados, en un espectrómetro Varian Cary 500.

Las muestras no sulfuradas se tomaron directamente de los catalizadores preparados y se pulverizaron.

Para las muestras de sulfuros, el análisis se realizó con el catalizador sulfurado en forma de polvo fino que previamente fue tratado en un flujo de H₂S/15%v/v)/H₂ durante 4 horas a 400 °C.

Para realizar el experimento el polvo de catalizador se compactó en el portamuestras con ventana de cuarzo y posteriormente se analizó. La línea base se tomó usando una referencia de tetrafluoroetileno (PTFE).

Para el análisis se utilizó un rango de longitud de onda de entre 2600-200 nm.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

El propósito de este capítulo es presentar los resultados experimentales obtenidos en las pruebas de actividad catalítica de los catalizadores Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, CoMoEDTA/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃, NiMoEDTA/Al₂O₃, MoEDTA/Al₂O₃. Estas pruebas se realizaron utilizando tres moléculas modelo con diferente grado de reactividad, 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), dibenzotiofeno (DBT) y tiofeno (T), representativas de los cortes de petróleo. Cada molécula fue evaluada en una reacción independiente. Las reacciones de HDS se llevaron a cabo a 320°C y 1200 psia de presión de hidrógeno.

Se desea comparar el efecto del promotor de Co y Ni en la actividad catalítica de cada molécula reactiva, así como estudiar el efecto que tiene la adición del agente quelante EDTA durante la preparación del catalizador en la HDS de la molécula refractaria 4,6-DMDBT.

Para poder realizar este estudio se utilizaron los valores de la constante de rapidez de reacción (k), calculadas a partir de una reacción de primer orden ($n \approx 1$) y está expresada en: $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}(\text{átomo Mo})^{-1}$. Estas unidades son convenientes ya que nos permiten comparar la actividad de catalizadores que tengan diferente carga de Mo. (Ver cálculos de la constante de rapidez en el apéndice B).

3.1.EFECTO DE LA PROMOCIÓN CON Co ó Ni EN HDS DE 4,6-DMDBT.

En la gráfica 3.1 se presentan los resultados de la actividad catalítica para los catalizadores Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT (ver datos en apéndice B).

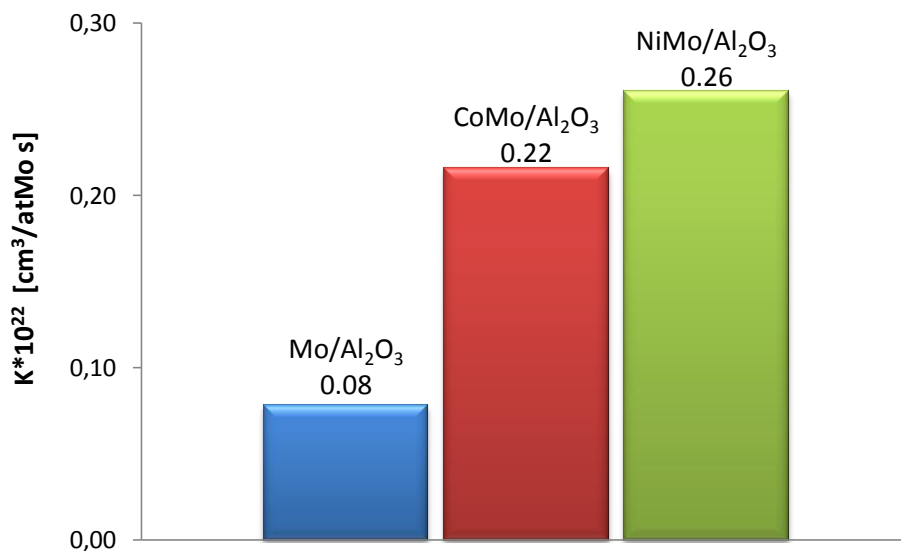


Figura 3.1. Actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT a 320°C y 1200psia, utilizando los catalizadores Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃.

Se observa que la actividad catalítica aumenta al promover el catalizador con níquel o cobalto. Para el catalizador CoMo/Al₂O₃ la constante k aumenta 2.8 veces y para el catalizador NiMo/Al₂O₃ aumenta 3.3 veces con respecto al catalizador no promovido, siendo el catalizador promovido con Ni el de mayor actividad en toda la serie.

3.2.EFECTO DE LA PROMOCIÓN CON Co ó Ni EN HDS DE DBT.

En la gráfica 3.2 se presentan los resultados de la actividad catalítica para los catalizadores Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ en la reacción de HDS de DBT (ver datos en apéndice B).

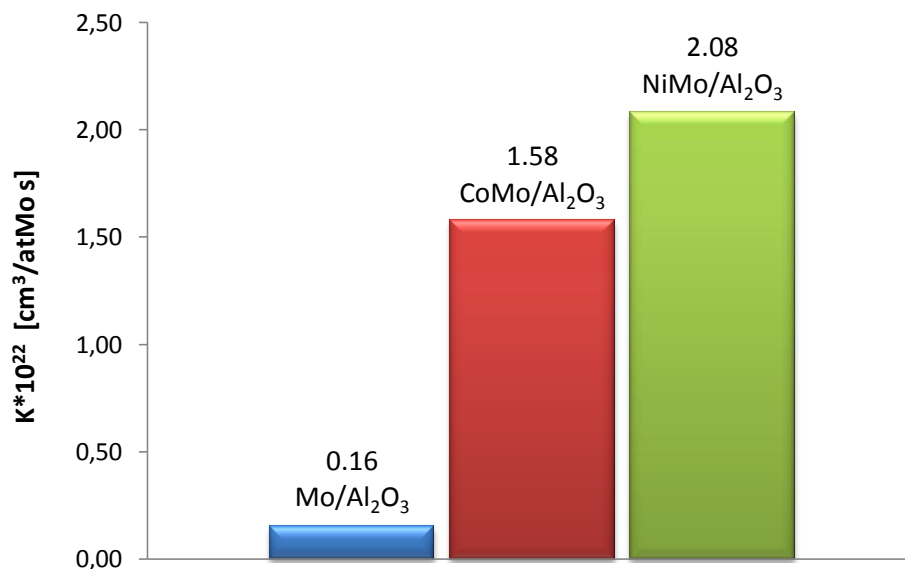


Figura 3.2. Actividad catalítica en HDS de DBT a 320°C y 1200psia, utilizando los catalizadores Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃.

De la misma forma que en las pruebas con 4,6-DMDBT, en la figura 3.2 se observa que la actividad catalítica aumenta al promover el catalizador, aunque con ésta molécula la promoción observada es mucho mayor. Para el catalizador promovido con cobalto la constante k aumenta 10.1 veces y para el promovido con Ni 13.4 veces con respecto al catalizador no promovido, siendo el catalizador NiMo/Al₂O₃ el de mayor actividad en toda la serie.

3.3.EFECTO DE LA PROMOCIÓN CON Co ó Ni EN HDS DE T.

En la figura 3.3 se presentan los resultados de la actividad catalítica para los catalizadores Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ en la reacción de HDS de Tiofeno (ver datos en apéndice B).

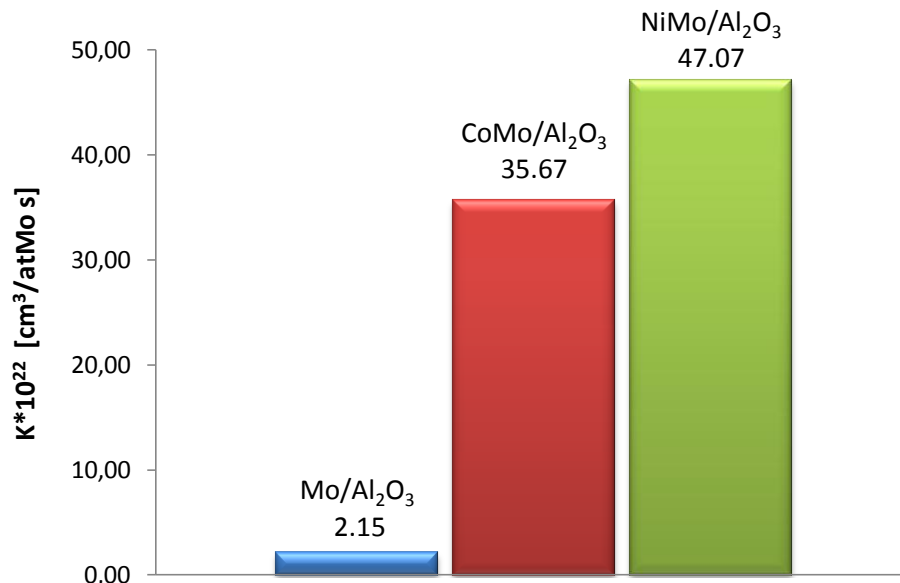


Figura 3.3. Actividad catalítica en HDS de Tiofeno a 320°C y 1200psia, utilizando los catalizadores Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃.

En la figura 3.3 se observa que al promover el catalizador con cobalto la actividad catalítica aumenta 16.6 veces y al promoverlo con níquel aumenta 21.9 veces. Así como en las pruebas con 4,6-DMDBT y DBT, el catalizador más activo de la serie resultó ser el NiMo/Al₂O₃. Para ésta molécula, que tiene la reactividad mayor, la promoción observada fue aún mayor que para el caso de DBT.

3.4. ÍNDICE DE PROMOCIÓN Y DIFERENCIAS DE ACTIVIDAD.

En este apartado se compara el efecto de la promoción de níquel y cobalto con respecto a un catalizador no promovido en la HDS 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 equivale al cociente de los coeficientes cinéticos del catalizador promovido con respecto al no promovido:

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

En la tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos para el índice de promoción de los catalizadores CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ en las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT, DBT y Tiofeno. Se utiliza como catalizador no promovido Mo/Al₂O₃.

Reacción	Catalizador	I_p
4,6-DMDBT	CoMo/Al ₂ O ₃	2.8
	NiMo/Al ₂ O ₃	3.3
DBT	CoMo/Al ₂ O ₃	10.1
	NiMo/Al ₂ O ₃	13.4
Tiofeno	CoMo/Al ₂ O ₃	16.6
	NiMo/Al ₂ O ₃	21.9

Tabla 3.1. Índice de promoción en HDS de 4,6-DMDBT, DBT y Tiofeno a 320°C y 1200 psia.

Se observa que los resultados de índice de promoción obtenidos experimentalmente son parecidos a los reportados en la literatura en HDS de 4,6-DMDBT para condiciones de reacción similares a las utilizadas en este trabajo. También son del mismo orden en la HDS de DBT.^{29,30} No se encontraron reportes en la HDS de tiofeno realizada a alta presión.

En la tabla 3.1 se observa una tendencia en la promoción: conforme la molécula se vuelve menos refractaria el I_p aumenta.

Los índices de promoción más pequeños se tienen con la molécula de 4,6-DMDBT siendo 3.3 el valor máximo de promoción alcanzado con el catalizador promovido con Ni.

En el caso de HDS de DBT el I_p aumenta con respecto al valor obtenido en la HDS de 4,6-DMDBT. El valor máximo es de 13.4 para el catalizador de NiMo/Al₂O₃.

El mayor efecto promotor se tiene en la HDS de Tiofeno, siendo el factor de promoción alrededor de 2 veces mayor al alcanzado en HDS de DBT y más de 6 veces al alcanzado en HDS de 4,6-DMDBT.

Por otro lado, es un hecho que la reactividad de cada una de las moléculas orgánicas azufradas es diferente en la reacción de HDS, debido fundamentalmente a su estructura. Los compuestos orgánicos azufrados que reaccionan con mayor lentitud son los dibenzotiofenos sustituidos en las posiciones 4- y 6-, esto es debido al impedimento estérico que generan estos sustituyentes con respecto al átomo de azufre.^{13,14} De acuerdo con los resultados de actividad catalítica se tiene que el orden de reactividad fue: Tiofeno >> DBT > 4,6-DMDBT.

En la figura 3.4 se reportan las constantes de rapidez de reacción para la HDS de las tres diferentes moléculas utilizando el mismo catalizador Mo/Al₂O₃.

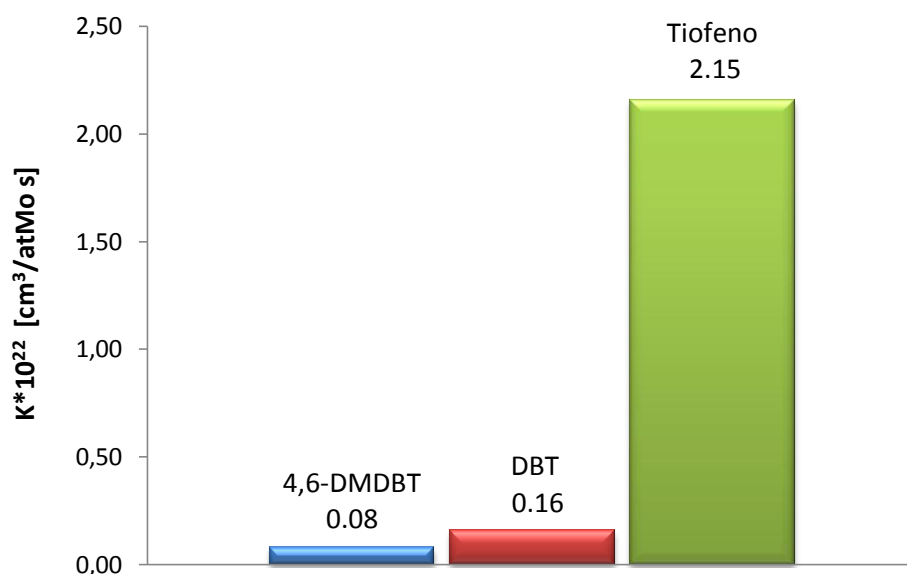


Figura 3.4. Diferencia en las constantes de actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT, DBT y Tiofeno utilizando el catalizador Mo/Al₂O₃.

