



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
(INGENIERIA QUIMICA) – (CATALISIS E INGENIERIA DE REACTORES)

**Análisis de la promoción en catalizadores de HDS, NiMo
soportados en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados con agente quelante.**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. DAVID ROMUALDO ESCOBAR

TUTOR: DR. JORGE FERNANDO RAMÍREZ SOLIS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D. F. SEPTIEMBRE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Zanella Specia Rodolfo (CCADET-UNAM)
Secretario: Dra. Perla Yolanda Castillo Villalón (FQ-UNAM)
Vocal: Dra. Rayo Mayoral Patricia (IMP)
1^{er}. Suplente: Dr. Torres Mancera León Pablo (IMP)
2^{do}. Suplente: Dr. Ramírez Solís Jorge Fernando (FQ-UNAM)

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT). Laboratorio 225, Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A Dios que me permite hacer y ejercer lo que más amo en la vida que es la química.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permite formar parte de su comunidad.

A los Dr. Jorge Ramírez por dirigir la tesis, y los doctores Perla Castillo, Aida Gutiérrez, Rogelio Cuevas, y Pablo Torres por apoyarme en las técnicas de caracterización, gracias a su conocimiento y experiencia.

Al CONACYT por su apoyo financiero en pro de la ciencia con la beca de maestría.

A los doctores Rodolfo Zanella Specia, Perla Castillo Villalón, Patricia Rayo Mayoral, Pablo Torres Mancera y Jorge Ramírez Solis por la revisión y aportación de este trabajo de tesis.

A Ivan Puente Lee por la caracterización de Microscopía electrónica de barrido, y la Dra. Aida Gutierrez por la adsorción de CO por Infrarrojo.

A mis compañeros de maestría y licenciatura, en especial a los colegas del UNICAT: Geovani, Marcela, Aline, Lucero, Víctor, Sandra, Héctor, Marco, Hugo, Antonio y Gabriel y aquellos que con su contribución científica aportaron ideas.

Un agradecimiento honorífico a mi amiga Aline Villareal que me apoyo durante la experimentación, retroalimentación y aclaración de dudas. Al igual un agradecimiento especial a Alejandro Altamirano por no permitirme abandonar la tesis y motivarme a finalizar este proyecto.

Por último, agradezco a mis compañeros del Laboratorio de Quaker State que me permitieron durante el turno nocturno escribir mi trabajo. Esta tesis se escribió en la madrugada en una computadora que determina el número básico de aceites lubricantes mientras analizaba la viscosidad cinemática, gravedad específica, los metales de desempeño y otras técnicas.

DEDICATORIA

A los jóvenes de las comunidades mazahuas de México,
los retos serán duros pero las recompensas serán valiosas.

*My mama told me when I was young:
We are all born superstars...
...“There's nothing wrong with loving who you are”
She said, “‘because he made you perfect”
“So hold your head up girl and you'll go far
Listen to me when I say”
I'm beautiful in my way
Because god makes no mistakes
I'm on the right track
I was born this way*

Stefani Germanotta

ÍNDICE

RESUMEN	7
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	8
1.1. Proceso de hidrodesulfuración	10
1.2. Catalizadores de hidrodesulfuración	12
Referencias bibliográficas	14
CAPÍTULO 2: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	15
2.1. Hipótesis	16
2.2. Objetivo general	16
2.3. Objetivos particulares	16
CAPÍTULO 3: ANTECEDENTES	17
3.1. Diseño de catalizadores de HDS	18
3.1.1. Fase activa	18
3.1.2. Soporte: Al ₂ O ₃ recubierta con SiO ₂	20
3.1.3. Precursores	22
3.1.4. Aditivos: agentes quelantes	23
Referencias bibliográficas	25
CAPÍTULO 4: DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
4.1. Preparación del soporte	29
4.2. Preparación de catalizadores	30
4.3. Activación de catalizadores	33
4.4. Evaluación de la actividad catalítica: reacción HDS de 4,6-DMDBT	34
4.5. Técnicas de caracterización	35
Referencias bibliográficas	37

CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
5.1. Disoluciones acuosas: diagramas de predominio	40
5.2. Propiedades texturales	41
5.3. Actividad catalítica de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT	46
5.3.1. Actividad catalítica	46
5.3.2. Análisis de la distribución de productos	48
5.4. Espectroscopia infrarroja de la adsorción de CO	50
5.4.1. Obtención de turnover frequency (TOF)	54
5.5. Reducción a temperatura programada (TPR)	57
5.5.1. Consumo de hidrógeno de reducción	60
5.6. Espectroscopia UV-Visible	63
5.6.1. DRS-UV-Visible-NIR	65
5.6.2. Espectroscopia UV-Visible: Remoción de Ni con EDTA	69
5.7. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	71
5.7.1. Longitud y apilamiento	72
5.7.2. Dispersión	74
5.8. Discusión general	78
Referencias bibliográficas	80
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES	83
ANEXOS	85
A. Preparación de catalizadores	87
B. HDS de 4,6-DMDBT: Actividad catalítica	90
C. Espectroscopia infrarroja de la adsorción de CO	94
D. Consumo de hidrógeno de reducción	99
E. Obtención del borde de transferencia	101
F. Remoción con EDTA de compuesto definidos de níquel	102

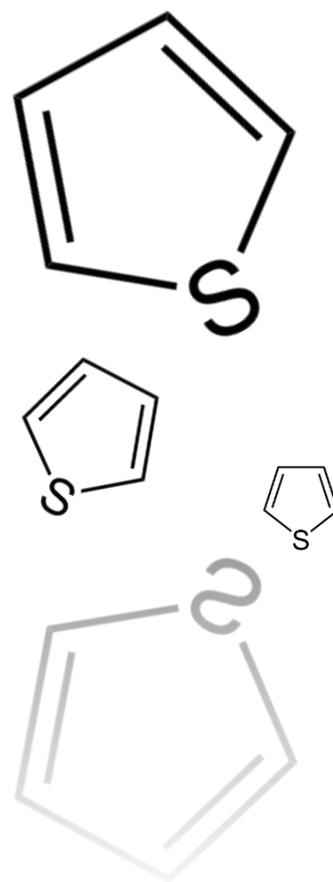
RESUMEN

La dificultad de remover azufre en la hidrodesulfuración de moléculas refractarias como 4,6-dimetildibenzotiofeno, involucra la creación de nuevos catalizadores con alta actividad catalítica. En este trabajo de investigación se prepararon y caracterizaron catalizadores NiMo soportados sobre alúmina recubierta con 6 % masa de sílice, en los cuales se adiciona un agente quelante tal como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Se estudió la interacción de las especies depositadas sobre los soportes Al_2O_3 y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. De igual forma, se analizó el procedimiento de impregnación simultánea y sucesiva de molibdeno y níquel. Se explica el efecto de la rehidratación de catalizadores $\text{NiMo}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni+Mo}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por último, se discute la impregnación simultánea de Mo, Ni y EDTA, así como el postratamiento de EDTA en $\text{NiMo}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni+Mo}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Los catalizadores sintetizados se evaluaron por medio de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT a 320 °C y 1250 psi. El uso de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ permite mejorar la actividad catalítica en un 60 % con respecto a Al_2O_3 sin recubrir. Se encontró que el procedimiento de impregnación sucesiva de Mo y Ni tiene mayor actividad que la impregnación simultánea. El postratamiento de EDTA sobre catalizadores calcinados muestra mejoras considerables de actividad catalítica y de la ruta de hidrogenación. Sin embargo, la rehidratación de catalizadores ocasiona bajas en la actividad.

Para explicar los cambios en la actividad catalítica, se caracterizaron los catalizadores por medio de las técnicas de: Propiedades texturales (BET), Microscopia electrónica de transmisión (HRTEM), Espectroscopia infrarrojo de adsorción de CO (FTIR-CO), Espectroscopia Ultravioleta-Visible-NIR (DRS-UV-Visible-NIR), Reducción a temperatura programada (TPR). Los resultados muestran que el uso de sílice sobre alúmina facilita la formación de la estructura NiMoS más activa. La dispersión de la fase activa y del promotor se da mejor cuando se aplica la impregnación sucesiva. Por su parte, el EDTA mejora la promoción del sulfuro de molibdeno causando un incremento en la ruta de hidrogenación de la HDS de 4,6-DMDBT.

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN



En los últimos años, la preocupación por controlar la contaminación que producen los motores de combustión ha ido en aumento, siendo la combustión de derivados del petróleo tales como los combustibles, uno de los principales focos de atención ante la problemática ambiental.

El alto contenido de compuestos de azufre en el petróleo crudo y los combustibles puede afectar principalmente: a) en los procesos de refinación ocasionando corrosión de equipos, desactivación de catalizadores, b) en los motores afecta a los componentes del motor y genera emisiones perjudiciales de SO_x a la atmosfera [1] que pueden transformarse en lluvia ácida [2].

Por lo anterior, las leyes ambientales son estrictas respecto al contenido máximo de azufre en los combustibles derivados del petróleo como diésel y gasolina. A partir del año 2009 en México, la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-ACFI-2005 establece como límite máximo de concentración de azufre 30 ppm para gasolina y 15 ppm para diésel [3].

La problemática se ha agravado en los últimos años debido a la alta concentración de azufre durante la extracción de petróleo, en México se extrae crudo con niveles de 1.3 %w en el crudo Itsmo, 3.3 %w en crudo Maya y 0.8%w en crudo Olmeca [4]. El crudo West Texas de Estados Unidos contiene 0.3 %w, Arabian Extra Lt Export de Arabia Saudi 1.1 %w, Kuwait Export Blend de Kuwait 2.5 %w, Marlim Export de Brasil 0.7 %w y Brent de Reino Unido 0.3 %w [1].

Las refinerías deben remover el azufre en el crudo para atenuar los efectos no deseados, por lo que los procesos de hidrotreamiento y en particular los procesos de hidrodesulfuración deben ser capaces de cumplir con las restricciones ambientales. En este sentido, el catalizador es uno de los principales elementos para lograr la eliminación profunda de azufre en los combustibles.

La problemática a la que nos enfrentamos tiene como desafíos:

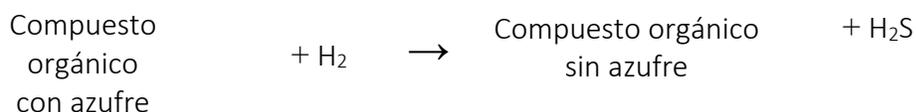
- La necesidad de procesar crudos cada vez más pesados con altos contenidos de azufre.
- Cumplir con las normas más estrictas en cuanto la cantidad de azufre en los combustibles (menos de 15 ppm).

1.1.PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN.

La hidrodesulfuración (HDS) es un tratamiento con hidrógeno que se aplica a crudos pesados, ligeros y cortes de destilación en presencia de catalizadores con la finalidad de eliminar compuestos sulfurados. Típicamente, durante el proceso de hidrodesulfuración la fracción de hidrocarburo reacciona con hidrógeno con el objetivo de romper los enlaces carbono-azufre presentes en el hidrocarburo y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes de la ruptura de enlace. La reacción se da con el apoyo de un catalizador y a condiciones de alta presión (1000-1500 psi) y temperatura (320-360 °C). Típicamente se usa un catalizador de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovido con cobalto o níquel [5-6].

La HDS se emplea también por razones técnicas en la refinación del crudo para evitar el envenenamiento de los catalizadores de reformado catalítico (Platino principalmente) y reducir la corrosión en corrientes diversas [6].

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



Uno de los problemas para la remoción de azufre en los procesos de la HDS es la estructura molecular de los tio-compuestos. Como se observa en la figura 1.1 reportada por Song [7], la reactividad de la HDS depende del tamaño y la estructura del sulfuro en el compuesto.

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

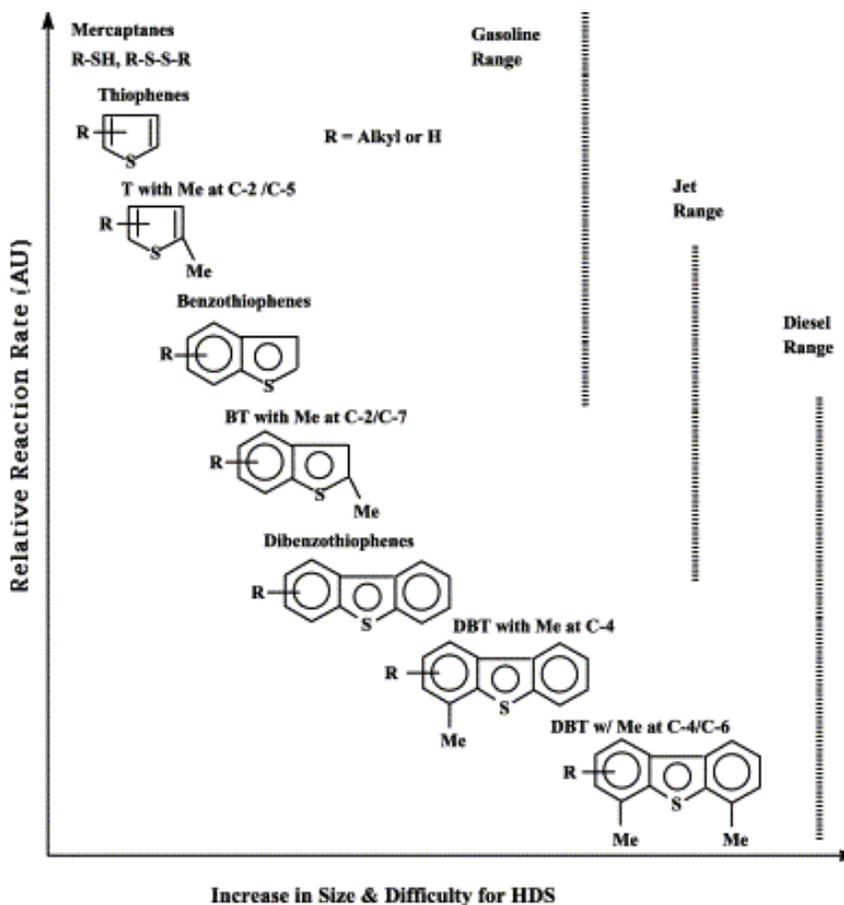


Figura 1.1: Reactividad para la HDS de moléculas azufradas [7]

La baja reactividad de los dimetildibenzotiofenos en la desulfuración directa (DDS) se debe al impedimento estérico de los grupos alquilo, principalmente en las posiciones 4 y 6 [8]. Dichos grupos alquilo están cerca del átomo de azufre y obstaculizan la unión σ con el sitio catalítico. En el caso de la hidrogenación (HYD), los grupos alquilo no obstaculizan la adsorción π de los DMDBT's en la superficie del catalizador. LA HYD de uno de los anillos ocasiona que la estructura del aromático deje de ser rígida y plana, permitiendo mayor interacción entre el átomo de azufre y la superficie del catalizador, favoreciendo su remoción [8-10]

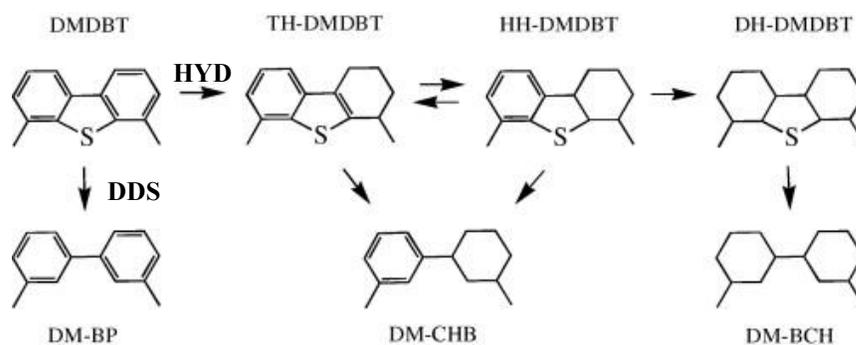


Figura 1.2: Esquema simplificado de las rutas de reacción de la HDS de 4,6-Dimetildibenzotiofeno. (DDS) Desulfuración Directa, (HYD) Hidrogenación [8].