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

Es conveniente resaltar que en este trabajo las reacciones de HDS se hacen en las mismas condiciones de reacción, lo que permite comparar adecuadamente entre las tres actividades obtenidas.

3.5. NATURALEZA DEL SITIO ACTIVO EN HDS.

La reactividad no solamente depende del tipo de molécula que se desea hidrodesulfurar, sino también del sitio activo que se esté utilizando.

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

Las diferencias en el índice de promoción que se tiene entre la HDS de 4,6-DMDBT, DBT y Tiofeno reportadas en la Tabla 3.1, indican que cada molécula reactiva está utilizando un sitio activo diferente para hidrodesulfurarse. Si el sitio activo de HDS fuera el mismo en cada reacción, el índice de promoción sería el mismo, independientemente de la velocidad de reacción.

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 MoS₂, es decir, una vacante de S.¹⁶

Recientemente se han reportado sitios activos con carácter metálico llamados "brim", localizados en el plano basal del cristal de MoS₂. Se ha propuesto que este tipo de sitio es capaz de hidrogenar a la molécula organoazufrada (experimentos realizados con tiofeno) para que

posteriormente ésta pueda ser desulfurada en un sitio CUS.²⁵ Es por esto que se puede asumir que los sitios brim pueden hidrogenar cualquier molécula azufrada y postular que el sitio activo en la HDS es más complejo, compuesto de un sitio brim y un sitio CUS.

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

Por otra parte, se sabe que el promotor tiene un efecto fuerte sobre los sitios de coordinación insaturados (CUS), sin embargo aún no se ha establecido claramente si tiene algún efecto en los sitios brim.

3.6. REACTIVIDAD Y SITIO CATALÍTICO.

El tiofeno presenta poca resistencia a la liberación de azufre. Es una molécula pequeña y no posee impedimento para acceder a sitios CUS y sitios brim. De acuerdo a los valores de I_p obtenidos en la Tabla 3.1, se observa un incremento considerable en la actividad catalítica al adicionar un promotor (Co(Ni)) a la fase activa MoS_2 , de 16.6 y 21.9, respectivamente. La relación que se tiene entre la presencia del promotor y el notable incremento de actividad nos indica que los sitios activos utilizados para la HDS de tiofeno son principalmente vacantes de azufre (CUS), sitios favorecidos por la acción del promotor.

En la HDS de DBT, el efecto de la adición del promotor Co(Ni) al sulfuro de molibdeno, es un poco menor que en la HDS de tiofeno. El factor de promoción es de 10.1 y 13.4 respectivamente. Esto indica que si bien la HDS de DBT se lleva a cabo en sitios CUS (respuesta positiva a la adición del promotor) la molécula de DBT también está reaccionando en los sitios brim (El I_p no es el mismo que en la HDS de tiofeno) para después perder su azufre en un sitio CUS.

Respecto a la HDS del 4,6-DMDBT, el factor de promoción observado es bastante más chico que en las otras dos moléculas. Esto quiere decir que en el caso de los catalizadores depositados en alúmina el efecto promotor si existe, pero en comparación es moderado. Este resultado sugiere que la HDS de 4,6-DMDBT principalmente se está llevando a cabo en un sitio brim y posteriormente en un sitio CUS; pero la reacción no está siendo controlada completamente por la hidrogenación en el sitio brim, ya que la mejora del sitio CUS por el promotor si se refleja en un aumento de actividad catalítica.

El que se tengan índices de promoción pequeños en la HDS de 4,6-DMDBT en comparación con los de una molécula fácil de hidrodeshulfurar como el tiofeno, indica que aunque se están creando una gran cantidad de sitios Co-Mo-S al promover el catalizador, estos sitios no están siendo aprovechados totalmente por moléculas refractarias como la molécula de 4,6-DMDBT. Esto se debe a que el impedimento estérico provocado por la posición de los dos metilos imposibilita el acceso de la molécula de 4,6-DMDBT a las vacantes de azufre, teniendo una mejor interacción con los sitios brim que se encuentran localizados en el plano basal de los cristales de MoS_2 , en donde la molécula se adsorbe de manera plana para hidrogenarse en uno de los anillos aromáticos. Esto le da flexibilidad a la molécula y permite el acceso del azufre a un sitio CUS, donde se da la hidrodeshulfuración.

También se nota que la promoción es ligeramente mayor en catalizadores con níquel que en catalizadores con cobalto. La diferencia en promoción entre Co y Ni es pequeña y con los resultados expuestos no es posible profundizar en el análisis del efecto de cada promotor por separado. Se necesitaría conocer el número de sitios coordinativamente insaturados que posee cada catalizador promovido (Co y Ni) para así poder comparar la actividad de cada sitio catalítico en cada catalizador.

3.7. EFECTO DE LA ADICIÓN DE EDTA EN CATALIZADORES PROMOVIDOS Co(Ni)Mo/Al₂O₃.

La adición del promotor Co(Ni) al catalizador Mo/Al₂O₃ da lugar a un aumento en la actividad catalítica en HDS de T, DBT y 4,6-DMDBT, teniendo en ésta última reacción, la menor actividad catalítica y el menor efecto al adicionar el promotor Co(Ni), como se mostró en la sección anterior de este capítulo.

Con la intención de mejorar la actividad catalítica en la reacción de 4,6-DMDBT, se empleó EDTA en la preparación de los catalizadores promovidos, ya que se ha demostrado que el uso de agentes quelantes durante la preparación aumenta la actividad catalítica en catalizadores soportados en alúmina para reacciones de HDS de T.²³

En la figura 3.5 se presentan los resultados de la constante de rapidez de reacción para catalizadores promovidos con y sin EDTA (Ver datos en apéndice B). La actividad catalítica de los catalizadores CoMoEDTA/Al₂O₃ y NiMoEDTA/Al₂O₃ es respectivamente 4.6 y 5.8 veces mayor en comparación con la actividad del catalizador Mo/Al₂O₃. Esto quiere decir que el índice de promoción pasa de 2.8 y 3.3 a 4.6 y 5.8, respectivamente, por efecto de la adición de EDTA en la formulación catalítica.

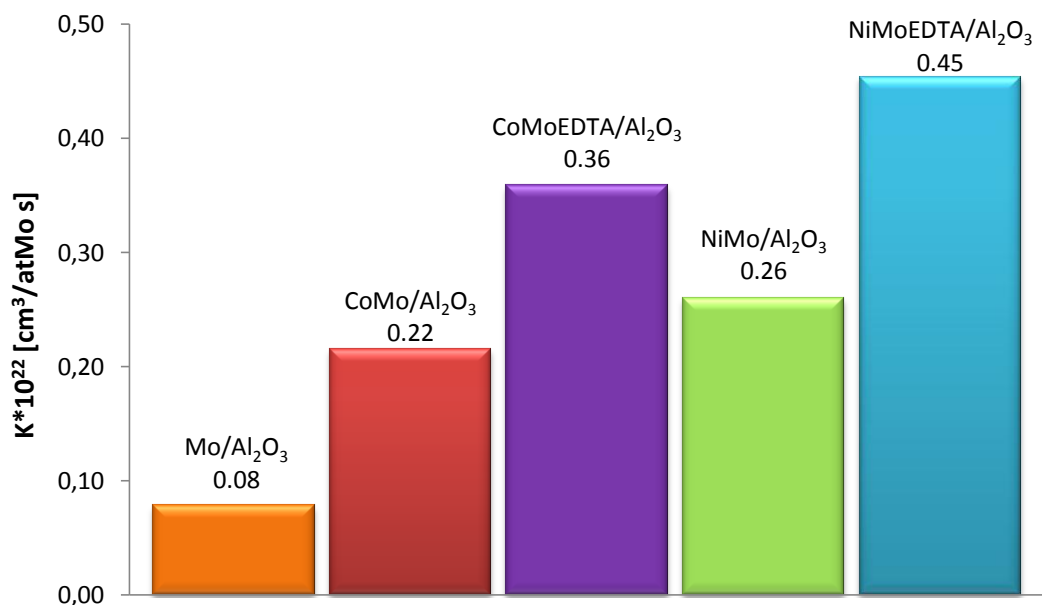


Figura 3.5. Actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT a 320°C y 1200psia, usando catalizadores CoMoEDTA/Al₂O₃ y NiMoEDTA/Al₂O₃.

La mejora de actividad se puede atribuir a la formación del complejo Co(Ni)-EDTA el cual, en la etapa de sulfuración retrasa la sulfuración del promotor favoreciendo la promoción de la fase MoS₂ y evitando la formación de sulfuro de Co(Ni) másicos.

Este resultado reafirma que una mejora en la promoción de los sitios CUS se ve reflejada en la actividad de HDS de 4,6-DMDBT, que se lleva a cabo fundamentalmente en los sitios tipo brim, y posteriormente en un sitio CUS, y sugiere que la hidrogenación no controla completamente la actividad de HDS de 4,6-DMDBT en el caso de los catalizadores soportados en alúmina.

3.8. EFECTO DE LA ADICIÓN DE EDTA EN EL CATALIZADOR Mo/Al₂O₃.

Con la intención de aumentar el apilamiento de los cristales MoS₂ (fase activa tipo II), se empleó EDTA en la preparación del catalizador no promovido, ya que se ha demostrado que los sitios activos de la fase tipo II presentan mayor actividad en la reacción de moléculas

refractarias a la HDS como el 4,6-DMDBT. El catalizador MoEDTA/Al₂O₃ fue evaluado en dicha reacción.¹⁶

En la figura 3.6 se presentan los resultados de la constante de rapidez de reacción para los catalizadores Mo/Al₂O₃ y MoEDTA/Al₂O₃.

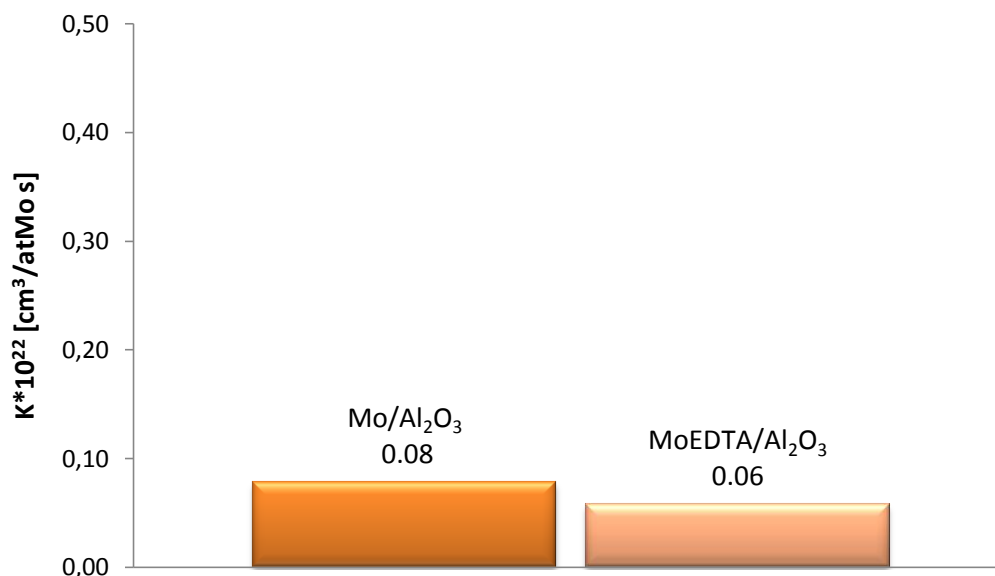


Figura 3.6. Actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT a 320°C y 1200psia, usando los catalizadores Mo/Al₂O₃ y MoEDTA/Al₂O₃.

Se observa que la adición de EDTA no ocasiona un cambio considerable en la actividad catalítica de Mo. La ligera disminución en actividad pudiera estar asociada con una pérdida de dispersión de la fase activa a consecuencia de la adición del agente quelante (aumento del tamaño de cristal).

EN RESUMEN:

- De acuerdo con los resultados de actividad catalítica se tiene que el orden de reactividad fue: Tiofeno >> DBT > 4,6-DMDBT.
- La adición del promotor generó un aumento en la actividad catalítica, elevando alrededor de 3 veces la actividad en HDS de 4,6-DMDBT, hasta 13.4 veces en HDS de DBT y más de 20 veces en HDS de tiofeno.

- Las diferencias observadas en el efecto promotor, dependiendo de la molécula reactiva utilizada, indican que cada una de ellas está utilizando preferentemente un "sitio activo" diferente para hidrodesulfurarse.
- El sitio activo en la HDS es más complejo, compuesto de un sitio brim y un sitio CUS. Los dos tipos de sitios pueden ser utilizados por las moléculas reactivas para hidrodesulfurarse, pero la importancia que tiene cada uno en cada reacción es diferente.
- La relación que se tiene entre la presencia del promotor y el notable incremento de actividad nos indica que los sitios activos utilizados para la HDS de tiofeno son principalmente vacantes de azufre (CUS), mientras que en la HDS de DBT al presentarse también un efecto promotor, pero ligeramente menor que en T, se puede decir que la reacción se está llevando a cabo tanto en sitios CUS como en sitios brim. En HDS de 4,6-DMDBT el efecto promotor es mucho menor que en las reacciones con T y DBT, lo que sugiere que la HDS de 4,6-DMDBT se está llevando a cabo principalmente en sitios brim, posteriormente la molécula se desulfura en un sitio CUS.
- Las diferencias en el I_p con respecto a cada molécula reactiva, indican que el promotor tiene un efecto fuerte sobre los sitios CUS y poco efecto sobre los sitios Brim+ CUS.
- Agregar EDTA a la preparación de catalizadores promovidos con Co o Ni hace que el índice de promoción pase de 2.8 y 3.3 a 4.6 y 5.8, respectivamente. Esto indica que la adición de EDTA en la preparación del catalizador favorece el incremento en la actividad catalítica, lo que reafirma que una mejora en la promoción de los sitios CUS se ve reflejada en la actividad de HDS de 4,6-DMDBT,

que se lleva a cabo fundamentalmente en los sitios tipo brim, y posteriormente en un sitio CUS, y sugiere que la hidrogenación no controla completamente la actividad de HDS de 4,6-DMDBT, en el caso de los catalizadores soportados en alúmina.

- La adición de EDTA en un catalizador no promovido no genera un cambio considerable en la actividad catalítica.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se describen los resultados de la caracterización de catalizadores soportados sobre alúmina oxidados y sulfurados. Primeramente se analizan los catalizadores sulfurados por microanálisis de rayos x de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS, Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) para obtener el nivel de sulfuración de los catalizadores. Finalmente se presentan las pruebas de espectroscopía electrónica UV-Visible-NIR de reflectancia difusa (DRS-UV-Visible-NIR) de catalizadores oxidados y sulfurados realizados con el propósito de obtener información estructural y electrónica de las especies presentes en los catalizadores.

4.1. MICROANÁLISIS DE RAYOS X DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS).

Se realizó un estudio de microanálisis de rayos X de microscopía electrónica de barrido de los catalizadores sulfurados ya que es posible que las variaciones en actividad catalítica estén relacionadas con el nivel de sulfuración alcanzado por los mismos. Se analizaron muestras recién sulfuradas y después de HDS.

En la microscopía electrónica de barrido (SEM) se hace incidir un haz de electrones en la muestra. Cuando se utiliza en conjunto con EDS se puede llevar a cabo un análisis elemental en secciones microscópicas del material. EDS es una técnica analítica que utiliza los rayos X que emite la muestra al ser bombardeada por un haz de electrones para identificar su composición elemental.^{31,32}

Las muestras se estudiaron en un microscopio de barrido JEOL 5900-LV equipado con un sistema de análisis EDS Oxford. Para introducir la muestra en el microscopio de barrido, el polvo se compacta manualmente en el portamuestras hasta formar una capa de aproximadamente 0.5 mm de espesor.

Para las muestras recién sulfuradas el análisis se realizó con los catalizadores en forma de polvo fino. Para sulfurar las muestras, éstas se sometieron a un flujo de H_2S (15% v/v)/ H_2 durante 4h a la T_{sulf} (400°C).

Para las muestras después de reacción se toma una porción de catalizador después de las pruebas de actividad catalítica de HDS de 4,6-DMDBT, DBT y T (320°C y 1200 psia).

El microanálisis de microscopía electrónica de barrido proporciona el azufre total presente en la muestra y no solamente el que proviene de la fase activa MoS_2 . Sin embargo, la cantidad de azufre perteneciente a otras especies como S elemental, S no estequiométrico y S en interacción con el soporte debe ser mínima debido a que estas especies pueden reaccionar con el H_2 en exceso presente tanto en la sulfuración como en la reacción, para así formar H_2S .

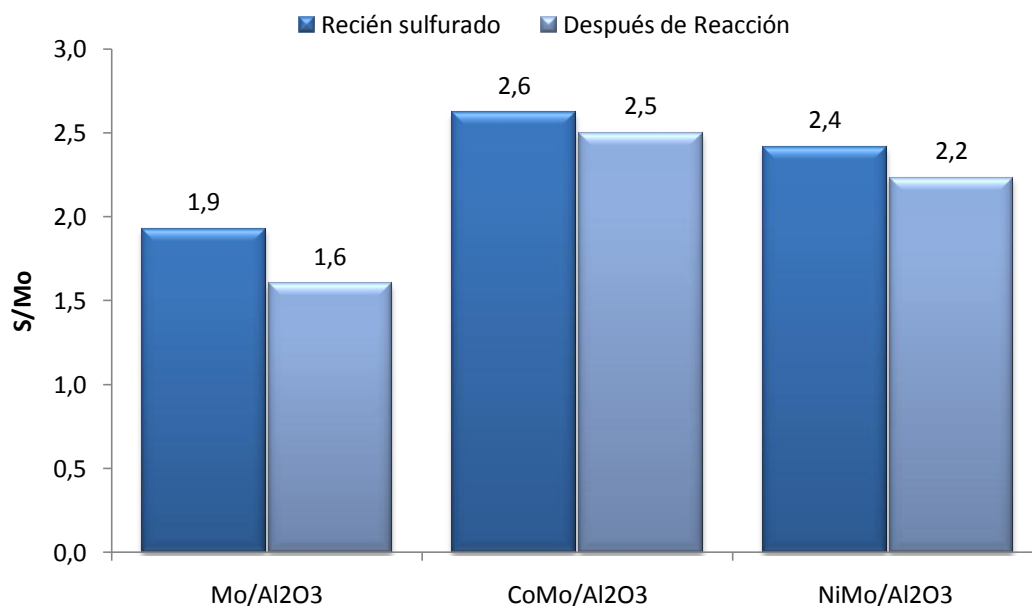
En este estudio se determinó el valor promedio de la relación S/Mo para las muestras recién sulfuradas y después de HDS, con la intención de tener una idea indirecta del nivel de sulfuración global del molibdeno en los catalizadores antes y después de reacción. Para esto se utilizó la cantidad de S total y la carga de Mo.

Para obtener el valor de la relación S/Mo de las muestras después de HDS, se tomó un promedio entre los resultados obtenidos de las tres reacciones realizadas.

Los mapeos de composición de diversas zonas de las muestras de los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$, indican que la distribución de la relación S/Mo es homogénea, ya que la desviación estándar que presentan los respectivos valores es pequeña.

4.1.1. EFECTO DE LA PROMOCIÓN EN EL NIVEL DE SULFURACIÓN DEL CATALIZADOR.

Se obtuvieron los valores de la relación promedio S/Mo de las muestras recién sulfuradas y después de reacción de los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En la Gráfica 4.1 se reportan los resultados.



Gráfica 4.1. Relación S/Mo de las muestras $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ recién sulfuradas y después de reacción.

En los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ recién sulfurados se observa que la relación S/Mo promedio es de 1.9, 2.6 y 2.4 respectivamente. El catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ recién sulfurado tiene una relación S/Mo cercana a 2, lo que quiere decir que según esta técnica de caracterización el molibdeno está bien sulfurado. Sin embargo, durante

la reacción el catalizador se desulfura hasta alcanzar un valor de $S/Mo=1.6$.

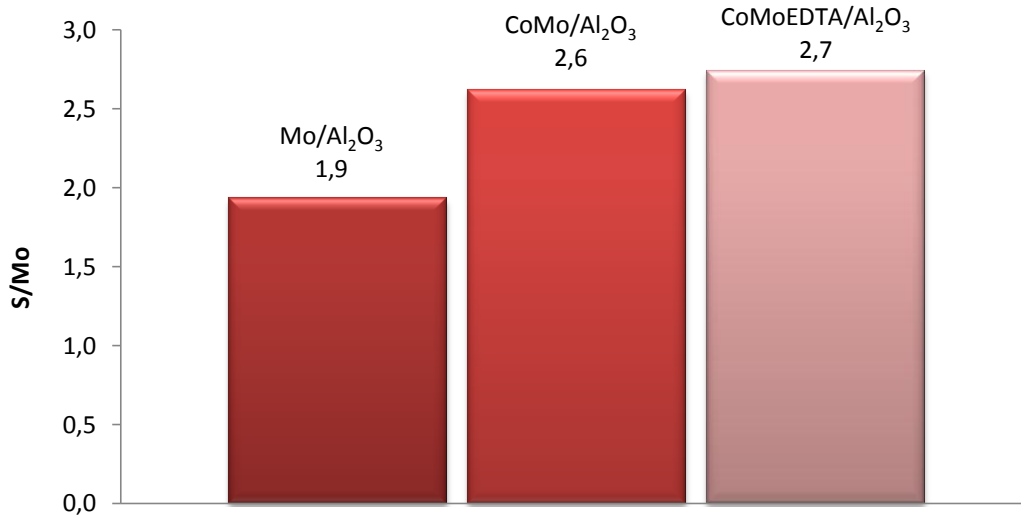
En la Gráfica 4.1 también se observa que se tiene un mayor nivel de sulfuración en los catalizadores promovidos con Co(Ni) que en el catalizador no promovido, mostrando que una de las funciones del promotor es aumentar el grado de sulfuración global en el catalizador. A la vez, se observa una mayor relación S/Mo promedio en el catalizador de Co que en el catalizador de Ni.

El incremento en el nivel de sulfuración que presentan los catalizadores promovidos con Co(Ni) con respecto al catalizador monometálico, sobre todo después de la reacción de HDS, podría explicar parcialmente el aumento en la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT, DBT y T (resultados mostrados en el capítulo anterior).

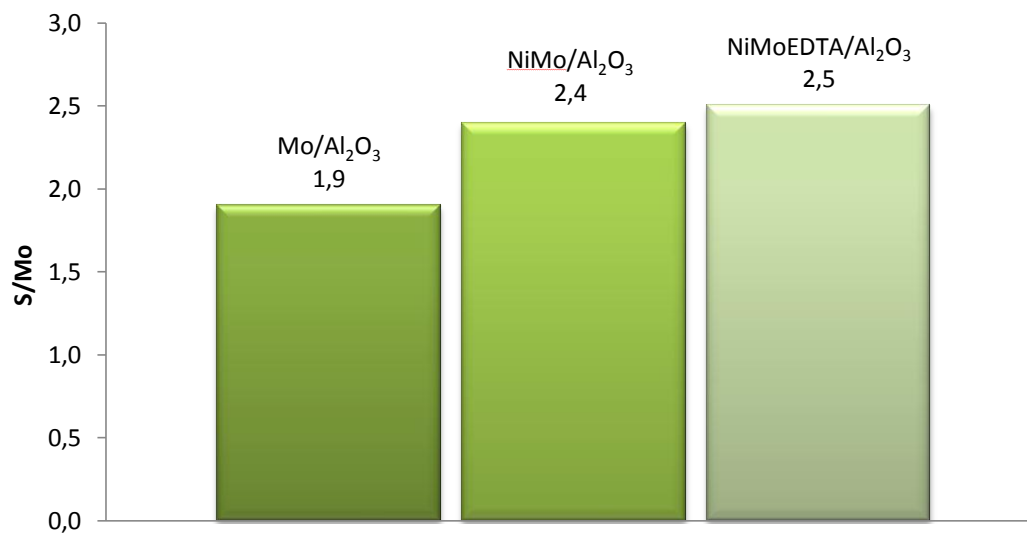
Comparando los valores S/Mo promedio antes y después de reacción, se observa que los catalizadores sufren una leve desulfuración durante la reacción de HDS.

4.1.2. EFECTO DE LA ADICIÓN DE EDTA EN EL NIVEL DE SULFURACIÓN DE CATALIZADORES PROMOVIDOS.

Se obtuvieron los valores de la relación promedio S/Mo de las muestras $CoMoEDTA/Al_2O_3$ y $NiMoEDTA/Al_2O_3$ recién sulfuradas. En las Gráficas 4.2 y 4.3 se muestran éstos resultados junto con los de los catalizadores Mo/Al_2O_3 , $CoMo/Al_2O_3$ y $NiMo/Al_2O_3$.



Gráfica 4.2. Relación S/Mo de las muestras recién sulfuradas de los catalizadores Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ y CoMoEDTA/Al₂O₃.



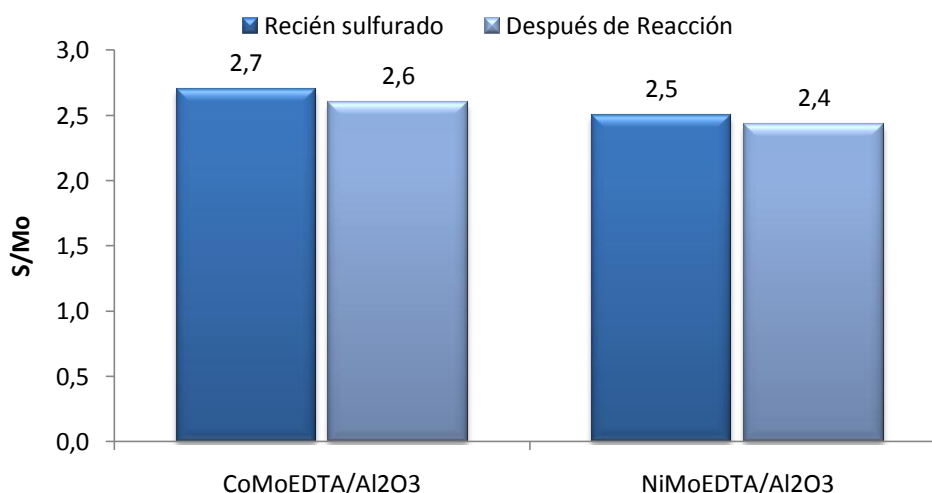
Gráfica 4.3. Relación S/Mo de las muestras recién sulfuradas de los catalizadores Mo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃ y NiMoEDTA/Al₂O₃.

Se observa que la relación S/Mo promedio para los catalizadores CoMoEDTA/Al₂O₃ y NiMoEDTA/Al₂O₃ recién sulfurados es de 2.7 y 2.5 respectivamente. Este resultado indica que utilizar EDTA en la preparación de catalizadores promovidos con Co(Ni) aumenta el nivel de sulfuración pero sólo ligeramente. De la misma forma que en los

catalizadores preparados sin EDTA, la relación S/Mo promedio en el catalizador de Co es mayor que en el catalizador de Ni.

El ligero incremento en el nivel de sulfuración que presentan los catalizadores preparados con EDTA podría favorecer que estos catalizadores sean los más activos en la HDS de 4,6-DMDBT (resultados mostrados en el capítulo anterior).