1.2. CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN.

Generalmente para llevar a cabo el proceso de hidrodeshulfuración (HDS) se emplean catalizadores que contienen metales de transición (Co, Ni, Mo, W) soportados sobre alúmina. Industrialmente los catalizadores más utilizados son los de sulfuro de molibdeno (MoS_2) soportado sobre Alúmina (Al_2O_3) y promovidos con Cobalto o Níquel. Sin embargo estos catalizadores no tienen la actividad suficiente para realizar la hidrodeshulfuración profunda, además de las limitaciones económicas que impiden operar los equipos de reacción a temperaturas elevadas, por lo tanto uno de los retos actuales reside en elaborar un catalizador más activo que pueda llevar a cabo la hidrodeshulfuración profunda sin incrementar las condiciones de operación (P, T).

Una de las maneras propuestas por los investigadores para mejorar los catalizadores de HDS es el uso de soportes distintos a la alúmina, que permitan lograr mejor dispersión y apilamiento de los cristales de MoS_2 . Entre los soportes estudiados se encuentran TiO_2 , ZrO_2 , MgO , carbón, CeO_2 , SiO_2 , zeolitas, [11] o bien la combinación de alguno de los óxidos anteriores en distintas proporciones como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, entre otros [12-14].

El depósito de SiO_2 sobre Al_2O_3 sustituye los grupos OH reactivos de la alúmina [12], lo que disminuye la interacción del soporte con la fase activa, causando la adecuada sulfuración de las especies oxidadas de Mo presentes en el catalizador.

Otro de los métodos para disminuir la interacción entre el soporte y la fase activa es el uso de agentes quelantes. Entre los que destacan: ácido etildiaminotetracético (EDTA), ácido nitrilotetracético (NTA), 1,2-ciclohexanodiamino-ácido tetracético (CyDTA), etilendiamina (EN) y ácido cítrico [15-18]. El uso de estos ligandos ha contribuido al aumento de la actividad catalítica de los catalizadores de HDS. Las investigaciones sugieren que cuando un agente quelante es agregado a las soluciones de impregnación que contienen sales precursoras de Níquel o Cobalto, se forma un compuesto de coordinación Ni(Co)-Agente quelante que retarda la sulfuración del promotor más allá que la sulfuración del Mo, permitiendo la eficiente promoción de la fase MoS₂ y disminuyendo la formación de sulfuros segregados de Cobalto o Níquel.

Prins y col. estudiaron el efecto del agente quelante sobre catalizadores NiMo soportados en sílice [15,16] y alúmina [19]. En sílice, la formación del complejo entre Ni-quelante limita la interacción Ni-soporte favoreciendo la dispersión de Ni. No hay impacto significativo en el Mo cuando se usan concentraciones altas de agente quelante. Ryczkowski [20] menciona que el EDTA tiene una fuerte interacción con la Al₂O₃, debido al tipo de grupos hidroxilos y punto isoeléctrico del soporte inorgánico. No obstante existe escasa información sobre el efecto del agente quelante sobre el soporte, así como la manera de incorporar el agente quelante sobre el catalizador.

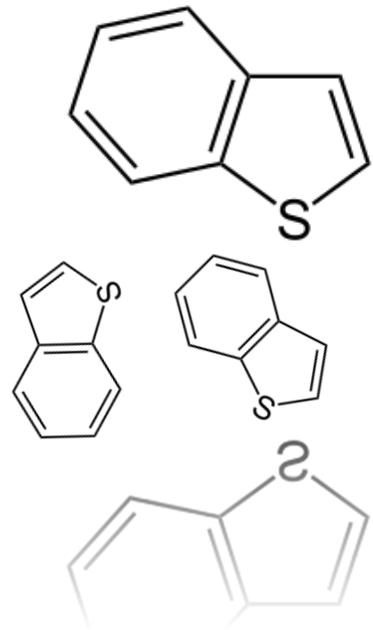
Mazoyer y col. [21] demuestran que el EDTA adicionado después de la calcinación remueve el Co presente en la indeseable fase cristalina CoMoO₄ y dispersa los cationes Co²⁺ en la superficie del catalizador, de tal manera que mejora la promoción de la fase CoMoS durante el proceso de sulfuración.

Los catalizadores típicos de HDS constan de sulfuros de Co-Mo y Ni-Mo soportados en alúmina. En este trabajo se trata de desarrollar nuevos catalizadores que presenten alta actividad para la remoción profunda de azufre, utilizando en la preparación del catalizador un soporte de alúmina modificada con 6 % de SiO₂ y un aditivo orgánico (EDTA). Se proporciona una explicación detallada de los efectos del EDTA en la preparación de catalizadores NiMo soportados en SiO₂/Al₂O₃.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS:

- [1] The international council on clean transportation, "An introduction to petroleum refining and the production of ultra-low sulfur gasoline and diesel fuel", Published by MathPro, USA, 2011.
- [2] Brimblecombe P., Hara H., Houle D., Novak M. "Acid Rain-Deposition to Recovery", Ed. Springer. 2007.
- [3] Norma Oficial Mexicana NOM-SEMARNAT-SENER-ACFI-2005, "Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental"
- [4] Tipos de Petróleo, Instituto Mexicano del Petróleo, <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>
- [5] Gates, Bruce. "Chemistry of catalytic processes", Ed. McGraw Hill, 1979.
- [6] Topsoe H, Clausen B, Massoth F, "Catalysis Science and Technology" Vol. 11 Ed. Springer, 1996.
- [7] Song C., "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", *Catalysis Today* Vol. 86 (2003) 211–263
- [8] Wang H, Prins R., "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4, 6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni–MoS₂/γ-Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, Vol. 264 (2009), 31–43.
- [9] Kagami N., Vogelaar Bas M., Dick van Langeveld A. Moulijn J.A., "Reaction pathways on NiMo/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization of diesel fuel", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 293 (2005) 11–23.
- [10] Bataille F., Lemberon J., Michaud P., Perot G, Vrinat M., Lemaire M., Schulz E., Breysse M., Kasztelank S., "Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism", *Journal of Catalysis* Vol. 191 (2000) 409–422.
- [11] Ramírez J., Sánchez-Minero F., "Support effects in the hydrotreatment of model molecules", *Catalysis Today*, Vol. 130 (2008) 267–271.
- [12] G.Murali Dhar, B.N Srinivas, M.S Rana, Manoj Kumar, S.K Maity, "Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts—a review", *Catalysis Today*, Vol. 86, (2003), 45-60.
- [13] Yasuaki Okamoto, Michele Breysse, Gudimella Murali Dhar, Chunshan Song, "Effect of support in hydrotreating catalysis for ultra clean fuels", *Catalysis Today*, Vol. 86, (2003) 1-3.
- [14] Rana M, Ramírez J., Gutiérrez-Alejandro A., Ancheyta J., Cedeño L., Maity S.K. "Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent", *Journal of Catalysis*, Vol. 246 (2007) 100–108.
- [15] L. Medici and R. Prins., "The Influence of Chelating Ligands on the Sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂ Hydrotreating Catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 163, (1996) 38–49.
- [16] Cattaneo R, Takafumi Shido, Roel Prins, "The Relationship between the Structure of NiMo/SiO₂ Catalyst Precursors Prepared in the Presence of Chelating Ligands and the Hydrodesulfurization Activity of the Final Sulfided Catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 185 (1999)199–212.
- [17] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, "Correlation between Hydrodesulfurization Activity and Order of Ni and Mo Sulfidation in Planar Silica-Supported NiMo Catalysts: The Influence of Chelating Agents", *Journal of Catalysis*, Vol. 197 (2001), 26–33.
- [18] Kazutaka Hiroshima, Takeo Mochizuki, Takehide Honma, Takehiro Shimizu, Muneyoshi Yamada "High HDS activity of Co-Mo/Al₂O₃ modified by some chelates and their surface fine structures", *Applied Surface Science* 121 / 122 (1997) 433-436.
- [19] R. Cattaneo, "QEXAFS study of the sulfidation of NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts". *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol 8 (2001) 158-162.
- [20] Ryczkowski J. "IR studies of EDTA alkaline salts interaction with the surface of inorganic oxides", *Applied Surface Science*, Vol. 252 (2005) 813–822.
- [21] Mazoyer P., Geantet C., Diehl F., Loridant S., Lacroix M., "Role of chelating agent on the oxidic state of hydrotreating catalysts". *Catalysis Today* 130 (2008) 75-79.

CAPÍTULO 2
OBJETIVOS E
HIPÓTESIS



2.1. HIPÓTESIS.

El postratamiento por impregnación de EDTA a catalizadores NiMo/SiO₂/Al₂O₃ disminuirá la formación de fases inactivas de Mo-Ni-O, aumentará la promoción sin perturbar la dispersión de Molibdeno, y mejorará la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT.

2.2. OBJETIVO GENERAL.

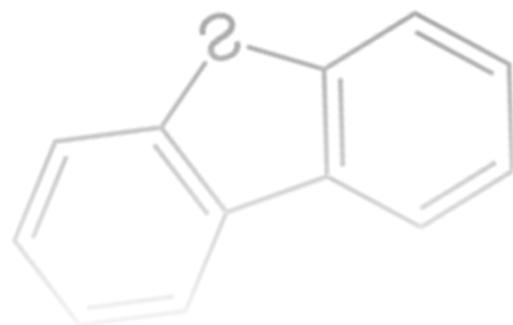
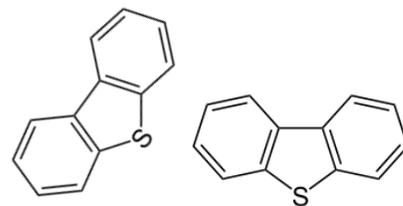
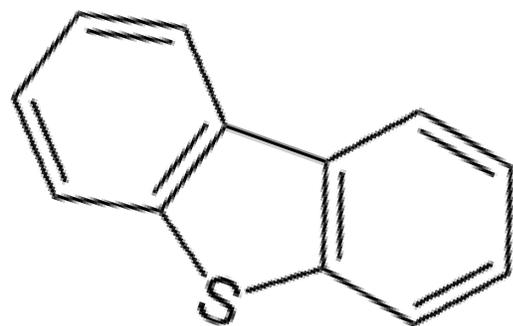
Analizar el efecto que sobre la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT tiene la incorporación de EDTA como agente quelante en catalizadores NiMo soportados sobre alúmina cubierta con sílice.

2.3. OBJETIVOS PARTICULARES.

- Sintetizar catalizadores NiMo/SiO₂/Al₂O₃ incorporando EDTA durante la preparación de los mismos.
- Evaluar el efecto del método de incorporar los precursores de fase activa, promotor y aditivo sobre la actividad catalítica.
- Determinar el número y tipos de sitios activos formados al agregar EDTA.
- Analizar el efecto de la rehidratación de catalizadores después de la calcinación sobre la actividad catalítica y la dispersión de la fase activa.
- Analizar los patrones de reducción de los diferentes catalizadores preparados.
- Estudiar como la incorporación de EDTA afecta las propiedades texturales de soporte y catalizador.
- Analizar el efecto del EDTA sobre la dispersión de la fase activa (longitud y el apilamiento de los cristalitos de MoS₂).

CAPÍTULO 3

ANTECEDENTES



3.1. DISEÑO DE CATALIZADORES DE HDS.

3.1.1. Fase Activa y Promotor.

En los catalizadores de hidrotratamiento la fase activa está constituida por un sulfuro metálico como MoS_2 (sulfuro de molibdeno) o WS_2 (sulfuro de tungsteno). La fase activa se encuentra promovida con Cobalto o Níquel.

Harris y col. proponen que el efecto promotor del níquel o cobalto es electrónico, debido a que los metales promotores pueden donar electrones, ocasionando el aumento del número de electrones en el orbital 4d del Mo. Esto provoca que los enlaces Mo-S se debiliten y las vacantes aniónicas se creen con mayor facilidad [7]

Se han propuestos varios modelos para describir la estructura y operación de la fase activa. El modelo de la fase mixta "Co(Ni)MoS" propuesto por Topsøe y col. [1-3], se asume que los átomos de Co(Ni) pueden estar localizados en los bordes de los cristales de MoS_2 , de tal manera que el Co(Ni) está presente en tres diferentes fases en el catalizador (ver fig. 2.1.). También postulan que los sitios activos son sitios coordinativamente insaturados (CUS=coordinative unsaturated sites) ubicados en los bordes y esquinas de los cristales de la fase mixta Co(Ni)MoS.

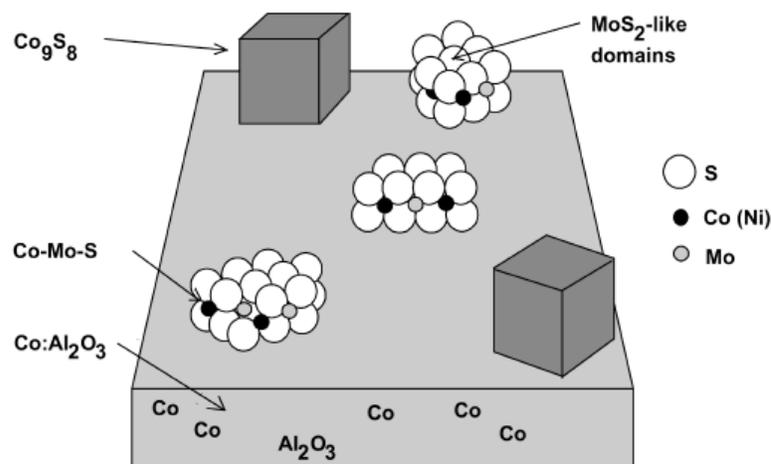


Figura 2.1. Modelo Co(Ni)MoS de Topsøe [2].

Daage y col. [4] han propuesto que los sitios localizados en los bordes superiores e inferiores del cristal (rim site) son activos en la HDS, mientras los sitios localizados en los bordes interiores del cristal (edges sites) son activos en la HYD.