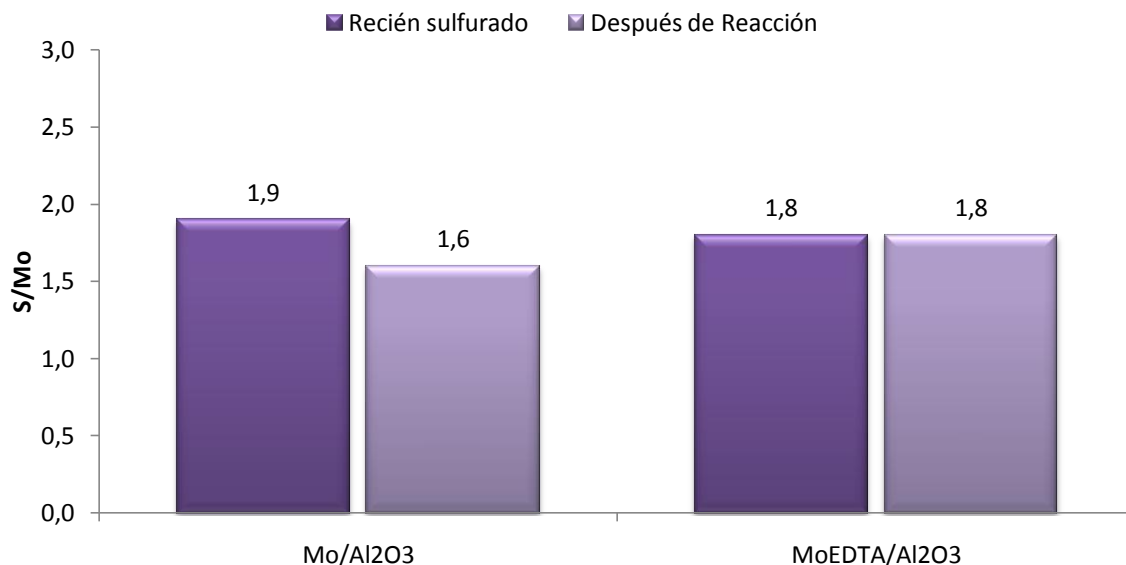
Se compararon los valores de la relación promedio S/Mo de las muestras CoMoEDTA/Al₂O₃ y NiMoEDTA/Al₂O₃ recién sulfuradas y después de reacción. En la Gráfica 4.4 se muestran los resultados y se observa que los catalizadores sufren una leve desulfuración durante la reacción de HDS.



Gráfica 4.4. Relación S/Mo de las muestras recién sulfuradas y después de HDS de las muestras CoMoEDTA/Al₂O₃ y NiMoEDTA/Al₂O₃.

4.1.3. EFECTO DE LA ADICIÓN DE EDTA EN EL NIVEL DE SULFURACIÓN DEL CATALIZADOR NO PROMOVIDO.

Se obtuvieron los valores de la relación promedio S/Mo de la muestra MoEDTA/Al₂O₃ recién sulfurada y después de HDS. En la Gráfica 4.5 se muestran los resultados junto con los del catalizador Mo/Al₂O₃.



Gráfica 4.5. Relación S/Mo de las muestras recién sulfuradas y después de HDS de los catalizadores Mo/Al₂O₃ y MoEDTA/Al₂O₃.

La relación S/Mo promedio para el catalizador, MoEDTA/Al₂O₃ recién sulfurado es de 1.8. En la Gráfica 4.5 se observa que utilizar EDTA en la preparación de un catalizador no promovido disminuye ligeramente su nivel de sulfuración global. Sin embargo, el catalizador MoEDTA/Al₂O₃ no presenta desulfuración después de HDS.

EN RESUMEN:

El microanálisis de microscopía electrónica de barrido nos muestra que:

- La distribución de la relación S/Mo es homogénea en todos los catalizadores.
- El catalizador monometálico sufre una desulfuración durante la HDS, pasando de una relación S/Mo de 1.9 a 1.6.
- Uno de los efectos que tiene el promotor Co(Ni) es aumentar el grado de sulfuración global en el catalizador.
- Adicionar EDTA a la preparación mejora un poco más el nivel de sulfuración global de los catalizadores promovidos.

- La adición de EDTA durante la preparación del catalizador no promovido ayuda a mejorar el nivel de sulfuración durante la reacción.

4.2 ESPECTROSCOPÍA DRS-UV-VISIBLE-NIR.

La caracterización de catalizadores mediante análisis UV [ultravioleta] (200 nm – 400 nm) – Visible (400 nm – 750 nm) – NIR [cercano infrarojo] (750 nm -2600 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 en el portamuestras con ventana de cuarzo y se analiza con un aditamento de reflectancia difusa en un espectrofotómetro Varian Cary 500. Se emplea politetrafluoroetileno como referencia (blanco). Se analiza el espectro en un rango de longitud de onda entre 2600-200 nm. La absorbancia obtenida en los espectros es transformada a la función de Kubelka-Munk. La función de KubelkaMunck generalmente se utiliza para el análisis de espectros de reflectancia difusa obtenidos a partir de muestras sólidas con débil absorción. Nos da una correlación entre concentración y reflectancia.

Para tener más argumentos en la discusión de la formación de MoS₂ primeramente se hizo un estudio de DRS-UV-Visible-NIR con muestras oxidadas.

4.2.1 CATALIZADORES OXIDADOS.

4.2.1.1 CATALIZADOR Mo/Al₂O₃.

Las especies que se pueden detectar mediante UV-Visible-NIR en los catalizadores oxidados son principalmente:

- Partículas con características de MoO_3 másico. Comparando el desplazamiento que se tiene en la transición de transferencia de carga, se puede analizar si hay un cambio en el tamaño de la partícula.
- Especies poliméricas en donde el Mo ocupe posiciones tetraédricas u octaédricas.
- Especies monoméricas de ambas geometrías.

Se obtuvieron de la literatura las asignaciones de las transiciones electrónicas de algunos elementos estudiados, los cuales se enlistan en la Tabla 4.1.

Región (nm)	Especie	Valencia	Geometría	Referencia
200-400 Máx. 250		Mo ⁶⁺	(T) y (O)	[33]
225-240		Mo ⁶⁺	(T) y (O)	[34] [35] [36]
250-280	[MoO ₄] ²⁻	Mo ⁶⁺	(T)	
290-330	[Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻	Mo ⁶⁺	(O)	
Triplete 400-800				[33]
Centrado 575	CoAl ₂ O ₄	Co ²⁺	(T)	
Hombro 750	Co ₃ O ₄			
Hombro 510		Co ²⁺	(O)	
1000-1800	Co ₃ O ₄		(T) y (O)	[33]
Triplete 500-700	CoAl ₂ O ₄	Co ²⁺	(T)	[36]
300-700	Co ₃ O ₄			[36]
400nm, 650-960 (máx. en 700)	Co ₃ O ₄	Co ³⁺	(O)	[36]
1000-1840	CoAl ₂ O ₄	Co ²⁺ , Co ³⁺	(T) y (O) respectivamente	[36]
260 y 325	NiAl ₂ O ₄			[37]
275, 377, 413, 715	NiO		[O]	[37]
600, 645, 715	NiAl ₂ O ₄		[T]	[37]
375	NiAl ₂ O ₄		[O]	[37]
Máx. 435	Ni		[O]	[38]
Doblete máx. 595 y 630	Ni		[T]	[38]
Hombro 730	NiO			
Banda 400-425	Ni		[O]	[38]
Max u hombros a 595, 645, 668	Ni		[T]	[38]
Max u hombros a 720, 735, 740	Ni		[O]	[38]
645-740	Ni		[T]	[38]
968, 775, 593, 374		Ni ²⁺	[O]	[39][40]

Tabla 4.1. Asignaciones de las transiciones electrónicas obtenidas de la literatura para Mo, Co y Ni.

En la Figura 4.1 se presentan los espectros UV-Visible-NIR del soporte Al_2O_3 y del catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En la parte superior de la figura se grafica la función de Kubelka-Munk; en la parte inferior se grafica el logaritmo de la función de Kubelka-Munk, ya que esta última permite distinguir las transiciones que no son claramente visibles en el espectro electrónico.

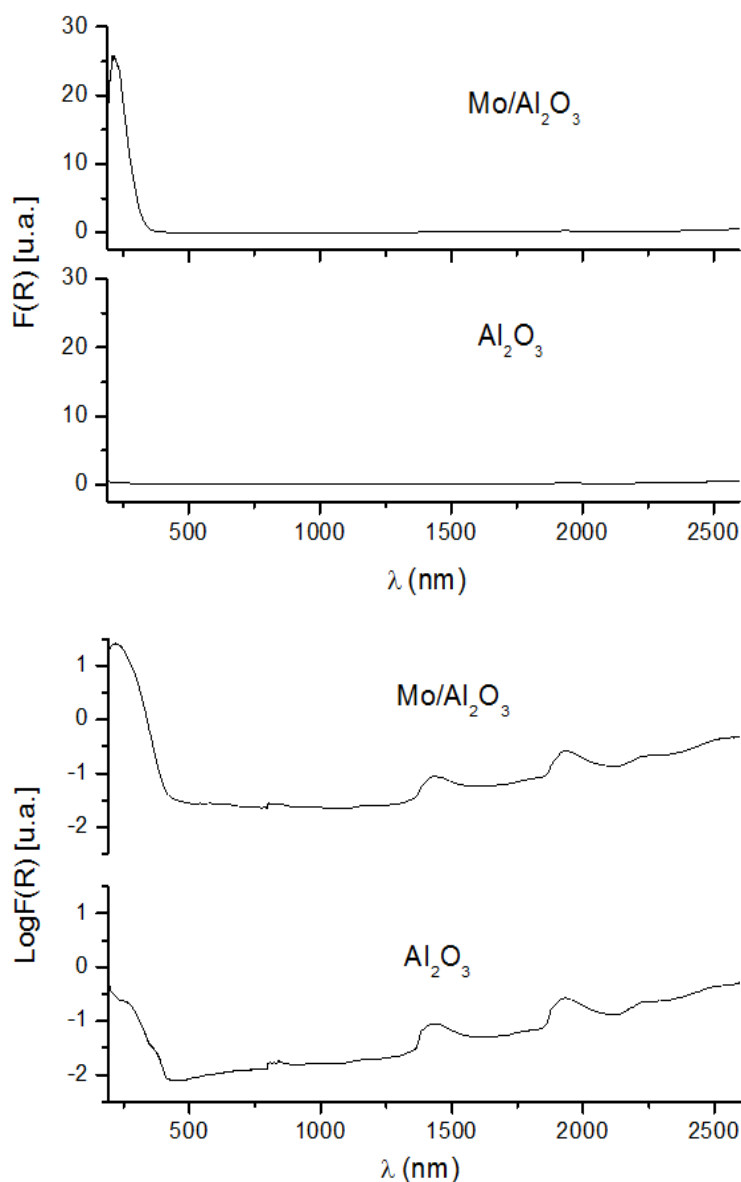


Figura 4.1. Espectros UV-Visible-NIR del soporte y catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Arriba: Función de Kubelka-Munk. Abajo: logaritmo de la función de Kubelka-Munk.

En el espectro del catalizador Mo/Al₂O₃ (Figura 4.1) se observa la banda transferencia de carga O²⁻ → Mo⁶⁺, la cual inicia alrededor de 390 nm.

En la región UV-Visible del espectro de alúmina no se observan transiciones importantes en comparación con el del catalizador Mo/Al₂O₃. Esto se debe a que la alúmina es un aislante en donde el aluminio y el oxígeno tienen capa cerrada con una diferencia energética entre la banda de valencia O2*p* y la banda de conducción Al3*s-3p* igual a 7 eV. Por ello, el espectro de la alúmina no presenta señales de transferencia de carga.

En el NIR del espectro del soporte se observan tres señales en 1429, 1933 y 2227 nm, que provienen de los OH's. Estas señales también se presentan en los catalizadores.

La ausencia de una banda ancha de 490 a 1200 nm en el espectro del catalizador Mo/Al₂O₃, indica que no hay fotocromismo que indique la presencia de óxido de Mo másico amorfo, lo que habla de una buena dispersión.⁴¹

Para cada catalizador se graficó [F(R)·hν]² vs energía para obtener la energía del borde de absorción. Esto se realiza trazando una línea recta que toque la mayor cantidad de puntos. El valor de la E_g se determina en el punto que cruza la línea recta y el eje de energías en [F(R)·hν]²=0 (Ver Apéndice C).⁴²

En la Figura 4.2 se presenta el cálculo del borde de absorción para el catalizador Mo/Al₂O₃.

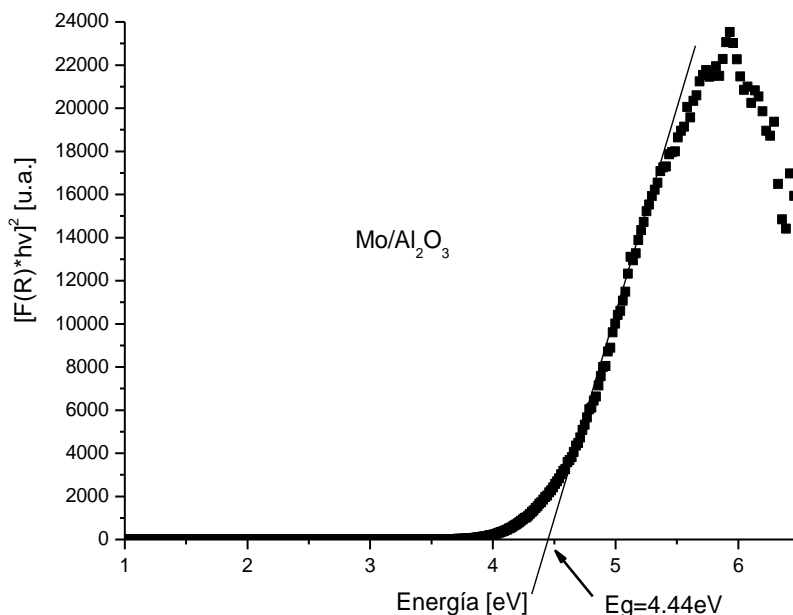


Figura 4.2. Borde de absorción del catalizador oxidado Mo/Al₂O₃.

En la Figura 4.2 se observa que la línea recta atraviesa por la mayoría de los puntos, lo que quiere decir que la banda de transferencia de carga proviene fundamentalmente de una sola transición, que correspondería a Mo en geometría octaédrica. El valor de E_g de la transición de transferencia de carga para el catalizador Mo/Al₂O₃ es de 4.44 eV. A comparación con los catalizadores de Mo depositados en sílice calcinados a diferentes temperaturas ($E_g \sim 3.75$ eV)²⁷, el valor de E_g obtenido en alúmina es muy alto. Esto puede ser debido a que el catalizador depositado en alúmina presenta partículas de molibdeno oxidado más chicas, ya que en el catalizador depositado en sílice hay partículas más grandes que dan lugar a *madejas* de sulfuro de Mo en el catalizador sulfurado. Asimismo podría ser que se tiene una mayor interacción con el soporte de alúmina que con el soporte de sílice ya que la interacción de la fase activa con el soporte modifica considerablemente el valor de E_g .⁴³

EN RESUMEN:

Esta técnica nos permitió ver que en el catalizador Mo/Al₂O₃:

- Las bandas provenientes de los OH's presentes en el soporte se mantienen en los catalizadores calcinados.
- En la gráfica de borde de absorción, la línea recta atraviesa por la mayoría de los puntos, lo que indica que la banda de transferencia de carga proviene fundamentalmente de una sola transición, es decir, el molibdeno depositado en los catalizadores calcinados tiene principalmente una sola coordinación, que correspondería a una geometría octaédrica.
- No se observa la presencia de óxido de Mo másico amorfo, lo que habla de una buena dispersión.
- El valor de Eg de la banda de transferencia de carga indica la presencia de pequeñas partículas soportadas y/o que hay una fuerte interacción entre las partículas y el soporte.

4.2.1.2. CATALIZADORES PROMOVIDOS CON COBALTO (CON Y SIN EDTA).

En la Figura 4.3 se presentan los espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ y CoMoEDTA/Al₂O₃. En la parte superior de la figura se grafica la función de Kubelka-Munk; en la parte inferior se grafica el logaritmo de la función de Kubelka-Munk.

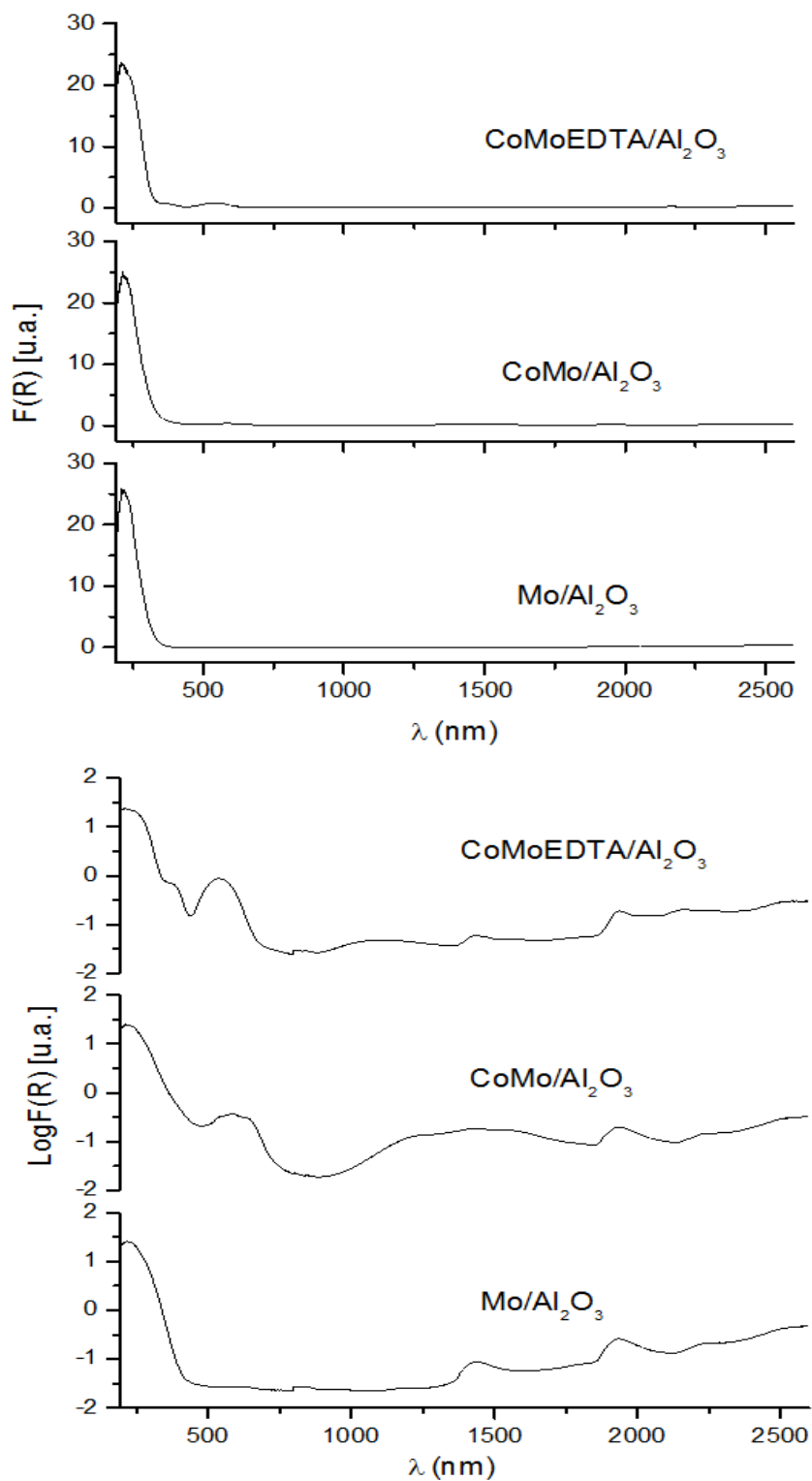


Figura 4.3. Espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ y CoMoEDTA/Al₂O₃. Arriba: Función de Kubelka-Munk. Abajo: logaritmo de la función de Kubelka-Munk.

En el espectro del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.3) se observa que la banda de transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ inicia alrededor de 390 nm.

Debido a que la banda de transferencia de carga por ser una contribución permitida es muy intensa, en la gráfica de $F(R)$ (Figura 4.3) no es posible observar con claridad las contribuciones menos intensas atribuidas a otras especies, para esto se utilizó la gráfica de $\log F(R)$.

En la región de 500-730 nm del espectro del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observa una banda triplete con máximos en 540, 580 y 635 nm, característica de Co^{2+} tetraédrico. La presencia de esta banda permite establecer que se ha formado CoAl_2O_4 en el catalizador. Antes de la banda de transferencia de carga, alrededor de los 478 nm, se presenta un levantamiento de la línea base, que puede ser asignado a la presencia de Co^{2+} octaédrico. Esta especie no es claramente detectada ya que la banda asociada presenta una menor intensidad en comparación con la banda de Co^{2+} tetraédrico, la cual podría estar enmascarando las contribuciones octaédricas. En el NIR del espectro del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, entre 905-1838 nm, se observan bandas con máximos en 1220, 1426 y 1568 nm. La señal en 1426 nm es atribuida a los OH's del soporte. Las contribuciones en 1220 y 1568 nm provienen de Co^{2+} en forma tetraédrica y octaédrica. En el espectro no se observan señales provenientes de Co^{3+} octaédrico (~ 730 nm), por lo que puede decirse que no se formó óxido de cobalto en el catalizador.^{33,36}

En la Figura 4.4 se presenta el cálculo del borde de absorción para el catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se observa que el valor de E_g de la transición de transferencia de carga para el catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es de 4.38 eV.

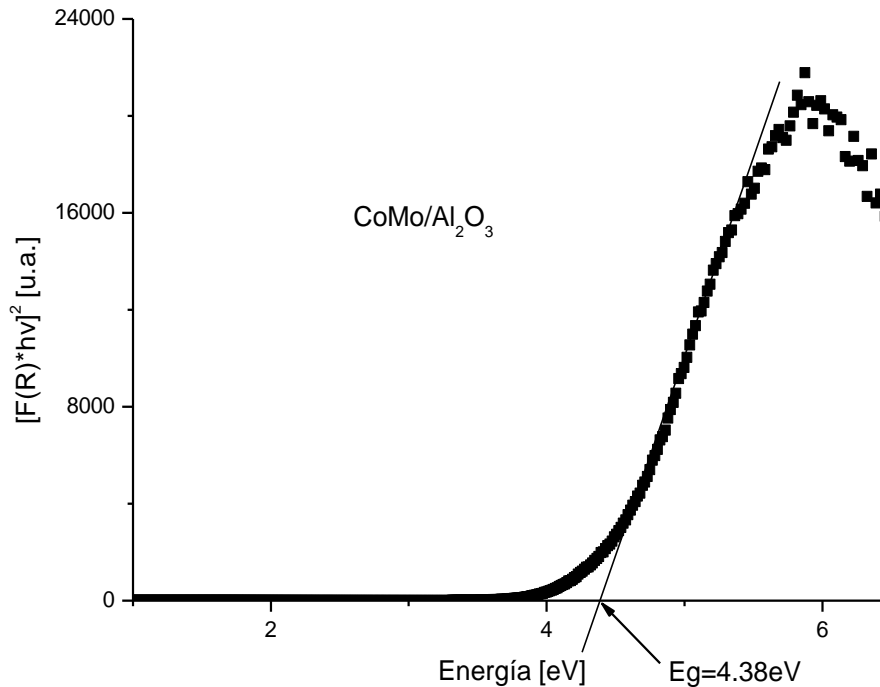


Figura 4.4. Borde de absorción del catalizador oxidado CoMo/Al₂O₃.

Si comparamos el valor anterior con el valor obtenido para Mo/Al₂O₃ (E_g=4.4), se encuentra que la E_g del catalizador promovido con Co es ligeramente menor. Ya que no hay una diferencia muy grande en los espectros electrónicos de Mo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃ en la zona de la banda de transferencia de carga del Mo, los valores de E_g son parecidos. En este caso, la espectroscopia electrónica no aporta mucha información de los cambios que ocasiona la adición de Co al Mo en estado oxidado.

En el espectro de catalizador CoMoEDTA/Al₂O₃ (**catalizador no calcinado**) se observa una banda intensa con máximo en 536 nm, que nos confirma la formación de Co²⁺ octaédrico en coordinación con EDTA. La presencia de esta interacción es favorable ya que es la fase que, durante la etapa de activación, evita la sulfuración a bajas temperaturas del Co.⁴⁴

De acuerdo con los resultados de actividad catalítica presentados en el capítulo anterior, la formación de este complejo durante la preparación

del catalizador aumenta la actividad catalítica del catalizador promovido con Co en la HDS de 4,6-DMDBT.

EN RESUMEN:

La caracterización con espectroscopía electrónica de los catalizadores promovidos con cobalto:

- En el catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, nos señala la formación de Co^{2+} octaédrico, especie promotora. Por otro lado, hay indicios de mala dispersión de Co sobre el soporte, a través de la formación de una especie considerada inactiva, CoAl_2O_4 , en donde se tiene Co^{2+} tetraédrico. Por otra parte, no se observan señales provenientes de Co^{3+} octaédrico, por lo que puede decirse que no se formó óxido de cobalto en el catalizador.
- El borde de absorción del catalizador oxidado $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no muestra una diferencia significativa con respecto al catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, por lo tanto esta técnica no aporta mucha información de los cambios que ocasiona la adición de Co al Mo en estado oxidado.
- Finalmente, se pudo observar en el catalizador $\text{CoMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$, señales provenientes de Co^{2+} octaédrico en coordinación con EDTA. La presencia de esta interacción es favorable ya que es la fase que, durante la etapa de activación, evita la sulfuración a bajas temperaturas del Co.

4.2.1.3. CATALIZADORES PROMOVIDOS CON NÍQUEL (CON Y SIN EDTA).

En la Figura 4.5 se presentan los espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A la izquierda de la figura se gráfica la función de Kubelka-Munk; al lado derecho se grafica el logaritmo de la función de Kubelka-Munk.