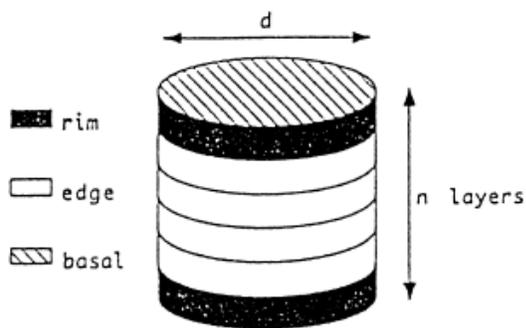


Figura 3.2. Modelo rim/edge de partículas de catalizador MoS_2 [4].

Por otro lado, el equipo de Topsøe [5] identificó mediante espectroscopia Mossbauer in situ, EXAFS e IR la existencia de la fase Co-Mo-S o Ni-Mo-S. En esta fase los átomos del promotor se localizan en los bordes de los cristales de MoS_2 en el mismo plano que el Mo (Fig 3.3). También ellos mediante microscopia de efecto túnel (STM) combinado con cálculos teóricos de Teoría de Funcionales de Densidad (DFT), llegaron a detectar sitios con carácter metálico en la parte superior del cristal de MoS_2 , los cuales llamaron “sitios brim”, los cuales juegan un rol importante en la HDS [6].

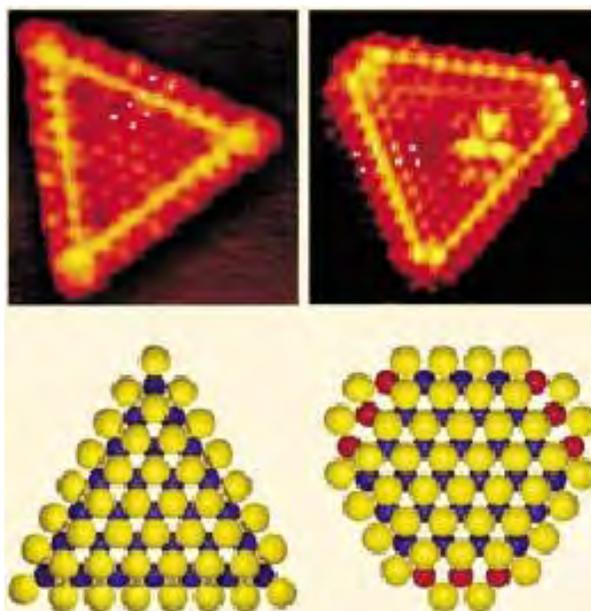


Figura 3.3. Representación de la fase MoS_2 (izquierda), y fase Co(Ni)MoS (derecha) [esferas amarillas: Azufre, azules: Molibdeno, rojas: Cobalto o Níquel] [6].

Se ha reportado que existen dos tipos de estructuras de molibdeno que forman los sitios mixtos Co(Ni)-Mo-S, que son de tipo I y tipo II, siendo la fase tipo II la más activa. Algunos resultados muestran que la estructura tipo I se enlazan fuertemente con el soporte del catalizador vía Mo-O-Al [8]. Mientras que la estructura tipo II tiene débil interacción con el soporte. El aumento en la actividad de la fase tipo II se debe a la presencia de sitios brim, los cuales favorecen la ruta de hidrogenación debido a su carácter metálico [5].

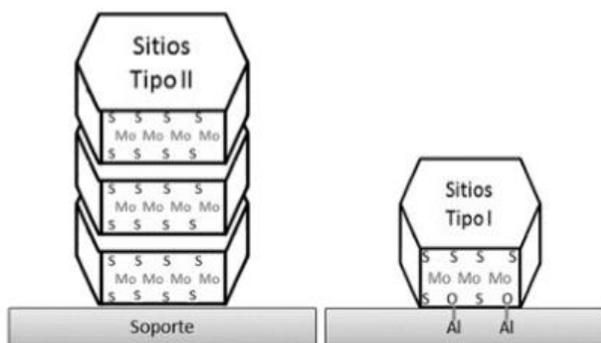


Figura 3.4. Fases Co(Ni)MoS tipo I (derecha) y tipo II (izquierda).

Algunas opciones para formar estructuras más activas como las de tipo II son:

- El rompimiento del enlace fase activa-soporte mediante la sulfuración a alta temperatura, sin embargo se produce sinterización de la fase activa y pérdida en los sitios de borde [5].
- Otro método es el uso de soportes que presenten baja interacción con la fase activa, por ejemplo sílice o carbón, los cuales producen estructuras de MoS₂ en multicapas [8].

3.1.2. Soporte: Al₂O₃ recubierta con SiO₂.

Generalmente en los catalizadores de hidrotratamiento, el uso de SiO₂ como soporte ocasiona menor actividad para las reacciones de HDS comparado con el soporte convencional de Al₂O₃, debido a que la alúmina posee mejores propiedades texturales y cierta acidez en la superficie [9]. La desventaja del uso de alúmina es que posee fuertes interacciones con el Mo y tiende a

formar enlaces Mo-O-Al que son poco activos. Por su parte la sílice no interactúa con la fase sulfurada lo que ocasiona una baja dispersión. Sin embargo, la combinación de estos dos óxidos como soporte puede tener un impacto sinérgico en la HDS de crudos pesados [10].

Se ha reportado [11] que durante la etapa de calcinación los grupos OH tetraédricos de la alúmina favorecen el anclaje del óxido precursor de la fase activa, formando enlaces Mo-O-Al que no se eliminan durante la sulfuración.

Se ha propuesto modificar la superficie de la Al₂O₃ con SiO₂ con el propósito de disminuir la cantidad de OH's tetraédricos [12], lo cual debilita la interacción fase activa-soporte, y en consecuencia aumenta la cantidad de cristales con estructura Co(Ni)MoS tipo II.

La preparación de un soporte de sílice depositado sobre alúmina se logra por el método de depósito en solución [13]. El SiO₂ se obtiene a partir de tetraetilortosilicato (*TEOS*), el cual es disuelto en un sistema anhidro como etanol. La ventaja de este método es que se lleva a cabo a temperaturas entre 50-100 °C.

De acuerdo a la literatura [13-16], la formación del soporte Alúmina recubierta con sílice cuenta con las características:

- La deposición superficial de SiO₂ sobre Al₂O₃ genera un soporte con alta estabilidad térmica, ya que se forma un enlace estable Si-O-Al, lo cual hace posible la formación de una capa ultradelgada.
- Se considera un soporte ácido, ya que presenta especies Al-O-SiOH que generan una mayor acidez superficial, debido a que los sitios Si-OH presentan mayor acidez que los sitios Al-OH [13].
- El área superficial del soporte permanece casi constante con respecto a la concentración de sílice depositada, por lo que no se confirma el bloqueo de poros en el soporte.

3.1.3. Precursores.

El método de impregnación incipiente es preferente usado, debido se puede modificar diversos parámetros, como el pH, concentración, temperatura, tiempo de equilibrio.

El heptamolibdato de amonio (HMA) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ es generalmente usado como fuente de molibdeno durante la preparación de soluciones de impregnación. Los iones NH_4^+ son alcalinos y pueden descomponerse fácilmente durante las etapas de calcinación [17]. En las soluciones de molibdato, las reacciones de condensación-descondensación ocurren con el siguiente equilibrio:



La impregnación simultanea de Co (ó Ni) con molibdeno, es el más fácil y barato procedimiento para preparar catalizadores. No obstante es difícil mencionar si este procedimiento es mejor que la impregnación sucesiva, debido a que en la literatura se reportan que las mejoras catalíticas están influenciadas también por la calcinación, la sulfuración, el secado y la naturaleza de la solución de impregnación y del soporte. Knözinger y col. [18,19] muestran para alúmina:

- Ni^{2+} es parcialmente incorporado sobre la monocapa del molibdeno con preferencia en ocupar los sitios octaédricos.
- El Ni^{2+} remanente está localizado sobre la matriz del soporte, puede ocupar o no los sitios tetraédricos.
- El grado de reducción de Ni^{2+} depende de la cantidad de Ni presente en la capa de molibdeno, el Ni^{2+} facilita la reducción de especies de oxo-Mo(VI).
- La distribución de Ni^{2+} entre la capa de Molibdeno y el soporte para formar un aluminato depende principalmente de la secuencia de impregnación y el tiempo y temperatura de calcinación.

Kasztelan y col. [20] muestran que una parte del promotor se difunde dentro del soporte durante la calcinación. El resto del promotor tiene una fuerte interacción con la fase soportada de molibdeno, logrando que sus propiedades de hidrogenación – deshidrogenación mejoren.

En general, la elección del procedimiento de impregnación de Mo y promotor, la temperatura de calcinación y el soporte deben desarrollar una fase de Moibdeno con alta interacción con Co o Ni. También se debe reducir la formación en la superficie o en el bulto de especies inactivas como espinela de NiAl_2O_4 o CoAl_2O_4 , NiMoO_4 o CoMoO_4 . Recientes procedimiento de preparación muestran que la adición de agentes quelantes en la solución de impregnación modifica las propiedades catalíticas. Por ejemplo el uso de etilendiamina (EN) mejora la dispersión de Mo, y evita la formación de cristales indesables de Co_3O_4 o CoMoO_4 , logrando que la actividad en la HDS de tiofeno incremente [21].

3.1.4. Aditivos: Agentes Quelantes.

Uno de los métodos para disminuir la interacción entre el soporte y la fase activa es por medio del uso de agentes quelantes. Los agentes quelantes o ligandos quelantes son moléculas orgánicas que pueden donar dos o más pares de electrones, pudiéndose unir a un catión metálico. Algunos estudios reportan mejoras importantes en la actividad catalítica de la HDS cuando son empleados [22-27].

Se han probado diversos ligantes, entre los que se encuentran: nitrilotetracético (NTA), 1,2-cicloheanodiamino-N,N,N,N_-ácido tetracético (CyDTA), etilenodiamina (EN), ácido cítrico (AC) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) [28]. Uno de los efectos al adicionar quelantes se encontró en un análisis de sulfuración a temperatura programada. Se observó que la temperatura de sulfuración de los metales promotores aumenta al adicionar agente quelante, logrando que la sulfuración del metal promotor se lleve a cabo después o al mismo tiempo que la sulfuración del Mo, lo cual disminuye la probabilidad de que el promotor forme segregados de sulfuro de Níquel (Cobalto) y favorezca la formación de la fase $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo-S}$ [24,25].

Van Veen y col. [21,29] fueron los primeros en usar NTA y EDTA. Ellos observaron que los catalizadores CoMo+NTA fueron dos veces más activos en la reacción de HDS de tiofeno que los catalizadores de CoMo preparados sin NTA. Por lo común, la temperatura a la que se

descompone el EDTA es a 200 °C, el promotor es liberado, estos se sulfuran y se mueven a los bordes de la ya formada estructura de MoS₂ para crear la fase Ni-Mo-S tipo II que es la más activa [30]. En la ausencia de agente quelante, puede ocurrir una fuerte interacción entre el Molibdeno y el soporte y los polimolibdatos pueden ser disociados a molibdatos [27].

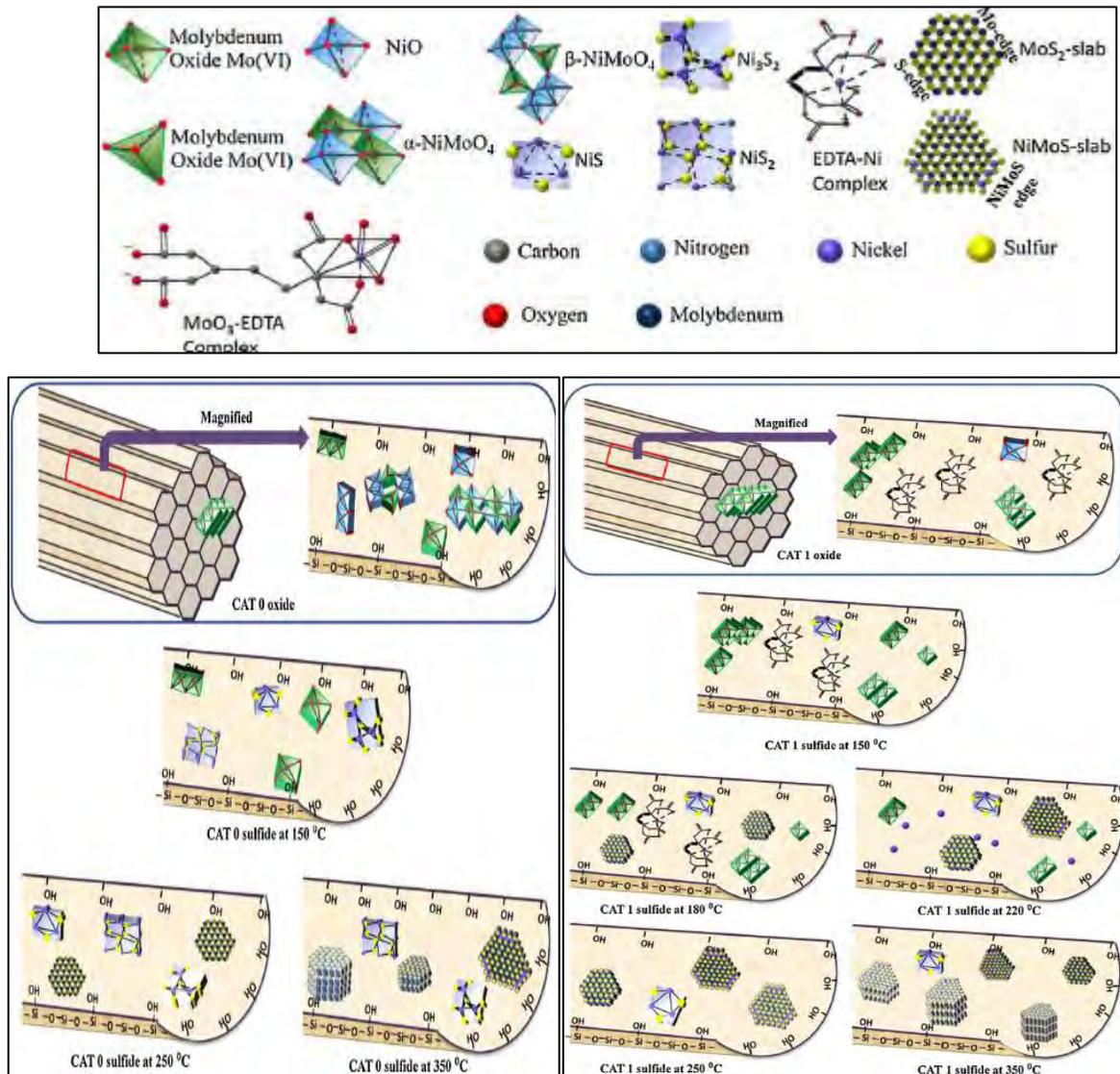


Figura 3.5. Esquema de las especies presentes durante la sulfuración del catalizador, del lado izquierdo catalizador sin EDTA, del lado derecho catalizador con EDTA [31].

Badoga explica [31] (ver figura 3.5) acerca de las especies que se forman durante la sulfuración de catalizadores soportados en sílice, con y sin EDTA. Las especies de NiO y Mo (VI) octaédrico y tetraédrico se presentan es ambos catalizadores, por su parte el NiMoO₄ solo se

presenta en el catalizador sin EDTA, el complejo Ni-EDTA se forma solo en el catalizador preparado con EDTA. A 350 C el catalizador sin EDTA sulfurado forma especies activas de sulfuro de molibdeno en una o dos capas, y especies inactivas de sulfuro de níquel. En contraste el catalizador con EDTA forma especies de sulfuro de molibdeno en multicapas y menor cantidad de sulfuro de níquel.

Rana y col. [22] realizaron la preparación de catalizadores CoMo con EDTA, empleando diversos soportes, ellos encontraron un aumento considerable en la actividad catalítica de HDS de tiofeno cuando el soporte es SiO₂, en comparación con la Al₂O₃. Cattaneo y col. [24,27] reportan que en sílice aparentemente la formación de un complejo Ni-quelante limita la interacción soporte-promotor y favorece la dispersión de Ni. No se presentó impacto en el Mo cuando se usaron altas concentraciones de agente quelante.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

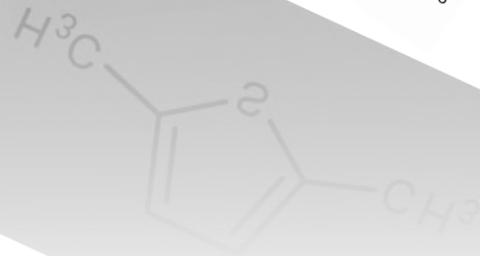
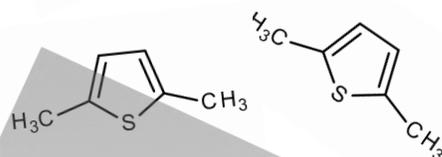
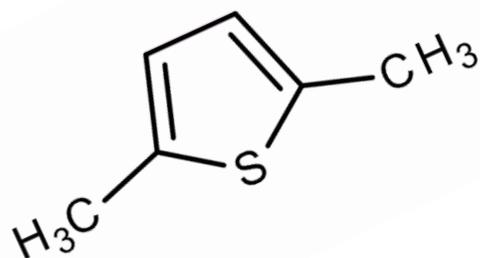
- [1] Topsøe H, B. S. Clausen, "Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts", *Applied Catalysis*, Vol. 25, (1986) 273-293.
- [2] Topsøe H, B. S. Clausen, F.E. Massoth. "Hydrotreating Catalysts", *Catalysis Science and Technology*, Vol. 11 (1996) Ed Springer, Berlin.
- [3] Candia R, Sørensen O, J. Villadsen, Topsøe, B.S. Clausen, H. Topsøe, "Effect of Sulfiding Temperature on Activity and Structures of Co-Mo/Al₂O₃Catalysts. II", *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, Vol. 93 (1984) 763–774.
- [4] Daage M., Chianelli R.R., "Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the Rim-Edge model" *Journal of Catalysis*, Vol. 149 (1994) 414.
- [5] Topsøe H., "The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts". *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 3–8.
- [6] P. G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J. K. Nørskov, "The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS₂ catalysts at realistic conditions: A density functional study", *Journal of Catalysis*, Vol. 248, (2007), 188-203.
- [7] S. Harris, R.R. Chianelli, "Catalysis by transition metal sulfides: A theoretical and experimental study of the relation between the synergic systems and the binary transition metal sulfides", *Journal of Catalysis*, Vol. 98 (1986) 17-31.
- [8] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, H. Topsøe, "A Density Functional Study of the Chemical Differences between Type I and Type II MoS₂-Based Structures in Hydrotreating Catalysts", *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, Vol. 109 (6), 2245–2253.
- [9] Carolina Leyva, Mohan S. Rana, Jorge Ancheyta. "Surface of characterization of Al₂O₃-SiO₂ supported NiMo catalysts: An effect support composition" *Catalysis Today* Vol. 130 (2008) 345-353.

- [10] Emmanuel Lecrenay, Kinya Sakanishi, Isao Mochida, Teruo Suzuka, "Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on some acidic binary oxides", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 175 (1998) 237–243.
- [11] G. Muralidhar, F.E. Massoth, Joseph Shabtai, "Catalytic functionalities of supported sulfides: I. Effect of support and additives on the CoMo", *Journal of Catalysis*, Vol. 85, (1984), 44-52.
- [12] M.V. Landau, D. Berger, M. Herskowitz, "Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes: Fundamental Study of Routes to Deep Desulfurization", *Journal of Catalysis*, Vol. 159, (1996), 236-245.
- [13] Katada N. Fukui H, Niwa M., "A continuous Flow for chemical vapor deposition of tetramethoxy-silane on alumina to prepare silica monolayer solid acid catalyst", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 34 (2001) 306-311.
- [14] Katada N., Toyama T., Niwa N. "Mechanism of growth of silica monolayer and generation of acidity by chemical vapour deposition of tetramethoxylane on alumina". *Journal Physical Chemistry*, Vol. 98 (1994) 7647-7652.
- [15] Katada n., Fujii T., "Concentration of hydroxyl groups on silica monolayer solid acid catalyst"., *Journal of Catalysis*, Vol. 186 (1999) 478-480.
- [16] Niwa M., Katada N., "Thin silica layer on alumina: evidence of the acidity in the monolayer", *Journal Physical Chemistry*, Vol. 94 (1990) 6441-6445.
- [17] Grimblot J. "Genesis, architecture and nature of sites of Co(Ni)-MoS₂ supported hydroprocessing catalysts", *Catalysis Today*, Vol. 41 (1998) 111-128.
- [18] J. Abart, E. Delgado, G. Ertl, H. Jeziorowski, H. Knözinger, N. Thiele, X.Z.H. Wang, E. Taglauer. "Surface structure and reduction behaviour of NiO-MoO₃/Al₂O₃- catalysts". *Applied Catalysis*, Vol.2, (1982) 155-176.
- [19] H. Jeziorowski, H. Knözinger, E. Taglauer, C. Vogdt, "Low energy ion scattering study of Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts". *Journal of Catalysis*, Vol. 80, (1983) 286-295.
- [20] S. Kasztelan, E. Payen, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, "Industrial MoO₃-promoter oxide-γ-Al₂O₃ hydrotreating catalysts: genesis and architecture description", *Polyhedron*, Vol.5, (1986) 157-167.
- [21] J.A.R. Van Veen, E. Gerdema, A.M. Van der Kraan, A.Knoester, "A real support effect on the activity of fully sulphided CoMoS for the hydrodesulphurization of thiophene", *Journal of the Chemical Society, Chemistry Communication* (1987) 1684.
- [22] Rana M, Ramírez J., Gutiérrez-Alejandro A., Ancheyta J., Cedeño L., Maity S.K. "Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent", *Journal of Catalysis*, Vol. 246 (2007) 100–108.
- [23] L. Medici and R. Prins., "The Influence of Chelating Ligands on the Sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂ Hydrotreating Catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 163, (1996) 38–49.
- [24] Cattaneo R, Takafumi Shido, Roel Prins, "The Relationship between the Structure of NiMo/SiO₂ Catalyst Precursors Prepared in the Presence of Chelating Ligands and the Hydrodesulfurization Activity of the Final Sulfided Catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 185 (1999)199–212.
- [25] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, "Correlation between Hydrodesulfurization Activity and Order of Ni and Mo Sulfidation in Planar Silica-Supported NiMo Catalysts: The Influence of Chelating Agents", *Journal of Catalysis*, Vol. 197 (2001), 26–33.
- [26] Kazutaka Hiroshima, Takeo Mochizuki, Takehide Honma, Takehiro Shimizu, Muneyoshi Yamada "High HDS activity of Co-Mo/Al₂O₃ modified by some chelates and their surface fine structures", *Applied Surface Science* 121 / 122 (1997) 433-436.
- [27] R. Cattaneo, R. Prins, "QEXAFS study of the sulfidation of NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts". *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol 8 (2001) 158-162.
- [28] M. Sun, D.Nicosia, R- Prins, "The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis", *Catalysis Today*, Vol. 86 (2003), 173-189.
- [29] K. Inamura, K. Uchikawa, S.Matsuda, Y. Akai, "Preparation of active HDS catalysts by controlling the dispersion of active species". *Applied Surface Science*, Vol. 121–122, (1997), 468-475.

[30] A.I. Dugulan, M.W.J. Crajé, G.J. Kearley, "High-pressure in situ Mössbauer emission spectroscopy study of the sulfidation of calcined Co–Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts" *Journal of Catalysis*, Vol. 222, (2004), 281-284.

[31] Sandeep Badoga, K. Chandra Mouli, Kapil K. Soni, A.K. Dalai, J. Adjaye, "Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfided NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.125, (2012), 67-84.

CAPÍTULO 4
DESARROLLO
EXPERIMENTAL



En este capítulo se describe el procedimiento experimental para la preparación de catalizadores y las técnicas de caracterización para evaluar las propiedades físicas y químicas de los catalizadores.

4.1. PREPARACIÓN DEL SOPORTE.

Se empleó γ -Alúmina Versal® (Al_2O_3) calcinada previamente a 550 °C por 4 h, ésta se diluyó en etanol anhidro (*EtOH*) (J.T. Barker 99 %) para la posterior adición de tetraetilortosilicato (*TEOS*) (Aldrich 98%) como sal precursora de SiO_2 ; la concentración fue de 6 % peso Si y 94 % peso Al. La síntesis del soporte se llevó por 24 h mediante una reacción sol-gel a la temperatura de reflujo en equilibrio del EtOH. Posteriormente la mezcla reaccionante se filtró a vacío para obtener el soporte, éste se secó a 100 °C por 24 h y se calcinó en una atmosfera de aire seco a 550 °C por 4 h empleando una rampa de calentamiento de 1 °C/min. (Ver figura 4.1).

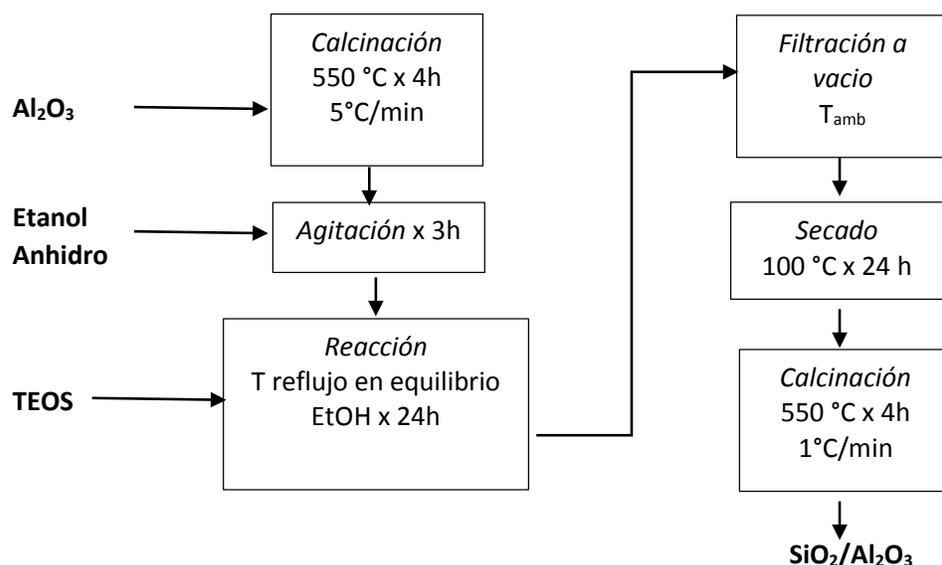


Figura 4.1: Diagrama de flujo de la preparación del soporte SiO_2/Al_2O_3

Este soporte es identificado como SiO_2/Al_2O_3 (SA como abreviatura) y posee un área superficial de: 202 m^2/g .

4.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

Se prepararon catalizadores soportados en $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por los métodos de impregnación sucesiva o simultánea de los precursores de fase activa, promotor y aditivo orgánico.

En la *Impregnación Simultánea o coimpregnación (Imp. Sim.)*, las sales precursoras de la fase activa y aditivos son mezclados en la misma solución de impregnación. En la *Impregnación Sucesiva (Imp. Suc.)*, la incorporación de cada componente sobre el soporte se lleva por pasos, después de cada impregnación se seca, madura y calcina el catalizador [1]

Para todos los catalizadores la carga de Mo se mantuvo de 2.8 at Mo/nm², la relación molar del promotor fue $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0.3$ y la del agente quelante fue $\text{Ni}/\text{EDTA}=1.2$ [2]. Se utilizaron como sales precursoras los siguientes reactivos:

- i) Heptamolibdato de Amonio tetrahidratado (*HMA*) ($(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich 98 %): Se empleó una solución adecuada de HMA disuelta en agua
- ii) Nitrato de Níquel Hexahidratado ($\text{NiNO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich 99.5%): Se preparó una disolución de nitrato de níquel disuelto en agua desionizada.
- iii) Ácido etiltretaminotetracético (*EDTA*) ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) (Aldrich 98%): Se empleó una disolución con la cantidad adecuada de EDTA en hidróxido de amonio a pH=9.

A continuación se describe el procedimiento de preparación de catalizadores:

a) Catalizadores NiMoEDTA/SA.

Este catalizador se preparó por impregnación simultánea de Ni, Mo y EDTA sobre el soporte:

- *Impregnación simultánea*: El primer paso fue mezclar la disolución de Ni con la disolución de EDTA para formar el complejo Ni-EDTA, enseguida se agregó la disolución de Mo, procurando mantener un pH básico (pH=9) con ayuda de hidróxido de amonio. La mezcla resultante se impregnó incipientemente sobre el soporte.
- *Maduración*: El catalizador se maduró por 4 h en una atmosfera húmeda.

- *Secado:* El catalizador se colocó en un desecador con silica-gel por toda la noche. Por último el catalizador se secó en una estufa marca BINDER a 100 °C por 24 h. Este catalizador no se calcinó.

b) Catalizadores NiMo/SA y EDTA+NiMo/SA.

Para la preparación de estos catalizadores se inició con la impregnación simultáneamente de Ni y Mo, seguida por un postratamiento de EDTA.

- *Impregnación simultanea:* Se preparó una mezcla de disoluciones de Ni y Mo que se impregnó incipientemente sobre el soporte
- *Maduración:* El catalizador se maduró en una atmósfera húmeda por 4 h.
- *Secado:* El catalizador se secó en un desecador con silica gel por toda la noche. Se continuó con el secado en una estufa a 100 °C por 24h
- *Calcinación:* Se calcinó el catalizador a 400 °C por 4 h por medio de una rampa de calentamiento de 5 °C/min, a través de un flujo de 30 mL/min de aire seco. En este paso se obtuvo el catalizador NiMo/SA.
- *Postratamiento:* El catalizador NiMo/SA se impregnó con una disolución de EDTA (pH=9), enseguida se realizó el mismo proceso de maduración y secado (no se calcinó el catalizador con EDTA). El catalizador con postratamiento se nombró EDTA+NiMo/SA.

c) Catalizadores Ni+Mo/SA y EDTA+Ni+Mo/SA.

Estos catalizadores son preparados por impregnación sucesiva de Mo-Ni y postratamiento de EDTA.