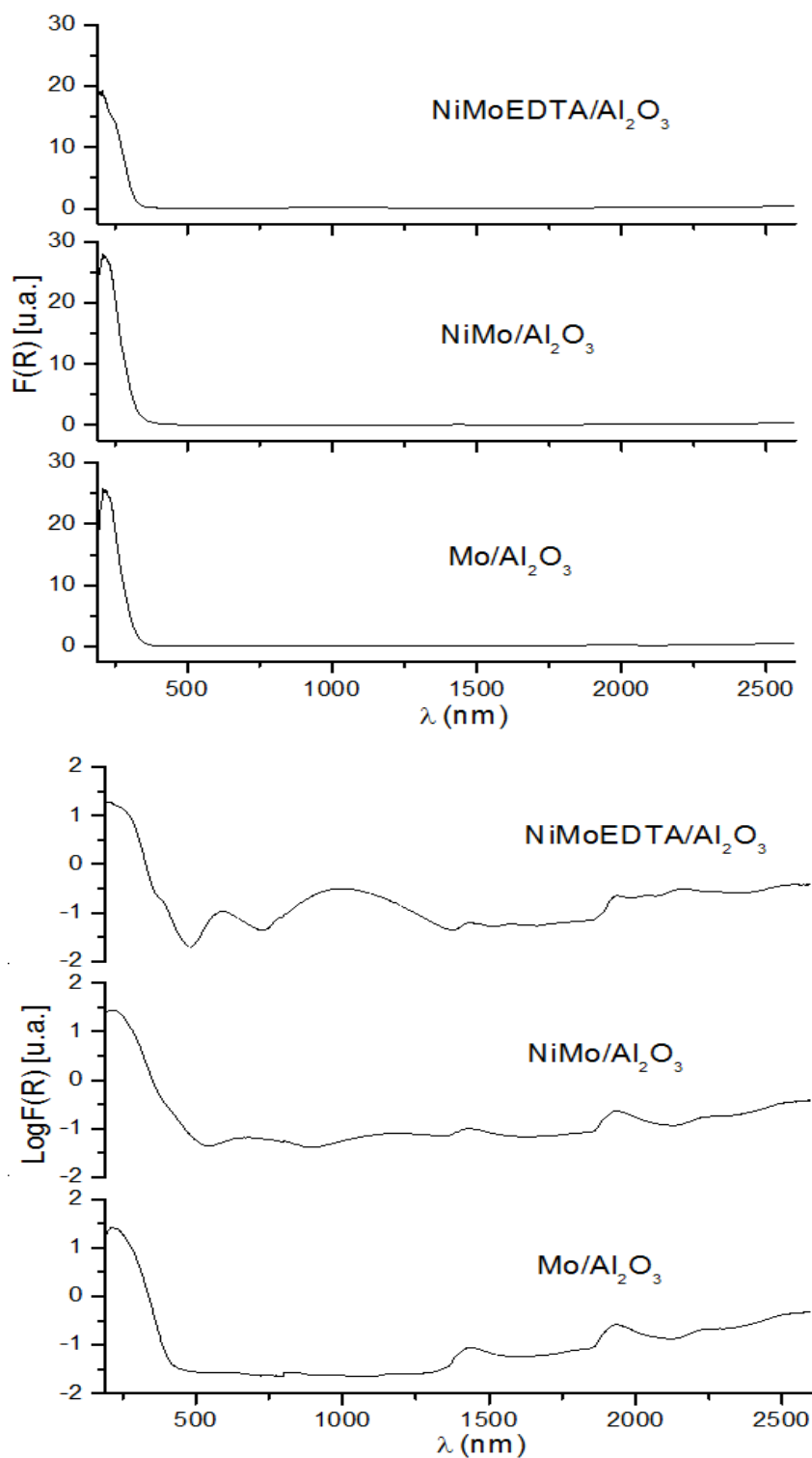


Figura 4.5. Espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores Mo/ Al_2O_3 , NiMo/ Al_2O_3 y NiMoEDTA/ Al_2O_3 . Arriba: Función de Kubelka-Munk. Abajo: logaritmo de la función de Kubelka-Munk.

Para el catalizador NiMo/Al₂O₃ (Figura 4.5) se observa que en la región entre 545-893 nm se localiza una señal sin picos claramente definidos, en donde hay puntos de inflexión observables al aumentar la escala en 589, 638 y 751 nm. Las contribuciones en 589 y 638 nm indican la presencia de Ni tetraédrico y la contribución en 751 nm es atribuida a la presencia de Ni octaédrico. La señal completa se encuentra desplazada hacia altas energías, por lo que su posición en la región de más altas energías indica la preponderancia de Ni en geometría tetraédrica en el catalizador, que puede atribuirse a la formación de aluminato de níquel.

El cambio de inflexión presente en 376 nm corresponde a la formación de NiO, pero éste se encuentra en menor proporción, ya que la señal de Ni tetraédrico presenta una mejor resolución. Inmediatamente después de esta señal se observa la banda de transferencia de carga O²⁻ → Mo⁶⁺.

En el NIR del espectro del catalizador NiMo/Al₂O₃, entre 899-1717 nm, se encuentra la señal correspondiente a Ni en geometría tetraédrica y octaédrica.^{37, 38}

En la Figura 4.6 se presenta el cálculo del borde de absorción para el catalizador NiMo/Al₂O₃. Se observa que el valor de E_g de la transición de transferencia de carga para el catalizador NiMo/Al₂O₃ es de 4.37 eV.

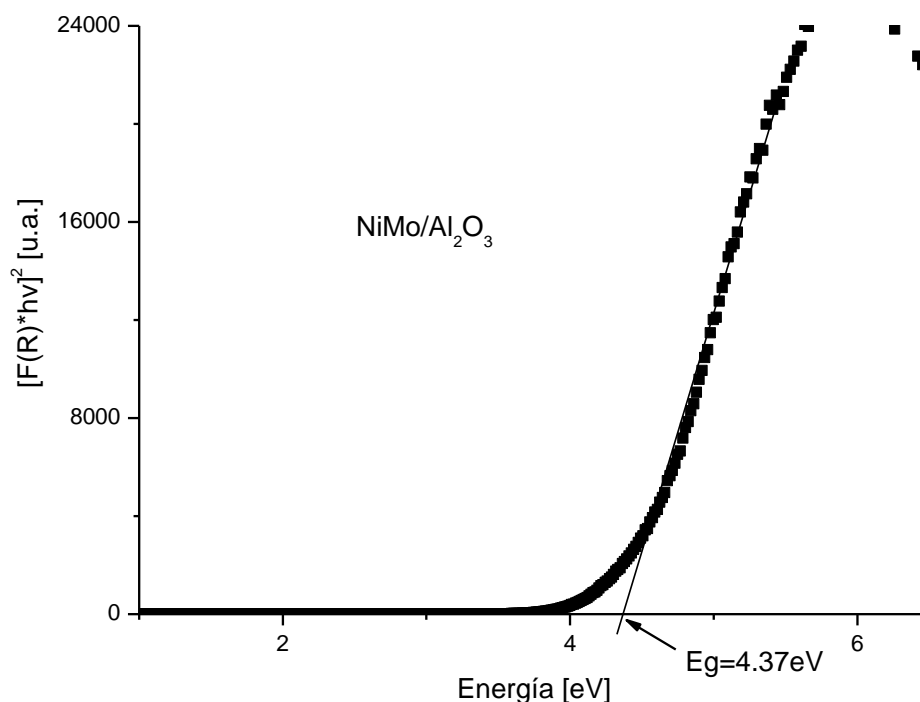


Figura 4.6. Borde de absorción del catalizador oxidado NiMo/Al₂O₃.

Si comparamos el valor anterior con el valor obtenido para Mo/Al₂O₃ (Eg=4.4), se encuentra que la Eg del catalizador promovido con Ni es ligeramente menor. Ya que no hay una diferencia muy grande en los espectros electrónicos de Mo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ en la zona de la banda de transferencia de carga del Mo los valores de Eg son parecidos. En este caso, la espectroscopia electrónica no aporta mucha información de los cambios que ocasiona la adición de Ni al Mo en estado oxidado.

En el catalizador NiMoEDTA/Al₂O₃ (**catalizador no calcinado**) se observa la formación de dos bandas provenientes de la región entre 481-1373 nm con máximos en 590 y 993 nm que nos confirman la formación de Ni²⁺ octaédrico en coordinación con EDTA. La presencia de esta interacción es favorable ya que es la fase que, durante la etapa de activación, evita la sulfuración a bajas temperaturas del Ni.^{39,40} Asimismo el hombro presente en 372 nm corresponde a especies de Ni²⁺ en geometría octaédrica en coordinación con EDTA. Inmediatamente después de esta señal se observa una banda de transferencia de carga,

la cual podría provenir de las transiciones del nitrato y de la formación incipiente de enlaces Mo-O.⁴⁴

De acuerdo con los resultados de actividad catalítica presentados en el capítulo anterior, la formación de este complejo en el catalizador en la etapa de preparación aumenta la actividad catalítica del catalizador promovido con Ni en la HDS de 4,6-DMDBT.

EN RESUMEN:

Los resultados obtenidos de la caracterización electrónica de catalizadores promovidos con Níquel son análogos a los encontrados en cobalto:

- Para el catalizador NiMo/Al₂O₃ se encontraron señales provenientes de Ni octaédrico, especie promotora. No obstante hay indicios de mala dispersión de Ni sobre el soporte, a través de la formación de especies consideradas inactivas: aluminato de níquel y NiO.
- El borde de absorción del catalizador oxidado NiMo/Al₂O₃ no muestra una diferencia significativa con respecto al catalizador Mo/Al₂O₃, por lo tanto esta técnica no aporta mucha información de los cambios que ocasiona la adición de Ni al Mo en estado oxidado.
- Para el catalizador NiMoEDTA/Al₂O₃, hay señales provenientes de Ni²⁺ octaédrico en coordinación con EDTA. La presencia de esta interacción es favorable ya que es la fase que, durante la etapa de activación, evita la sulfuración a bajas temperaturas del Ni.

4.2.2 CATALIZADORES SULFURADOS.

En la Figura 4.7 se presenta la función de Kubelka-Munk para los espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores sulfurados $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$, así como del soporte Al_2O_3 sulfurado.

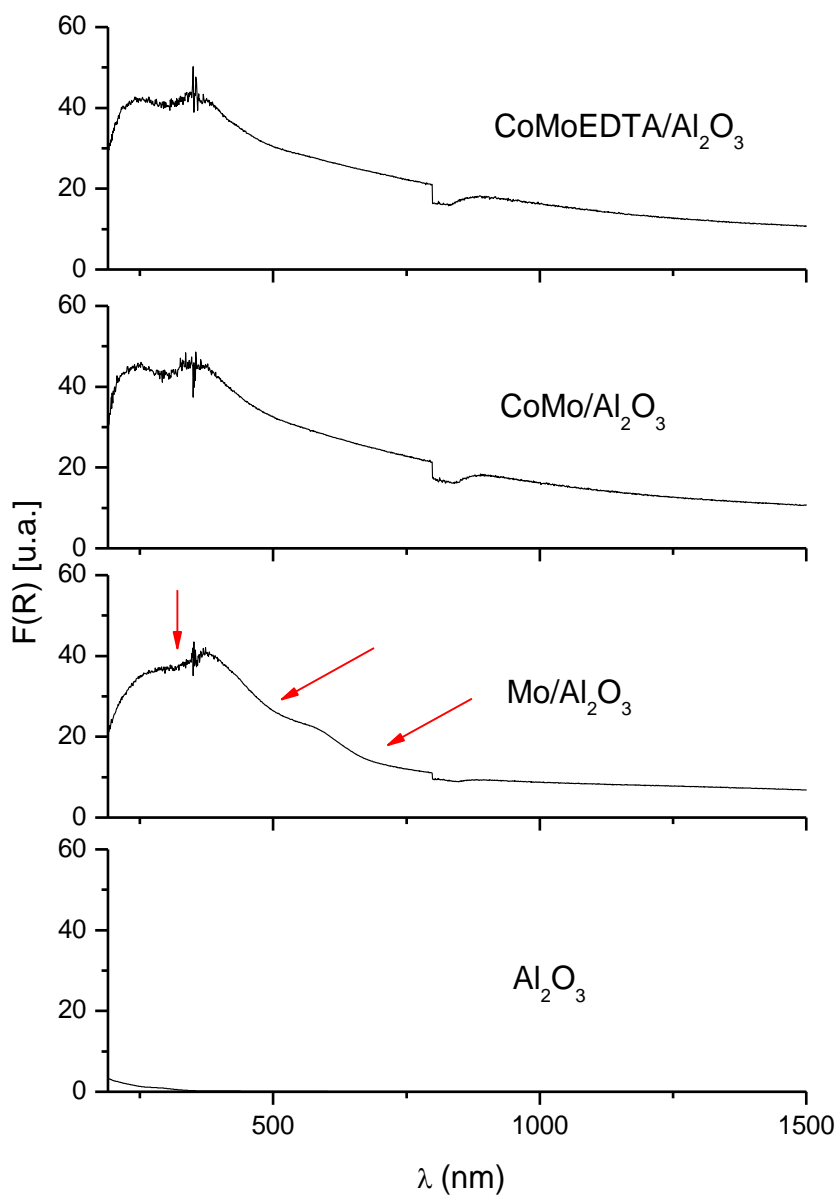


Figura 4.7. Espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores sulfurados $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Al_2O_3 sulfurada.

El MoS_2 es un semiconductor y presenta una serie de transiciones directas alrededor de 700, 500 y 350 nm. En el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

sulfurado, los umbrales de energía correspondientes a estas transiciones se observan alrededor de 714, 513 y 318 nm. Estos umbrales están señalados en la Figura 4.7.

En los espectros de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.7) se observa que las transiciones directas del MoS_2 prácticamente han desaparecido, lo que nos dice que el promotor de cobalto está modificando las propiedades electrónicas del MoS_2 ; agregar EDTA a la preparación del catalizador promovido con Co no muestra un cambio significativo.

Las absorciones $[F(R)]$ registradas en el NIR de los espectros de los catalizadores sulfurados están relacionadas con defectos estructurales del MoS_2 . La medición de la absorción en el NIR nos da una idea de la cantidad de defectos que presenta el MoS_2 en cada catalizador sulfurado.

Se obtuvieron los valores de $F(R)$ a 1000 nm de los espectros de los catalizadores sulfurados $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$, los valores obtenidos se reportan en la Tabla 4.2.