- *Impregnación sucesiva:* Se inició con la impregnación incipiente de una disolución de Mo sobre el soporte.
- *Maduración:* Se continuó con la maduración en atmosfera húmeda por 4 h.
- *Secado:* El catalizador se secó lentamente en un desecador con silica gel por toda la noche. Enseguida se secó en una estufa a 100 °C por 24h.

- *Calcinación:* Se calcinó a 400 °C por 4 h a una rampa de calentamiento de 5°C/min a través de un flujo de 30 mL/min de aire seco.
- *Impregnación sucesiva:* El catalizador con Mo, se reimpregnó incipientemente con una disolución de Ni, se realizó el mismo proceso de maduración, secado y calcinación. En este paso se consigue el catalizador Ni+Mo/SA.
- *Posttratamiento:* Por último, el catalizador Ni+Mo/SA, se reimpregnó con una disolución de EDTA, este catalizador se maduró y secó (no se calcinó). Se obtiene el catalizador EDTA+Ni+Mo/SA

d) Catalizadores NiMo/SA y Ni+Mo/SA rehidratados.

Se realizó la rehidratación de catalizadores NiMo y Ni+Mo recién calcinados.

- *Impregnación de agua:* Los catalizadores NiMo/SA y Ni+Mo/SA se impregnaron incipientemente con agua.
- *Maduración:* Los catalizadores rehidratados son madurados en una atmósfera húmeda por 4 h.
- *Secado:* Los catalizadores se secaron en un desecador con silica gel por toda la noche, para continuar con un secado en estufa a 100 °C x 24h,
- *Calcinación:* Por último los catalizadores son calcinados a 400 °C/min mediante una rampa de calentamiento de 5 °C/min y un flujo de 30 mL/min de aire seco.

e) Catalizador de referencia NiMo/Al₂O₃.

El catalizador de referencia se preparó por coimpregnación de Ni y Mo sobre γ -Al₂O₃ Versal® (área superficial= 210 m²/g), la secuencia de preparación es idéntica a la descrita en el inciso b.

Los catalizadores con EDTA no se calcinan después de su impregnación, debido a que el EDTA puede degradarse durante la calcinación, perdiendo la propiedad de protección del promotor durante la etapa de sulfuración [2-3].

En resumen, se realizaron los siguientes catalizadores preparados por diferentes métodos:

Tabla 4.1: Nomenclatura y métodos de preparación de catalizadores.

Nomenclatura	Catalizador	Método de Preparación
NiMo/SA	NiMo/SiO ₂ (6%)-Al ₂ O ₃	Impregnación simultanea de Mo y Ni
Ni+Mo/SA	Ni+Mo/SiO ₂ (6%)-Al ₂ O ₃	Impregnación sucesiva de Mo y Ni
EDTA+NiMo/SA	EDTA+NiMo/SiO ₂ (6%)-Al ₂ O ₃	Impregnación simultanea de Mo y Ni, Impregnación sucesiva de EDTA
EDTA+Ni+Mo/SA	EDTA+Ni+Mo/SiO ₂ (6%)-Al ₂ O ₃	Impregnación sucesiva de Mo, Ni, EDTA
EDTANiMo/SA	EDTANiMo/SiO ₂ (6%)-Al ₂ O ₃	Impregnación simultanea de Mo, Ni y EDTA
H ₂ O+NiMo/SA	H ₂ O+NiMo/SiO ₂ (6%)-Al ₂ O ₃	Impregnación simultanea de Mo y Ni, postratamiento con H ₂ O
H ₂ O+Ni+Mo/SA	H ₂ O+Ni+Mo/SiO ₂ (6%)-Al ₂ O ₃	Impregnación sucesiva de Mo y Ni, postratamiento con H ₂ O
NiMo/A	NiMo/Al ₂ O ₃	Catalizador de referencia. Impregnación simultanea de Mo y Ni

4.3 ACTIVACIÓN DE CATALIZADORES.

Para la activación de catalizadores de HDS se requiere transformar al Molibdeno de su fase oxidada a la fase sulfurada:

Para los catalizadores con EDTA se mantiene una rampa de calentamiento de 1 °C/min, para evitar la degradación rápida del agente quelante, por su parte los catalizadores sin EDTA son tratados a una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

1. Se colocaron 200 mg de catalizador en fase oxidada dentro de un reactor de cuarzo en forma de "U", el reactor cuenta con un plato poroso para retener el catalizador y permitir el flujo de gas.
2. Por el reactor se pasó un flujo de 15 mL/min de H₂S/H₂ al 15% V/V durante 5 min, para purgar el oxígeno atrapado en el reactor.
3. Con el mismo flujo de H₂S/H₂ se inició el calentamiento del reactor a través de un horno. La rampa de calentamiento depende de la composición del catalizador. La sulfuración se llevó a cabo por 4 h a 400 °C.
4. Al finalizar la sulfuración se enfrió el reactor, sin suspender el flujo de H₂S/H₂.

Durante y después de la activación, se evitó el contacto del catalizador sulfurado con ambientes de oxígeno, ya que este elemento puede ocasionar la desactivación del catalizador.

4.4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA: REACCIÓN DE HDS DE 4,6-DMDBT.

La actividad catalítica se evaluó en una reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), la reacción se realizó en un reactor por lotes marca PARR a 320 °C y 1250 psia de presión de H₂. Se empleó como reactivo 1000 ppm de 4,6-DMDBT (Aldrich 97%) en disolución de n-Decano (Aldrich 98%).

El proceso de reacción fue:

- 1) En el vaso del reactor se colocaron 60 mL de disolución de 1000 ppm 4,6-DMDBT/n-Decano.
- 2) En una atmósfera inerte se transvasó el catalizador recién sulfurado al reactor Parr. Se pesó el reactor de cuarzo antes y después del transvase para conocer la masa del catalizador que participará en la HDS.
- 3) Se cerró el reactor PARR y se presurizó a 750 psia con H₂.
- 4) Se calentó el reactor PARR hasta 320 °C, a esta temperatura se lograron 1250 psia de H₂. A partir de ese momento se inició el tiempo de reacción.

- 5) Se tomaron alícuotas de 0.5 mL de la solución reaccionante a 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 horas.
- 6) Las alícuotas se analizaron en un cromatógrafo HP 6890 equipado con detector FID, para detectar el avance y los productos de la reacción.

4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Se realizaron diversas técnicas de caracterización para discutir las propiedades del soporte, de las disoluciones de impregnación, y de los catalizadores en fase oxidada y sulfurada.

a) Medición de propiedades texturales.

Para la medición de las propiedades texturales del soporte y catalizadores preparados, se empleó el método de fisisorción de Nitrógeno o BET (Brunauer-Emmett-Teller). Mediante este método se obtiene información acerca del área superficial (a_{BET}), volumen de poro (V_p) y distribución de poro (D_p). El análisis se efectuó en un analizador automático Micrometrics TriStar Surface Area and Porosity Analyzer.

Previo a la medición, el soporte y los catalizadores en fase oxidada se desgasificaron en la unidad Micrometrics VacPrep 061 System Degas, los catalizadores con EDTA se trataron a 110 °C por 3 h para evitar la degradación del quelante, mientras tanto los catalizadores sin EDTA y el soporte se trataron a 240 °C por 3 h.

También se estudiaron los catalizadores sulfurados que contenían EDTA. Estos catalizadores se sulfuraron como indica el apartado 4.3. "*Activación de Catalizadores*"; finalizada la sulfuración se pasó un flujo de 20 mL/min de N_2 a través del reactor de cuarzo. El catalizador sulfurado tuvo un pretratamiento a vacío por 30 min.

Una vez terminada la desgasificación de muestras, se inicia la adsorción y desorción de nitrógeno en equilibrio líquido-gas a una temperatura de -195.8 °C.

b) Espectroscopia infrarroja de adsorción de CO a baja temperatura.

La medición de la adsorción de CO se llevó a cabo en la fase sulfurada a baja temperatura. El catalizador en fase oxidada se pulverizó y se compactó para obtener una pastilla de 7 mg/cm².

La pastilla se introdujo en una celda para IR con ventanas de KBr, y se sulfuró in situ conforme al procedimiento descrito en el apartado 4.3 “*activación de catalizadores*”. La celda de IR se transportó a la línea de alto vacío, en donde la pastilla se trató durante 4 h a 500 ° C. La adsorción de CO se realizó a baja temperatura (-173 °C), adicionando pequeñas cantidades de CO a la celda hasta alcanzar 1 Torr. Los espectros de IR se tomaron después de cada pulso de CO con un espectrómetro de IR Marca Nicolet 6700.

c) Reducción a temperatura programada (TPR)

TPR es una técnica desarrollada para conocer el patrón y el grado de reducción de las fases oxidadas presentes. El análisis de TRP se realizó en un sistema automatizado ISRI-RIG-100. Se agregaron ~200 mg de catalizador en fase oxidada más su equivalente en masa de cuarzo molido, el catalizador se introdujo en un reactor tubular por donde se pasó una mezcla de H₂/Ar (30 % V/V) con un flujo de 25 mL/min. Posteriormente se incrementó la temperatura a una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta los 1000 °C. La señal se registró mediante un detector de conductividad térmica durante toda la etapa de reducción.

d) Espectroscopia DRS-UV-Vis-NIR.

El estudio con la caracterización de catalizadores con UV-Vis-NIR permite estudiar a) las propiedades electrónicas y estructurales tanto de las especies depositadas como del soporte usando un aditamento de reflectancia difusa y b) las especies presentes en las disoluciones de impregnación.

Para realizar el experimento el polvo de catalizador se compactó en el portamuestras y se cubrió con una ventana de cuarzo, la muestra se analizó con un aditamento de reflectancia difusa en un espectrofotómetro Varian Cary 500. Se empleó politetrafluoroetileno como material de referencia (blanco). Se analizó el espectro en un rango de longitud de onda entre 2600-200 nm. El espectrograma obtenido se transformó mediante la función de Kubelka-Munk.

e) **Espectroscopia UV-Visible.**

El propósito de esta técnica es determinar la cantidad de níquel de compuestos sólidos definidos que se coordina con EDTA en disolución. Por lo cual se construye una curva patrón o coeficiente de extinción a la longitud de onda característica del complejo Ni-EDTA

Con esta técnica se estudiaron las propiedades electrónicas de las disoluciones de sales precursoras, y la mezcla de estas. El líquido, que se introdujo en una celda de cuarzo se analizó en un espectrofotómetro Varian Cary 50, utilizando como blanco agua desionizada.

Para calcular la cantidad removida de Ni se realizaron los siguientes pasos:

- Por separado se agregó en un recipiente 5×10^{-3} moles de NiMoO_4 (1.09 g), NiAl_2O_4 (0.88 g), NiO (0.38 g),
- Para tener la cantidad estequiométrica 1 Ni:1 EDTA, a cada uno de los compuestos se les agregaron 25 mL de una disolución de EDTA (pH=9) concentración 0.20 M.
- La mezcla reaccionante se deja sin agitación por 4 h (equivalente al tiempo de maduración de catalizadores).
- Pasadas las 4 h se separó la disolución del sólido (sin realizar lavados con agua), la disolución resultante se introdujo en un portamuestras de cuarzo para medir su espectro UV-vis.
- La absorbancia a 374 nm del espectro resultante se introdujo a la ecuación del coeficiente de extinción para obtener la concentración del complejo Ni-EDTA. La cantidad de moles de Ni coordinado equivale a las moles removidas de cada uno de los compuestos definidos.

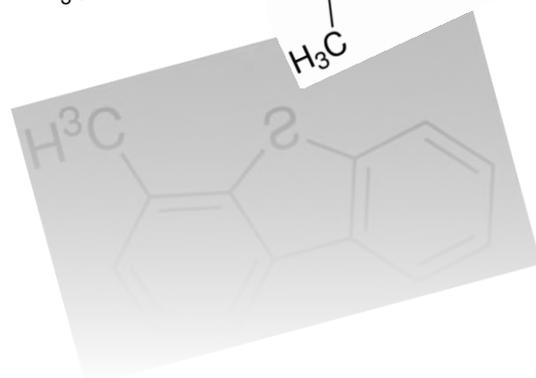
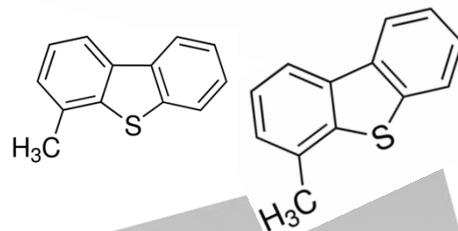
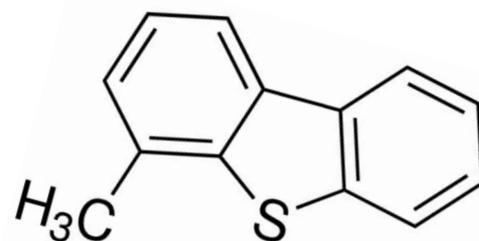
f) **Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución. (HRTEM).**

Con el objetivo de conocer el apilamiento, la longitud y la dispersión de la fase activa, se realizó la medición de catalizadores por HRTEM. El catalizador en fase sulfurada se conservó en heptano para evitar su oxidación. Una cantidad de muestra de catalizador sulfurado se analizó en un Microscopio Electrónico HRTEM 2010 JEOL a 200 kV con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Julian R.H Rouss, "Heterogeneous Catalysis: fundamental and applications", Editorial Elveiser, 2012.
- [2] M. Rana, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ancheyta, L. Cedeño, S.K. Maity. "Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent". *Journal of Catalysis*, Vo.1 246 (2007), 100-108.
- [3] L. Medici, R. Prins, "The Influence of Chelating Ligands on the Sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂ Hydrotreating Catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 163 (1996), 38-49.

CAPÍTULO 5
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN



En este capítulo se reportan y discuten los resultados obtenidos durante la preparación, caracterización y evaluación catalítica de los catalizadores.

5.1. DISOLUCIONES ACUOSAS. DIAGRAMAS DE PREDOMINIO.

Una de las características que se estudió durante la preparación de catalizadores, fue la formación del complejo Ni-EDTA, con el propósito de enlazar al promotor con un agente quelante que evite la sulfuración a bajas de temperaturas de níquel y la formación de especies inactivas para la HDS.

Durante la impregnación simultanea de sales precursoras, se preparó una disolución de Mo, Ni y EDTA, en donde se puede presentar o no la coordinación del agente quelante con los metales. La formación de compuestos de coordinación depende de la concentración de los metales y del agente quelante, del pH de la solución impregnante, y de la constante de formación de complejos.

De acuerdo a la literatura [1], en condiciones normales de 25 °C, se tiene una constante de formación del complejo Ni-EDTA de $\log \beta = 18.3$, o $\beta = 2 \times 10^{18}$, por su parte el complejo Mo-EDTA carece de información, es posible que el EDTA no se coordine con el Mo.

Para saber sí en la disolución de impregnación se formaron compuestos de coordinación, metales sin coordinar y otros compuestos, se trazaron diagramas de predominio de fases con ayuda del simulador MEDUSA® desarrollado por el Royal Institute Technology of Sweden [40]. Cuando se utiliza el método de impregnación incipiente por volumen de poro, las disoluciones preparadas tienen la concentración de: 0.70 M de Mo (VI), 0.34 M de Ni (II) y 0.28 M de EDTA.

Como se puede observar en las figura 5.1 y 5.2, a pH=9, la disolución de impregnación presentan la formación del complejo de NiEDTA²⁺ y carece de la presencia de Ni²⁺, por su parte no se forma ningún complejo Mo-EDTA, en su lugar se tiene presencia de iones MoO₄²⁻.

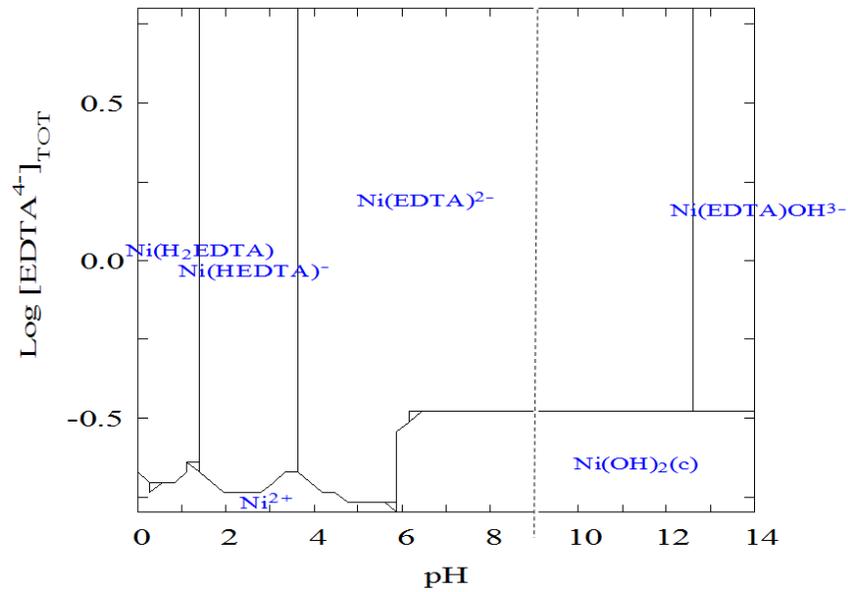


Figura 5.1: Diagrama de predominio de especies en solución Ni y EDTA [40].

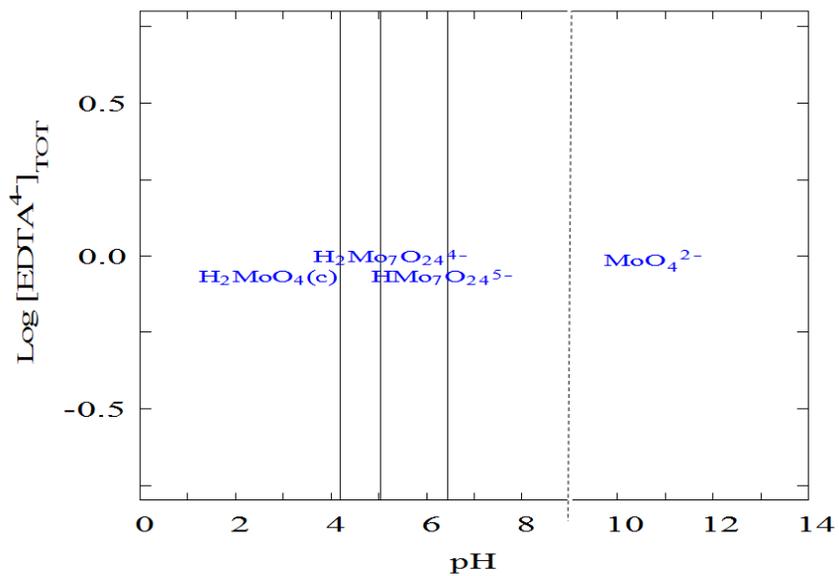


Figura 5.2: Diagrama de predominio de especies en solución Mo y EDTA [40].

También se puede observar en la Fig. 5.1 a $\text{pH}=9$ la formación del precipitado $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de EDTA este compuesto desaparece. Este argumento se ratifica con el diagrama de la figura 5.3, donde se observa que a las mismas concentraciones de Ni y EDTA ($\text{pH}=9$), se tiene una fracción muy alta de la especie NiEDTA^{2+} (complejo).

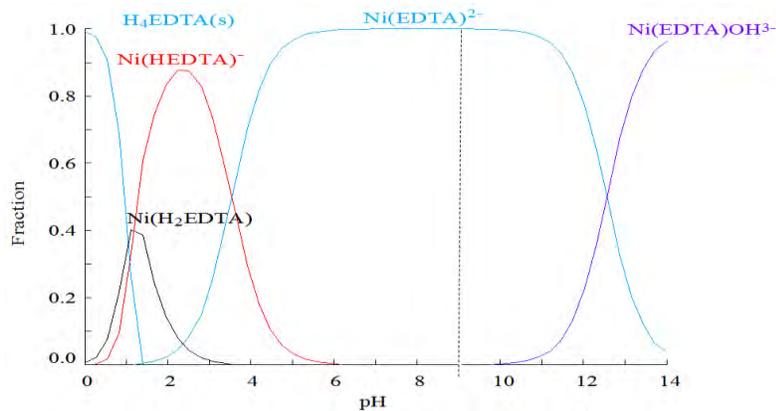


Figura 5.3: Distribuciones de especies Ni-EDTA a diferentes pH [40]

En la preparación de disoluciones, se observó un cambio de color verde de la disolución de Ni a azul intenso cuando se le agregó EDTA, que puede atribuirse a la formación del complejo Ni-EDTA. Por otro lado, no se observó un cambio de coloración en la disolución de Mo, la cual permaneció transparente antes y después de la adición de EDTA. Sobre los catalizadores NiMo/SA y Ni+Mo/SA se observó un cambio en la tonalidad de verde a azul cuando se impregnó la disolución de EDTA, lo cual puede indicar que en el postratamiento con EDTA de un catalizador NiMo calcinado se puede formar el complejo Ni-EDTA.

En resumen, a pH=9 el EDTA solamente se coordina con el Níquel en las disoluciones de impregnación. El EDTA no reacciona con sales de Molibdeno. En catalizadores calcinados el EDTA se coordina con el Níquel depositado.

5.2. PROPIEDADES TEXTURALES.

Se empleó la técnica de fisorción de nitrógeno para conocer las propiedades texturales: área superficial, volumen de poro, y distribución de poro, de catalizadores y soporte sintetizado SiO₂ (6% w/w)/Al₂O₃. Los resultados se reportan en las figuras 5.4 y 5.5.

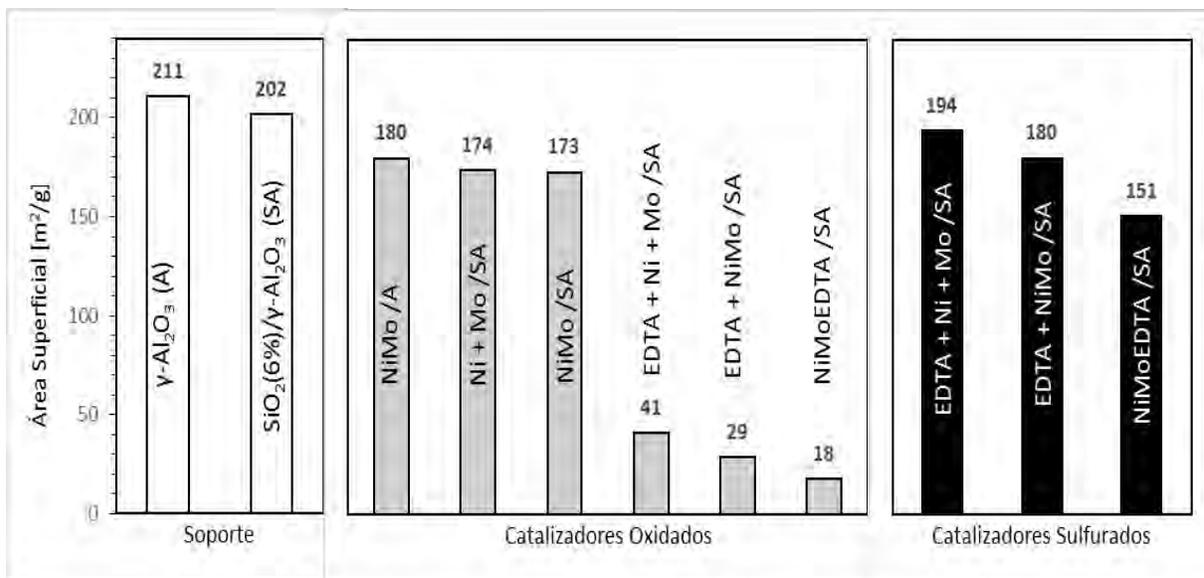


Figura 5.4: Área Superficial de soportes, catalizadores oxidados sin EDTA, catalizadores oxidados con EDTA, y catalizadores en fase sulfurada.

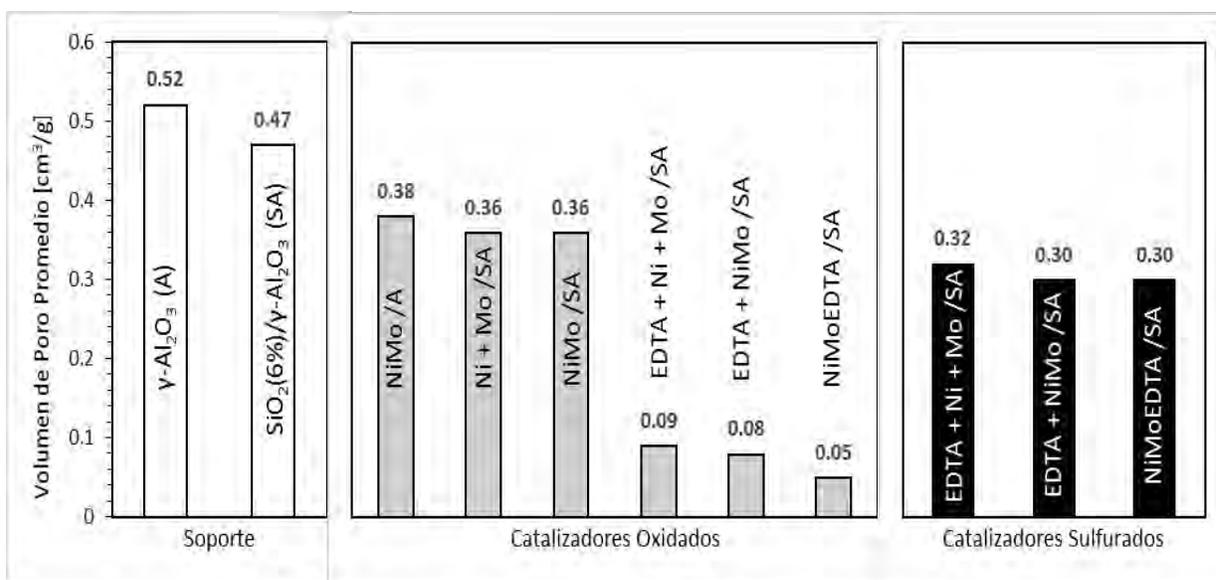


Figura 5.5: Volumen de Poro de soportes, catalizadores oxidados sin EDTA, catalizadores oxidados con EDTA, y catalizadores en fase sulfurada.

La cubierta de SiO₂ sobre Al₂O₃ disminuye el área superficial y el volumen de poro de la alúmina. De igual manera, la adición de Ni y Mo sobre el soporte decrece el área superficial y el volumen de poro a la misma magnitud sin importar el método de impregnación (simultanea o sucesiva).

Cuando se adiciona EDTA por cualquier método de impregnación las propiedades texturales decrecen considerablemente, en la figura 5.4 y 5.5, los catalizadores con EDTA pierden $160 \text{ m}^2/\text{g}$ equivalente al 80 % del área superficial con respecto a catalizadores sin EDTA, por igual de circunstancias se pierde el 80 % del volumen de poro. Esta disminución de las propiedades texturales puede atribuirse al tamaño del complejo en solución Ni-EDTA que es de 2.2 \AA (radio molecular) en comparación a la especie Ni^{2+} cuyo radio iónico es de 0.9 \AA [2].

En la sulfuración de catalizadores con EDTA se observa la restauración del área superficial; este resultado puede indicar la degradación del EDTA durante la etapa de activación.

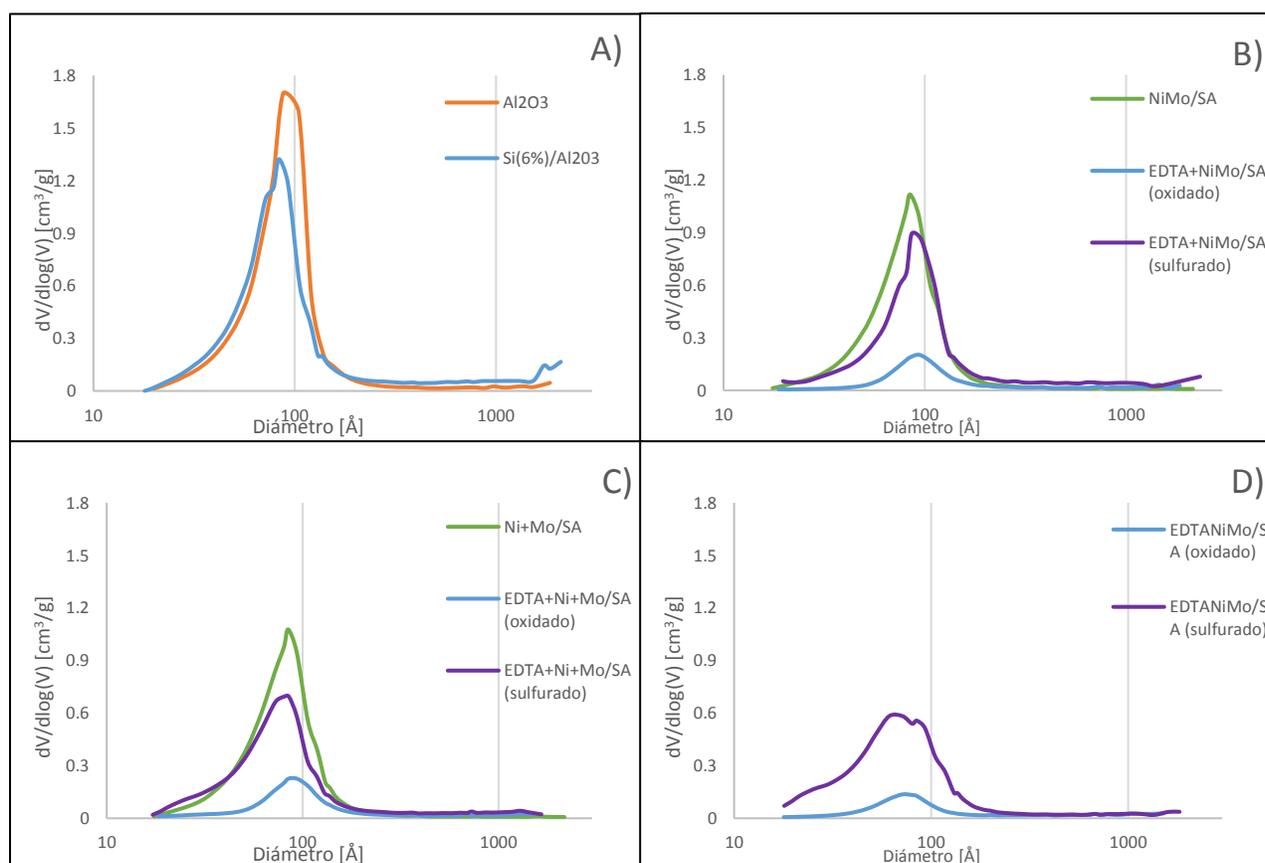


Figura 5.6: Distribución del tamaño de poro de A) Soportes, B) Catalizadores NiMo C) Catalizadores Ni+Mo, D) Catalizadores NiMoE.