Catalizador	F(R)
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	8.8
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	16.2
$\text{CoMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$	16.1

Tabla 4.2. $F(R)$ a 1000 nm de los catalizadores sulfurados $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Se observa en la Tabla 4.2 que el valor de $F(R)$ en 1000 nm del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor que el del catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ esto nos indica que el promotor de Co aumenta los defectos estructurales del MoS_2 , es decir, está favoreciendo a la formación de cristales de MoS_2

más pequeños, y/o la formación de vacantes de S. Adicionar EDTA a la preparación del catalizador promovido con Co no presenta un efecto significativo respecto ya que los valores de $F(R)$ de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ son prácticamente iguales.⁴⁵

En la Figura 4.8 se presenta la función de Kubelka-Munk para los espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores sulfurados $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

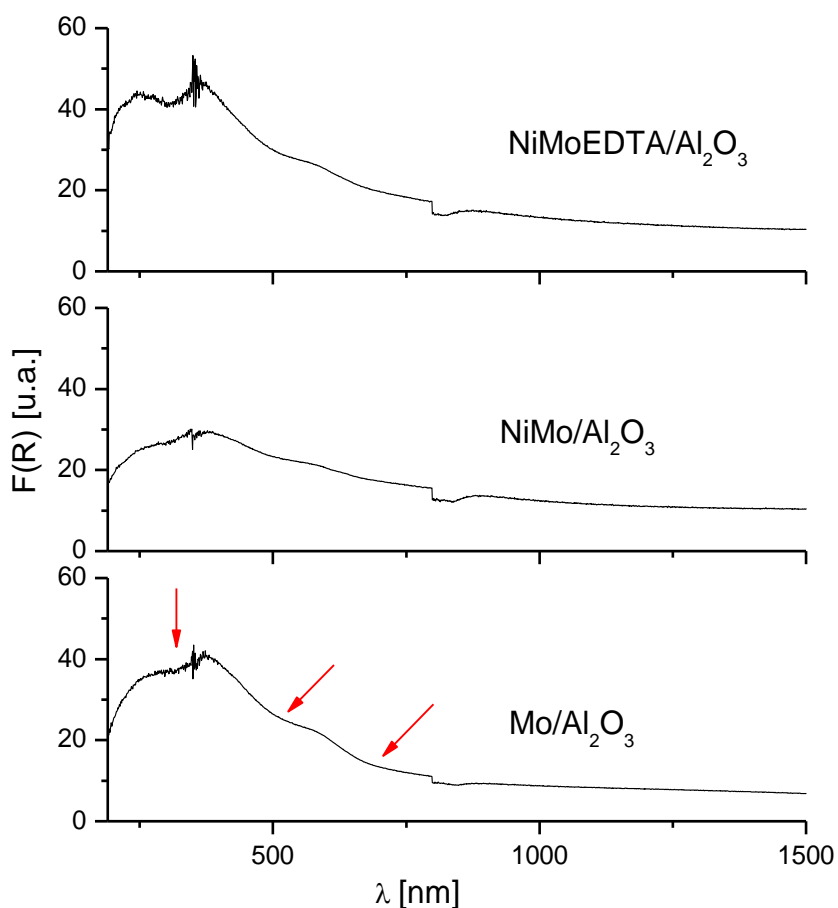


Figura 4.8. Espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En los espectros de los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.8) se observa que el promotor de níquel no modifica significativamente las propiedades electrónicas del Mo_2S ya que las

transiciones directas del sulfuro de molibdeno aún logran apreciarse pero con menor intensidad.

Los valores obtenidos de F(R) a 1000 nm de los espectros de los catalizadores sulfurados Mo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃ y NiMoEDTA/Al₂O₃, los valores obtenidos se reportan en la Tabla 5.3.

Catalizador	F(R)
Mo/Al ₂ O ₃	8.8
NiMo/Al ₂ O ₃	12.4
NiMoEDTA/Al ₂ O ₃	13.3

Tabla 4.3. F(R) a 1000 nm de los catalizadores sulfurados Mo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃ y NiMoEDTA/Al₂O₃.

En la tabla 4.3 se tiene que el valor de F(R) en 1000 nm del catalizador NiMo/Al₂O₃ es mayor que el del catalizador Mo/Al₂O₃ esto nos indica que el promotor de Ni aumenta los defectos estructurales del MoS₂, es decir, está favoreciendo a la formación de cristales de MoS₂ más pequeños y/o la formación de más vacantes de S. Debido a que el valor de F(R) del catalizador NiMoEDTA/Al₂O₃ es ligeramente mayor que el del catalizador NiMo/Al₂O₃, adicionar EDTA a la preparación del catalizador promovido con Ni no presenta un efecto significativo al respecto.⁴⁵

La adición del promotor Co(Ni) a la preparación del catalizador está modificando las propiedades electrónicas del MoS₂ y a la vez está aumentando los defectos estructurales del cristal (formación de una mayor cantidad de sitios CUS y/o la formación de cristales más pequeños). Esto podría explicar parcialmente el incremento en la actividad catalítica que se tiene en las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT, DBT y T al utilizar un catalizador promovido con respecto al catalizador monometálico.

En la Figura 4.9 se presenta la función de Kubelka-Munk para los espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores sulfurados $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

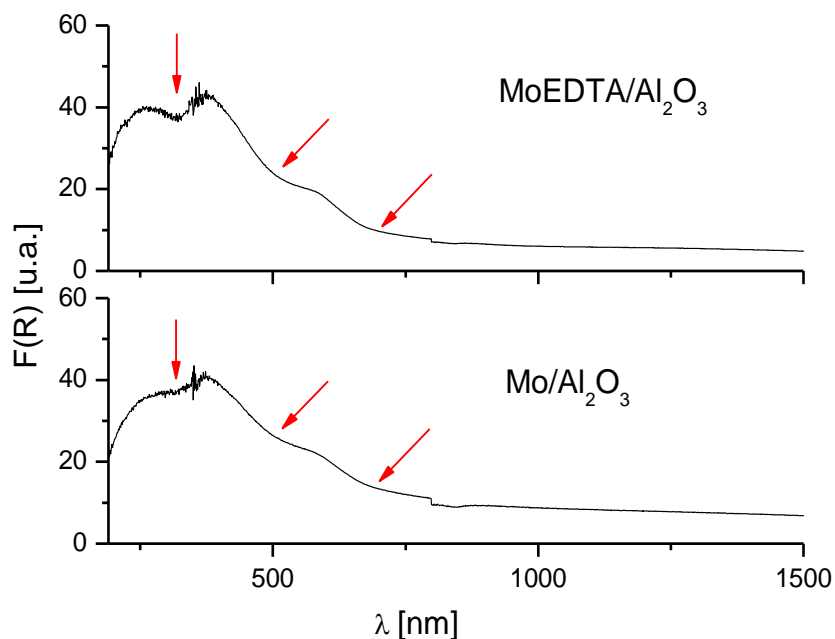


Figura 4.9. Espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores sulfurados $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoEDTA2.8}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

El espectro del catalizador $\text{MoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurado (Figura 4.9) presenta umbrales de energía en 716, 511 y 318 nm, correspondientes a transiciones directas de MoS_2 , se puede decir que la presencia definida de estas transiciones nos indica que utilizar EDTA en la preparación de un catalizador no promovido no modifica las propiedades electrónicas del MoS_2 .

Se obtuvieron los valores de $F(R)$ a 1000 nm de los espectros de los catalizadores sulfurados $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoEDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$, los valores obtenidos se reportan en la Tabla 4.4.

Catalizador	F(R)
Mo/Al ₂ O ₃	8.8
MoEDTA/Al ₂ O ₃	6.0

Tabla 4.4. F(R) a 1000 nm de los catalizadores sulfurados Mo/Al₂O₃ y MoEDTA/Al₂O₃.

De la Tabla 4.4 se tiene que el valor de F(R) del catalizador MoEDTA/Al₂O₃ es menor que el del catalizador Mo/Al₂O₃. La adición de EDTA a la preparación disminuye los defectos estructurales del MoS₂, es decir, se están formando cristales de MoS₂ más grandes y/o menos vacantes de azufre.⁴⁵ De los resultados de actividad catalítica se tiene que los catalizadores Mo/Al₂O₃ y MoEDTA/Al₂O₃ presentan actividades catalíticas similares, 0.08 y 0.06 cm³/átMo•s respectivamente. El catalizador MoEDTA/Al₂O₃ presenta una actividad catalítica prácticamente igual que la del catalizador Mo/Al₂O₃ y a la vez menos sitios activos, con esto se puede decir que utilizar EDTA en la preparación aumenta la actividad intrínseca del Mo.

EN RESUMEN:

La caracterización con espectroscopía electrónica de catalizadores sulfurados nos muestra que:

- La presencia de umbrales directos nos permitió ver cualitativamente la formación de MoS₂ en el catalizador Mo/Al₂O₃.
- Las propiedades electrónicas del MoS₂ se modifican por la presencia del promotor de Co(Ni). Ya que en los espectros de los catalizadores promovidos, preparados con y sin agente quelante, las transiciones directas correspondientes al MoS₂ prácticamente han desaparecido.
- Adicionar los promotores de Co(Ni) aumenta los defectos estructurales del MoS₂, es decir, está favoreciendo a la

formación de cristales de MoS_2 más pequeños, y/o la formación de vacantes de S.

- Adicionar EDTA a la preparación de catalizadores promovidos con Co(Ni) no presenta un efecto significativo en el aumento de los defectos estructurales del MoS_2 .
- El espectro del catalizador $\text{MoEDTA/Al}_2\text{O}_3$ sulfurado presenta umbrales de energía correspondientes a transiciones directas de MoS_2 , la presencia definida de estas transiciones nos indica que utilizar EDTA en la preparación de un catalizador no promovido no modifica las propiedades electrónicas del MoS_2 .
- La adición de EDTA a la preparación disminuye los defectos estructurales del MoS_2 , es decir, se tiene una menor cantidad de vacantes de azufre o cristales de MoS_2 más grandes.
- Adicionar EDTA a la preparación del catalizador monometálico disminuye la cantidad de sitios activos y no produce un cambio considerable en la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT, esto podría sugerir que se está aumentando la actividad intrínseca del Mo.

CONCLUSIONES GENERALES

Al promover el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con cobalto o níquel se observa un aumento en la actividad catalítica en las tres reacciones de HDS estudiadas (4,6-DMDBT, DBT y tiofeno).

Las diferencias observadas en el efecto promotor en los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, dependiendo de la molécula reactiva utilizada para HDS, 4,6-DMDBT, DBT o T, hacen evidente que cada una de ellas está utilizando preferentemente un "sitio activo" diferente para hidrodesulfurarse. Con lo que se tiene que el sitio activo en la HDS es más complejo, compuesto de un sitio brim y un sitio CUS.

Los sitios activos utilizados para la HDS de T son principalmente vacantes de azufre (CUS) debido al notable aumento en la actividad catalítica por la adición del promotor. La reacción de HDS de DBT se está llevando a cabo tanto en sitios CUS como en sitios brim, ya que en ésta se observa un efecto promotor ligeramente menor que en T. La molécula de 4,6-DMDBT está reaccionando preferentemente en sitios brim, y posteriormente en un sitio CUS, pues el efecto promotor observado es mucho menor que en las reacciones con T y DBT.

Las diferencias en el índice de promoción con respecto a cada molécula reactiva, indican que el promotor tiene un efecto fuerte sobre los sitios CUS y poco efecto sobre los sitios brim.

El aumento en la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT, DBT y T en los catalizadores promovidos puede deberse parcialmente a un mayor nivel de sulfuración del catalizador en la reacción, según indican los resultados de microanálisis de SEM.

Por otro lado, la espectroscopía electrónica de los catalizadores en estado sulfurado sugiere que la adición de los promotores Co(Ni) al catalizador MoS_2 aumenta el número de defectos estructurales, que puede ser indicativo de la formación de cristales de MoS_2 más pequeños y/o la formación un mayor número de vacantes de S.

A pesar de haber aumentado la actividad con la adición de los promotores, la espectroscopía electrónica revela que en la preparación de estos catalizadores soportados en alúmina no se ha evitado la formación de especies inactivas, ya que se tiene la presencia de aluminato de cobalto, aluminato de níquel y óxido de níquel.

La adición de EDTA a los catalizadores promovidos aumenta ligeramente la cantidad de azufre global en los catalizadores recién sulfurados, según revela el microanálisis de SEM. La microscopía electrónica indica la presencia de Co^{2+} y Ni^{2+} octaédricos en coordinación con EDTA, especies que favorecen la formación de la fase activa Co(Ni)-Mo-S durante la sulfuración y evita la formación de especies inactivas. Estas características podrían explicar la mejora en actividad en la HDS de 4,6-DMDBT observada.

La adición de EDTA al catalizador monometálico no genera un cambio considerable en la actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT. La espectroscopía electrónica sugiere que la adición de EDTA disminuye los defectos estructurales del MoS_2 , que puede ser indicativo de una menor cantidad de vacantes de S y/o el aumento del tamaño de los cristales de MoS_2 . Estas dos características pueden indicar que al utilizar EDTA en la preparación se está aumentando la actividad intrínseca del Mo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. T. G. Kaufmann, *Catalysis Today*, 62 (2000) 77-90.
2. S. Matar, "Catalysis in Petrochemical Processes.", Kluwer Academic Publishers, 1989.
3. I. Horváth, "Eyclopedia of Catalysis Vol. 3" Ed Wiley-Interscience, 2003.
4. SEMARNAT, "Estudio de evaluación socioeconómica del proyecto integral de calidad de combustibles." 2006.
5. Rogelio Cuevas. Conferencia de la serie "Ciencia desde el Aula". Obtención de combustibles limpios. Junio 2006.
6. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. (2006). Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Diario Oficial, lunes 30 de enero de 2006.
7. Lidia Pantoja, "Hidrodesulfuración selectiva de la gasolina: Desarrollo de un modelo de evaluación catalítica con gasolina sintética" Tesis Profesional, Ciudad Universitaria, UNAM, México D.F. 2010.
8. Pablo Torres, "Desarrollo de Catalizadores multifuncionales Ni(Co)Mo/Al₂O₃-B(x) y evaluación de su desempeño en reactores de doble lecho." Tesis Doctoral, Ciudad Universitaria, UNAM, México D.F. 2008.
9. R. Anderson, "Catalysis Science and Technology", Vol. 11, Editorial Springer, 1996.
10. S. Droguett, "Elementos de la Catálisis Heterogénea", Fac. de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago de Chile.
11. J. Blanco, "Catálisis fundamentos y aplicaciones", Trillas, 1966.
12. B. Gates, "Catalytic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., 1992.