En la figura 5.6 se reporta la distribución de diámetro de poro del soporte y los catalizadores. En la figura 5.6.A, se observa en la distribución de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ un pico en 83 Å y un hombro en 71 Å, este resultado se debe a que la alúmina está recubierta parcialmente con sílice, generando una disminución en el tamaño de poro de la alúmina.

La adición de Ni y Mo por cualquier método de impregnación no cambia significativamente la distribución de diámetro de poro. La adicción de EDTA por cualquier método de impregnación disminuye la cantidad de poros, como ya se ha mencionado esta tendencia se debe al tamaño del complejo Ni-EDTA que tapa los poros del soporte.

Por otro lado, en los catalizadores sulfurados se observa la restauración de la distribución del diámetro de poro, esto se debe a la degradación del EDTA. Sin embargo, se observa una distribución heterogénea en los catalizadores después de sulfurar, sobresaliendo el catalizador sulfurado NiMoEDTA/SA, donde su curva posee varios picos en 71, 93, 117 y 145 Å, para este catalizador el resultado puede indicar una mala dispersión de Ni y Mo sobre el soporte, debido a que durante la impregnación simultánea de Mo y del complejo Ni-EDTA existe una competencia de ambas especies por anclarse al soporte. Ryczkowski [34] reporta que el EDTA tiene una interacción débil con la SiO_2 , pero tiene una interacción fuerte con la Al_2O_3 , por su parte Zhao y col. [35] mencionan que el complejo Ni-EDTA puede adsorberse fuertemente sobre la superficie de la alúmina, interfiriendo en la adsorción de Mo(VI) sobre el soporte. Además como reportamos, la especie Ni-EDTA tiene un gran tamaño que genera taponamiento en los poros, la obstrucción del complejo impide que el Mo tenga contacto con el soporte. Es posible que este fenómeno de obstrucción no suceda durante la impregnación sucesiva, debido a que el Ni y el Mo ya se encuentran anclados al soporte cuando se adiciona EDTA. Zhao [35] reporta que la formación del complejo Ni-EDTA debilita la interacción del níquel con el soporte, contribuyendo a la formación de más sitios activos.

Por último, la figura 5.7 muestra que las isotermas de adsorción de N_2 del soporte y catalizadores son curvas de tipo IV típica de mesoporos con histéresis H1 asociada a poros cilíndricos.

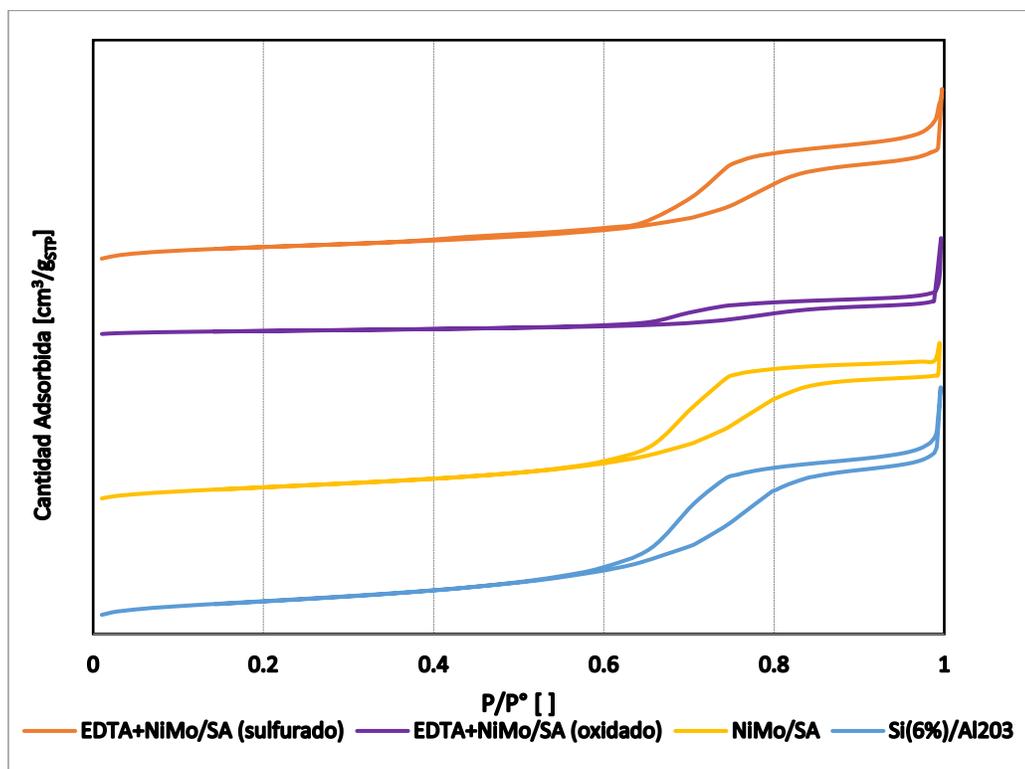


Figura 5.7. Isotermas de fisiorción de nitrógeno de soporte y catalizadores.

En resumen:

- La cubierta de SiO_2 sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuyen el área superficial, tamaño y volumen de poro de la alúmina.
- Al emplear el método de impregnación sucesiva o simultánea de Mo y Ni no se presentan cambios significativos en el área superficial y la distribución de tamaño de poro.
- La adición de EDTA por cualquier método de impregnación obstruye los poros del soporte evitando la interacción del Molibdeno con el soporte. Durante la activación de catalizadores, el EDTA se degrada y desaparece la obstrucción sobre los poros.
- Se encontró una distribución del tamaño de poro no normalizada en el catalizador preparado por impregnación simultánea de Mo, Ni y EDTA, posiblemente a causa que existe una alta interacción del complejo Ni-EDTA con la alúmina y por la obstrucción de los poros por ocasionada por el complejo. La distribución de tamaño de poro es normalizada en los catalizadores preparados con postratamiento de EDTA, posiblemente porque el Mo y Ni se encuentran anclados previamente al soporte.

5.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA REACCIÓN DE HDS DE 4,6-DMDBT.

5.3.1. Actividad catalítica.

Las pruebas de actividad catalítica en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno se realizaron en un reactor Parr por lotes a 320 °C y 1250 psia de presión. El catalizador NiMo/A se utilizó como referencia. La constante de rapidez de reacción (k) se ajustó a una reacción de pseudoprimer orden (ver ANEXO B). Los resultados de la constante de rapidez se muestran en la figura 5.8.

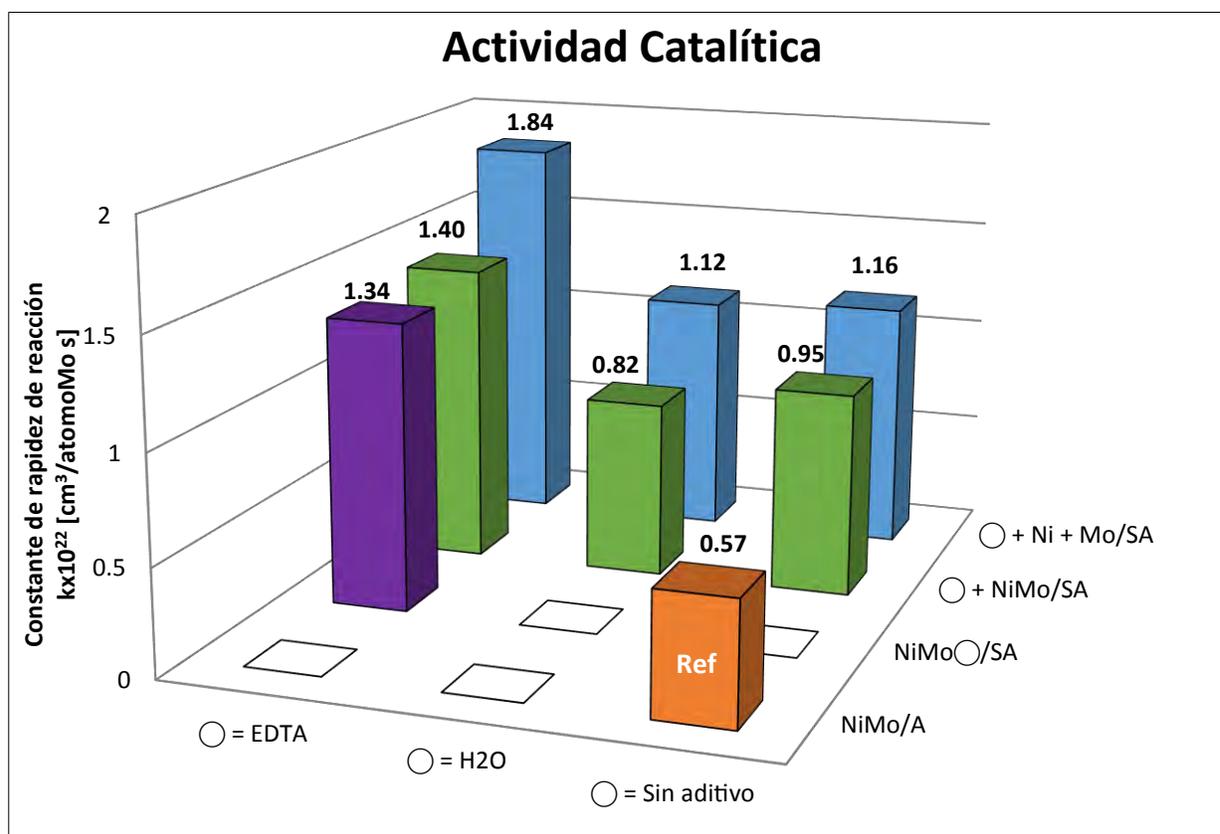


Figura 5.8: Constantes de actividad catalítica de la reacción HDS de 4,6-DMDBT a 320 °C.

El depósito de sílice sobre alúmina mejora la actividad catalítica en un 65 %. La caracterización de los catalizadores permitirá establecer a que se debe la mejora.

La actividad catalítica se ve afectada por el método de impregnación de Mo y Ni empleado. En el catalizador preparado por impregnación sucesiva, la actividad catalítica es 22 % mayor que la del catalizador preparado por impregnación simultánea. Es posible que en la impregnación simultánea exista una competencia entre Ni y Mo por anclarse al soporte, lo que puede ocasionar aglomeración de especies y pérdida de dispersión; en contraparte en la impregnación sucesiva se ancla Mo al soporte y se reimpregna Ni, lo que disminuye la posibilidad de interacción del Ni con el soporte y favorece, durante la sulfuración, la interacción de las especies de Ni con las de Mo.

La rehidratación con agua disminuye 15 % la actividad catalítica de los catalizadores NiMo/SA y Ni+Mo/SA. La disminución en la actividad puede deberse a la redispersión de especies que tienen débil interacción con el soporte para formar especies con interacción fuerte con la alúmina. Esta posibilidad se investigará utilizando TPR.

El uso de agentes quelantes como EDTA en la preparación de catalizadores es para proteger Ni durante la etapa de activación evitando la formación de sulfuros segregados de Ni inactivos y la pérdida de promotor [37]. Los catalizadores preparados con EDTA (sin importar el método de impregnación) tienen los valores más altos de actividad catalítica, posiblemente debido al incremento de la promoción.

El postratamiento con EDTA incrementa respectivamente 45% y 55% la actividad catalítica de NiMo/SA y Ni+Mo/SA, lo que apunta a la posibilidad de que el EDTA se coordine con el Níquel depositado sobre el catalizador.

La actividad catalítica del catalizador NiMoEDTA/SA (impregnación simultánea) es menor que las actividades de los catalizadores con postratamiento de EDTA. Esto puede estar relacionado con el hecho de que los resultados de caracterización textural indican que en la impregnación simultánea existe una dispersión heterogénea causada por el taponamiento del EDTA en los poros del soporte.

5.3.2. Análisis de distribución de productos

Los productos principales de la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT provienen de dos rutas de reacción: desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HYD). Mediante la DDS se obtiene dimetildifenilo (DMDFL), mientras que por la ruta HYD se produce metilciclohexiltolueno (MCHT) y dimetildiciclohexilo (DMDCH). En la figura 5.9 se muestra un esquema simplificado de las rutas de reacción [3].

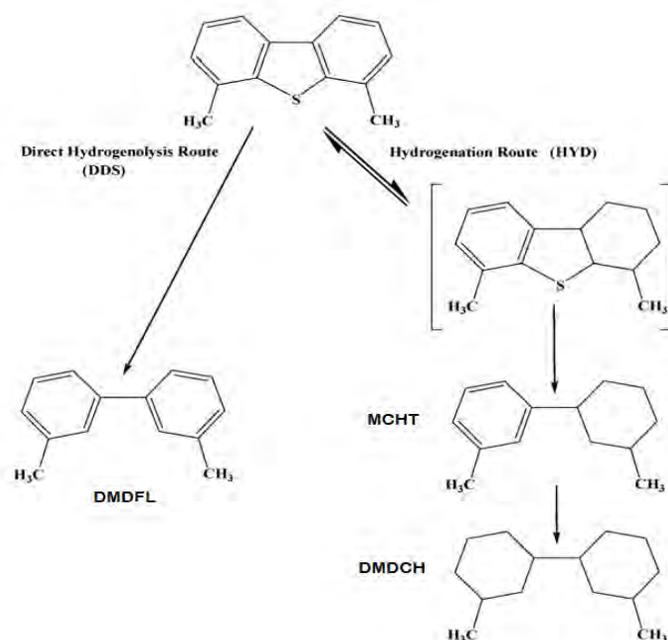


Figura 5.9: Rutas de reacción de la HDS de 4,6-DMDBT.

Con la técnica analítica de cromatografía de gases se cuantificaron los productos de reacción. Con los valores obtenidos se calculó la conversión del 4,6-DMDBT, y el rendimiento de productos que se definen por las formulas:

$$\text{conversión} = \frac{N_{4,6\text{-DMDBT}}^0 - N_{4,6\text{-DMDBT}}^t}{N_{4,6\text{-DMDBT}}^0}$$

$$\text{rendimiento} = \frac{N_i^t}{N_{4,6\text{-DMDBT}}^0}$$

Donde:

$N_{4,6-DMDBT}^0$: moles al inicio de reacción de 4,6-DMDBT en la mezcla reaccionante.

$N_{4,6-DMDBT}^t$: moles de 4,6-DMDBT en el tiempo t de reacción.

N_i^t : moles del producto i en el tiempo t de reacción.