13. C. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in practice", Mc Graw Hill-Book Company, 1980.
14. A. B. Stiles, "Catalyst Supports and Supported catalysts theoretical and applied concepts", Butterworth Publishers, 1987.
15. J. Catal., 37 (1995) 353.
16. G. Berhaut, Appl. Catal. A, 345 (2008) 80-88.
17. D.D Whitehurst, Adv. Catal. 42 (1998) 345.
18. V. Lauritsen, J. Catal. 249 (2007) 220-233.
19. H. Topsoe, Catal. Rev.-Sci. Eng. 22 (1981) 401.
20. J. Dillen, J. Catal. 216 (2003) 257.
21. G. Kishan, J. Cat. 196 (2000) 180.
22. Wikipedia, "Ácido Etilendiaminotetraacético". 7 de enero de 2011.
23. M. Rana, J. Catal. 246 (2007) 100-108.
24. M. Daage, J. Catal. 149 (1994) 414-427.
25. H. Topsoe, App. Catal. 322 (2007) 3-8.
26. V. Lauritsen, J. Catal. 197 (2001) 1-5.
27. David Romualdo, "Modificación del método de preparación de catalizadores Co(Ni)Mo(EDTA)/SiO₂ para HDS." Tesis Profesional, Ciudad Universitaria, UNAM, México D.F. 2010.
28. H. Topsoe, Catalysis Science and Technology Vol. 11, Ed Springer. Año 1996.
29. M. Egorova, J. Catal 225 (2004) 417-427.
30. F. Bataille, J. Catal. 191 (2000) 409-422.
31. Herguth William R., Herguth Laboratories, Inc., "Applications of Scanning electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS) To Practical Tribology Problems".
32. South Campus Instrumentation Center, "SEM/EDS: Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis."
33. J. Ramírez, P. Castillo, Appl. Catal., 132 (1995) 317-334.

34. H. Praliaud, *Journal of the Less-Common Metals* 54 (1977) 387-399.
35. J. Ramírez, *Appl. Catal.*, 71 (1991) 351-361.
36. P. Gajardo, *J. Catal.* 63 (1980) 201-216.
37. B. Scheffer, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 4752-4759.
38. A. Benitez, "Estructura de los catalizadores de NiWAl₂O₃Fx y su actividad en reacciones de HDS, HDN e hidrocrackeo." Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Fac de Ciencias Químicas, Dpto de Química Inorgánica, 1992.
39. D. J. Radanovic, *Inorg. Chim. Acta* 278 (1998) 66-75.
40. D. D. Radanovic, *Polyhedron* 26 (2007) 4799-4808.
41. H. Tao, *Journal of Photobiochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4 (2003) 125-143.
42. R. S. Weber, *J. Catal.*, 151, (1995) 470-474.
43. M. Fournier, *J. Catal.* 119 (1989) 400.
44. Van der Water Leon G. A., *J. Catal.* 242 (2006) 287-298
45. P. Castillo, *J. Catal.*, 268 (2009) 39-48

APENDICE A: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

A.1. DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE IMPREGNACIÓN SOBRE EL SOPORTE.

Siendo:

$W_{Al_2O_3}$ = masa del soporte

V_{imp} = Volumen incipiente de impregnación

V_s = Volumen de impregnación sobre el soporte

$$V_s = W_{Al_2O_3} \cdot V_{imp}$$

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

$$V_s [=] mL$$

A.2. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR Mo/Al₂O₃.

Se emplea como precursor del Molibdeno al heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA) [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] (Aldrich 99.98%)

Siendo:

PM_{HMA} = 1235.86 g/mol

PM_{Mo} = 95.94 g/mol

Carga del catalizador = $\frac{\text{átomos de Mo}}{\text{área superficial Al}_2\text{O}_3}$

No. Av = Número de Avogadro

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

$$n_{Mo} = W_{Al_2O_3} \cdot \frac{\text{área superficial Al}_2\text{O}_3}{g_{Al_2O_3}} \cdot \frac{\text{átomos de Mo}}{\text{área superficial Al}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1}{No. Av}$$

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

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

De acuerdo con el volumen de impregnación se calculan los moles de Mo requeridos:

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

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

$$n [=] mol Mo$$

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

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

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

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

A.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES PROMOVIDOS (CoMo/Al₂O₃ Y NiMo/Al₂O₃).

Para ambos casos se emplea la misma información de la preparación del catalizador Mo/Al₂O₃ descrita en la parte A.2.

- Catalizador CoMo/Al₂O₃

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

$$PM_{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 290.93 g/mol$$

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

- Catalizador NiMo/Al₂O₃

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

$$PM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = \frac{290.69 g}{mol}$$

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

Se calcula la cantidad necesaria de moles de Co(Ni) a impregnar.

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

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

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

$$n[=] mol\ Co(Ni)$$

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

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

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

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

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

A.4. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES PROMOVIDOS Y CON EDTA (CoMoEDTA/Al₂O₃ Y NiMoEDTA/Al₂O₃).

Se utiliza la misma información de la preparación de catalizadores Mo/Al₂O₃ promovidos y no promovidos descrita en la parte A.2. y A.3. La secuencia de cálculo es la misma para catalizadores CoMoEDTA/Al₂O₃ y NiMoEDTA/Al₂O₃.

Se utiliza como agente quelante ácido etilendiamintetracético (EDTA) [CH₂N(CH₂CO₂H₂)₂] (Aldrich 99%).

$$PM_{EDTA} = 671.56\ g/mol$$

- Catalizador CoMoEDTA/Al₂O₃.

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

- Catalizadores NiMoEDTA/Al₂O₃.

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

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

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

$$n[=]molEDTA$$

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

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

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

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

A.5. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR MoEDTA/Al₂O₃.

Se utiliza la misma información de la preparación del catalizador Mo/Al₂O₃, descrita en la parte A.2.

Se utiliza como agente quelante ácido etilendiamintetracético (EDTA) [CH₂N(CH₂CO₂H₂)₂] (Aldrich 99%). PM_{EDTA}= 671.56 g/mol

Relación molar EDTA con respecto al molibdeno: $\frac{EDTA}{Mo} = \frac{n_{EDTA}}{n_{Mo}} = 1.2$

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

$$n_{EDTA} = 1.2n_{Mo}$$

$$n[=]molEDTA$$

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

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

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

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

APENDICE B: CONSTANTE DE RAPIDEZ DE REACCIÓN.

A partir del modelo de rapidez de reacción para las reacciones independientes de HDS de 4,6-DMDBT, DBT y T, se obtiene el valor de la constante de rapidez de reacción (actividad catalítica), considerando una reacción irreversible (ejemplo realizado para la HDS de 4,6-DMDBT):

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

Debido a que el hidrógeno se encuentra en exceso, la constante de rapidez se agrupa como un valor de constante de pseudoprimer orden:

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

Sustituyendo (2) en (1)

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

Para una reacción de pseudoprimer orden se considera que $\alpha=1$

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

Utilizando el método pseudohomogéneo de reactor por lotes para representar la rapidez de reacción, se tiene que:

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

Resolviendo la ecuación 5, considerando como condiciones a la frontera $\{t=0, C=C_0\}$ y $\{t=t, C=C\}$.

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

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

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

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

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

$$y = mx + b$$

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

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

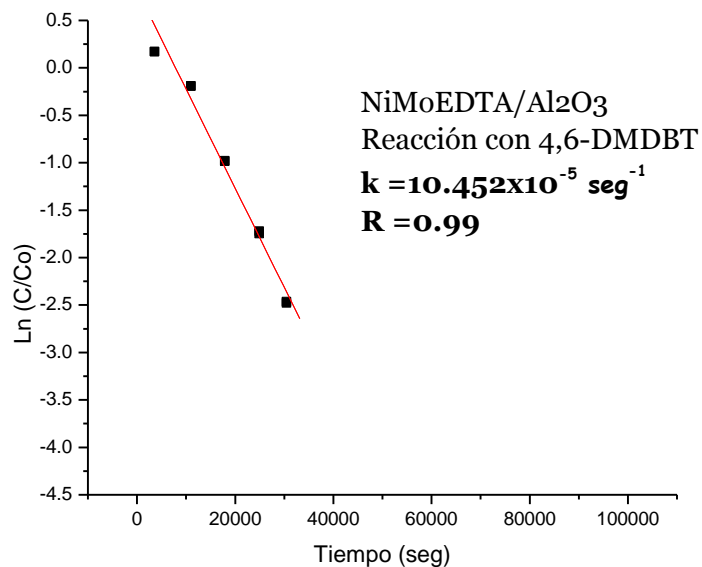
Donde $k_{4,6-DMDBT}$ tiene unidades de:

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

A continuación se presenta la regresión lineal de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador NiMoEDTA/Al₂O₃, para el cálculo de la constante de rapidez.

Tiempo [hrs]	Tiempo [s]	C [mol4,6-DMDBT/cm3]	X	Ln(C/C0)
0.0	0	5.078	0.000	0.000
0.9	3600	6.010	-0.184	0.169
0.9	3600	6.028	-0.187	0.172
3.1	10980	4.196	0.174	-0.191
3.1	10980	4.184	0.176	-0.194
5.7	17881	1.897	0.626	-0.984
5.7	17881	1.908	0.624	-0.979
7.6	24900	0.909	0.821	-1.720
7.6	24900	0.883	0.826	-1.749
9.2	30481	0.432	0.915	-2.464
9.2	30481	0.425	0.916	-2.480

Tabla B.1. Datos experimentales de la corrida en HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo/Al₂O₃.



Gráfica B.1. Regresión lineal para determinar la constante de actividad empleando el modelo pseudohomogéneo, para un catalizador NiMoEDTA/Al₂O₃ para una reacción con 4,6-DMDBT

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

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

$$(-r_s) = KC_{4,6-DMDBT} \dots (13)$$

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

$$[C_{4,6-DMDBT}] = \frac{mol}{cm^3} \dots (14)$$

$$[(-r_s)] = \frac{mol}{g_{cat}s} \dots (15)$$

Se despeja K de la ecuación (13)

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

Se sustituyen las unidades de (14) y (15) en (16)

$$[K] = \frac{\frac{mol}{g_{cat}s}}{\frac{mol}{cm^3}} \dots (17)$$

$$[K] = \frac{cm^3}{g_{cat}s} \dots (18)$$

El valor de k [seg⁻¹] obtenido a partir de la regresión lineal mostrada en la Gráfica B.1. necesita ser expresada en las unidades de la ecuación (18):

$$K'' = k_{4,6-DMDBT} \frac{V_{RX}}{m_{cat}} \dots (19)$$

$$K' = k_{4,6} \frac{V_{RX}}{m_{cat}} \frac{1}{\%w_{Mo}/_{cat}} \dots (20)$$

$$K = k_{4,6} \frac{V_{RX}}{m_{cat}} \cdot \frac{1}{\%w_{Mo}/_{cat}} \cdot \frac{PM_{Mo}}{N_A} \dots (21)$$

Donde:

$$\%w_{Mo/cat} = \frac{m_{Mo}}{m_{cat}} \dots(22)$$

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

$$N_A=6.022 \times 10^{23}$$

La ecuación (19) queda en términos de la masa de catalizador, la ecuación (21) en términos de la masa de fase activa y la ecuación (22) está considerada por átomos de Mo.

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

Rx	Catalizador	Mo (%wt)	Masa Cat. (mg)	k (seg ⁻¹) *10 ⁵	K' (cm ³ /gMo*s)	K*10 ²² (cm ³ /atMo*s)
4,6-DMDBT	Mo	8.45	386.1	2.67	0.05	0.08
	CoMo/Al ₂ O ₃	8.26	398.0	7.42	0.14	0.22
	CoMoEDTA/Al ₂ O ₃	7.14	328.3	8.78	0.22	0.36
	NiMo/Al ₂ O ₃	8.27	380.8	8.57	0.16	0.26
	NiMoEDTA/Al ₂ O ₃	7.14	308.3	10.45	0.28	0.45
	MoEDTA/Al ₂ O ₃	6.45	299.1	1.16	0.04	0.06
DBT	Mo/Al ₂ O ₃	8.45	348.2	4.79	0.10	0.16
	CoMo/Al ₂ O ₃	8.26	331.9	45.18	0.99	1.58
	NiMo/Al ₂ O ₃	8.27	319.0	57.49	1.31	2.08
T	Mo/Al ₂ O ₃	8.45	37.5	7.14	1.35	2.15
	CoMo/Al ₂ O ₃	8.27	21.7	66.96	22.39	35.67
	NiMo/Al ₂ O ₃	8.27	22.9	93.25	29.54	47.07

Tabla B.1. Constante de rapidez de reacción en HDS de 4,6-DMDBT, DBT y T, a 320 °C y 1200 psia.

APENDICE C: OBTENCION DEL BORDE DE ABSORCIÓN.

El procedimiento se realizó como el propuesto por [42], se graficó $[F(R) \cdot hv]^2$ vs energía. Por ésta razón procedemos a transformar la longitud de onda en energía de los espectros UV-Visible-NIR, de la siguiente manera:

$$E = h \cdot \nu$$
$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$
$$\therefore E = \frac{1239.6 \text{ eV}}{\lambda}$$

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

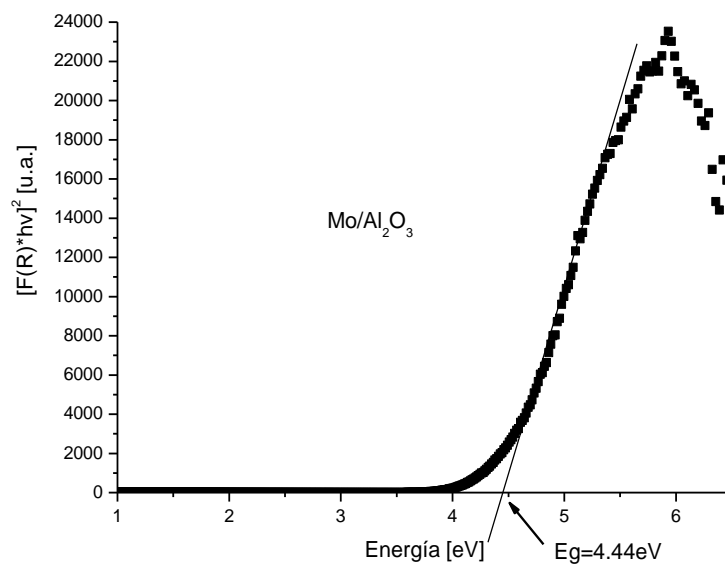


Figura C.1. Borde de absorción del catalizador oxidado Mo/Al₂O₃.

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

Este procedimiento se realizó para los catalizadores oxidados Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃, así como para obtener los umbrales de energía de catalizadores sulfurados.