La selectividad se define como la capacidad de un catalizador para promover preferentemente alguna de las dos rutas de reacción. Para determinar la selectividad (θ), se calcula la relación de constante de rapidez de hidrogenación y constante de rapidez de desulfuración directa. La selectividad en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se expresa:

$$selectividad(\theta) = \frac{k_{HYD}}{k_{DDS}}$$

En la tabla 5.1 se muestran los resultados de selectividad a la conversión de 50 %:

Tabla 5.1: Selectividad de la rutas de reacción de la HDS de 4,6-DMDBT

Catalizador	$k_{GLOBAL} * 10^{22}$ [cm ³ /atomo Mo s ⁻¹]	$k_{HYD} * 10^{22}$ [cm ³ /atomo Mo s ⁻¹]	$k_{DDS} * 10^{22}$ [cm ³ /atomo Mo s ⁻¹]	Selectividad (k_{HYD}/k_{DDS})
NiMo/A	0.566	0.487	0.079	6.16
NiMo/SA	0.953	0.848	0.106	8.03
Mo+Ni/SA	1.161	1.055	0.106	9.99
EDTA+NiMo/SA	1.400	1.290	0.110	11.70
EDTA+Ni+Mo/SA	1.838	1.699	0.138	12.29
NiMoEDTA/SA	1.343	1.233	0.110	11.24
H ₂ O+NiMo/SA	0.825	0.729	0.096	7.62
H ₂ O+Ni+Mo/SA	1.123	1.017	0.105	9.65

Como se observa en la tabla 5.1, la selectividad de todos catalizadores es preferentemente por la ruta de hidrogenación, debido al impedimento estérico que presenta la molécula de 4,6-DMDBT. El soporte SiO₂/Al₂O₃ favorece la ruta de hidrogenación, posiblemente porque el soporte favorece la formación de cristales de MoS₂ con apilamiento de varias capas.

Ramírez y col. [4] reportan que la incorporación de sílice sobre alúmina incrementa las funciones hidrogenantes del catalizador, lo que favorece la ruta hidrogenación-desulfuración.

La adición de EDTA aumenta la selectividad por la ruta de hidrogenación. Algunos estudios [35,36] reportan que la adición de agente quelante favorece la ruta hidrogenación debido al incremento de la promoción de Níquel.

En resumen:

- La actividad catalítica para la HDS de 4,6-DMDBT se mejora con el soporte alúmina cubierta con sílice, la impregnación sucesiva de Mo-Ni, y el postratamiento con EDTA.
- La rehidratación de catalizadores causa baja en la actividad catalítica.
- El catalizador EDTA+Ni+Mo/SA tiene la mejor actividad catalítica.
- Los catalizadores presentan mayor selectividad por la ruta de hidrogenación.
- La hidrogenación se favorece con el uso del soporte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y con la adición de EDTA.

5.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER DE ADSORCIÓN DE CO.

La actividad catalítica de los catalizadores para HDS está relacionada con vacantes aniónicas o mejor conocidas como sitios coordinativamente insaturados (CUS por sus siglas en ingles), dichos sitios se localizan en los bordes de los cristales de la fase activa. El uso de moléculas sonda es una manera adecuada para caracterizar las vacancias, gracias a la adsorción que existe entre la sonda y la vacancia, la cual puede ser medida por espectroscopia vibracional de infrarrojo. La molécula de monóxido de carbono (CO) es usada como molécula sonda para caracterizar las vacancias debido a que no forma reacciones indeseables entre el CO y la fase sulfurada.

Algunos estudios [5,6] han encontrado bandas características en los catalizadores de NiMo, a las cuales les han asignado las posibles vacancias de la fase activa, para cada posición del pico se tiene la incertidumbre $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$. En la tabla 5.2, se muestran las asignaciones de la bibliografía:

Tabla 5.2. Asignaciones de las bandas en espectros de FTIR de la adsorción de CO para catalizadores NiMo.

Posición del pico cm^{-1}	Asignación
2060	Mo en bordes parcialmente promovidos
2085	Mo en bordes parcialmente promovidos
2110	Mo no promovido
2120	Fase Ni-Mo-S 100% promovido
2156	OH's del soporte
2190	Al^{3+} acido de Lewis

En esta técnica se introducen pequeñas dosis de CO hasta 1 Torr al equilibrio, entre cada pulso se obtiene un espectro infrarrojo de la adsorción de CO sobre el catalizador. En la figura 5.10, se muestra un ejemplo de la evolución de las bandas al introducir la molécula sonda.

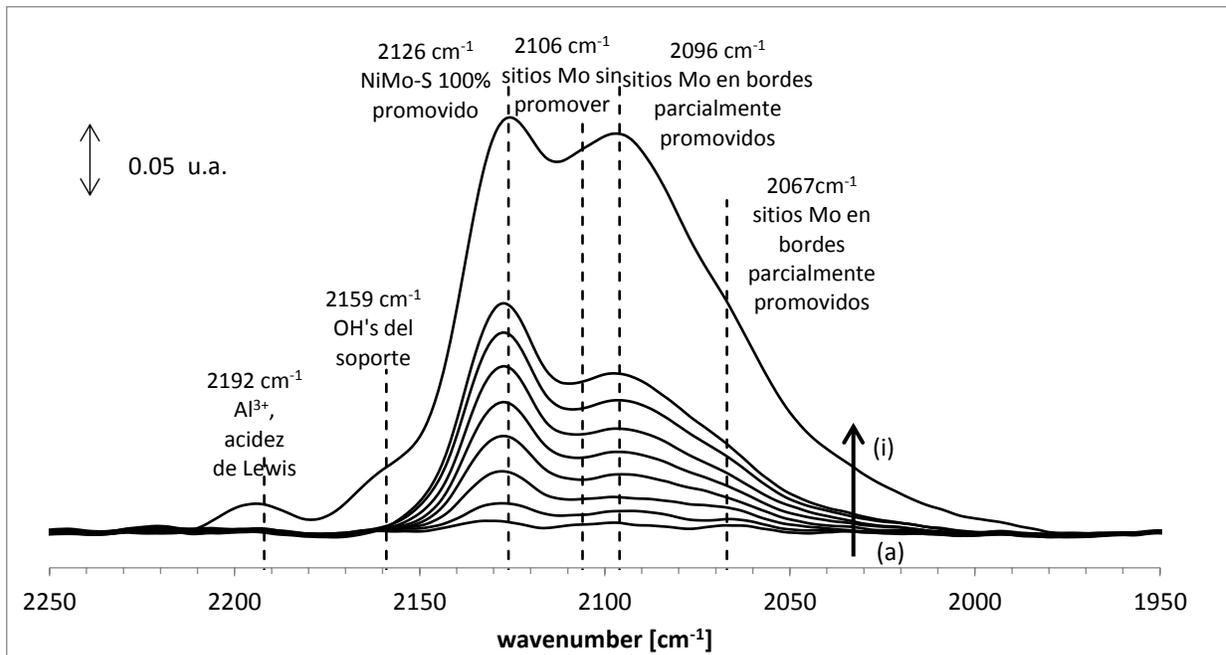


Figura 5.10: Espectrograma infrarrojo de la adsorción de CO del catalizador NiMoEDTA/SA a) 10 mTorr, b) 20 mTorr, c) 30 mTorr, d) 40 mTorr, e) 50 mTorr, f) 60 mTorr, g) 70 m Torr, h) 80 mTorr, i) 1 Torr al equilibrio.

Como se puede observar en la figura 5.10, la absorbancia de cada espectro aumenta conforme se introduce más cantidad de CO a la superficie del catalizador. En el espectro a 1 Torr al equilibrio se puede apreciar la presencia de especies promovidas y no promovidas, así como

bandas provenientes del soporte. Con el uso de CO como molécula sonda para catalizadores NiMo, no es posible cuantificar con exactitud la cantidad de sitios promovidos y no promovidos debido a que la adsorción de CO con los sitios sulfurados se da desde los primeros pulsos (10, 20, 30 mTorr), dificultando la determinación de los coeficientes de adsorción de cada banda.

En la figura 5.10, se observa que la adsorción de CO se da desde el inicio en las bandas 2126 y 2090 cm^{-1} asignadas a sitios Ni-Mo-S 100 % promovidos (un borde de Mo totalmente sustituido de Ni) y sitios Ni-Mo-S parcialmente promovidos. En el segundo pulso la relación de intensidades de ambas bandas es similar. A partir del tercer pulso la banda en 2126 cm^{-1} crece más rápido probablemente por la contribución de la adsorción en 2106 cm^{-1} asignada a Mo sin promover. A 1 Torr al equilibrio la banda a 2090 cm^{-1} llega a la misma intensidad que la banda 2126 cm^{-1} , posiblemente por la contribución de la banda a 2060 cm^{-1} referida a bordes de Mo parcialmente promovidos. Este comportamiento encontrado en todos los catalizadores con EDTA, nos permite decir que la banda en 2085 cm^{-1} debe ser asignada a sitios activos de la fase Ni-Mo-S, en vez de sitios inactivos S_x como menciona [5]. El argumento anterior puede ser confirmado con la actividad catalítica de los catalizadores con EDTA, debido a que estos presentan la mejor actividad catalítica y selectividad por la ruta de hidrogenación.

En la figura 5.11 se muestran los espectros a 1 Torr de los catalizadores en fase sulfurada. Para comparar los espectros cualitativamente se obtiene la deconvolución del espectro a 1 Torr al equilibrio, las asignaciones de la literatura reportadas en la tabla 5.2 se emplean como patrones de referencia (ver ANEXO C).

En la figura 5.11 se observa que el catalizador soportado sobre Al_2O_3 tiene picos intensos en 2190 y 2156 cm^{-1} , estas bandas disminuyen en todos los catalizadores soportados en $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; indicando una disminución en los centros de Lewis Al^{3+} y cantidad de OH's en la superficie. Chicas [41] reporta que las cantidades de OH's enlazados a Al^{3+} en coordinación tetraédrica disminuyen cuando se recubre con sílice la superficie del alúmina.

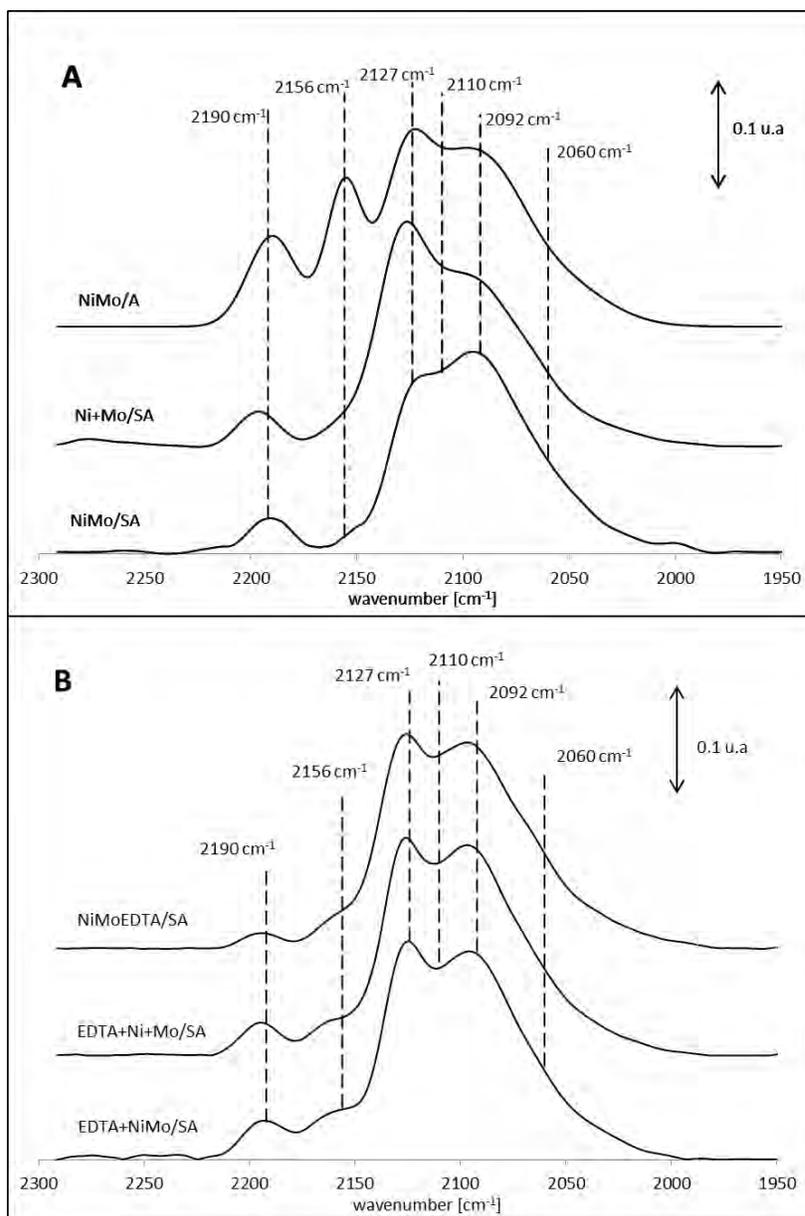


Figura 5.11: Espectros de infrarrojo de la adsorción de CO a 1 Torr al equilibrio: A) NiMo/A, Ni+Mo/SA, NiMo/SA; B) NiMoEDTA/SA, EDTA+Ni+Mo/SA, EDTA+NiMo/SA.

El espectro de Ni+Mo/SA muestra la banda más intensa en 2120 cm^{-1} , por su parte NiMo/SA tiene su banda más intensa en 2192 cm^{-1} . Este resultado puede indicar que la preparación por impregnación sucesiva de Mo y Ni, forma mayor cantidad de bordes de Mo totalmente promovidos. El resultado anterior se refleja en la actividad catalítica de Ni+Mo/SA vs NiMo/SA ($1.16 \text{ vs } 0.95 \text{ cm}^3/\text{atomo}_{\text{Mo}} \text{ s}$)

En los espectros de los catalizadores con EDTA se observan dos bandas intensas en 2127 y 2092 cm^{-1} que están asociadas respectivamente a bordes de Mo totalmente y parcialmente promovidos. La deconvolución de la tabla C.3 (ver anexo C) muestra que la intensidad del pico 2110 cm^{-1} asociado a Mo sin promover disminuye en los catalizadores con EDTA. Estos resultados indican que la promoción aumenta cuando se usa EDTA durante la preparación.

5.4.1. *Obtención de la frecuencia de un ciclo catalítico: Turnover frequency (TOF)*

En catálisis heterogénea se considera a la frecuencia de un ciclo catalítico (Turnover frequency, TOF por sus siglas en inglés) como la capacidad de un sitio activo para realizar un ciclo de reacción por unidad de tiempo [7]. Para las reacciones de HDS se expresa como la actividad intrínseca de los sitios activos de Mo. Se requiere por lo tanto cuantificar el número de sitios catalíticos. La forma de calcular el TOF en una reacción es:

$$TOF = \frac{k * moles_{4,6-DMDBT}}{moles_{sitios\ activos}}$$

Donde:

$k [s^{-1}]$: es la constante de rapidez de reacción, obtenida a partir de la regresión lineal de pseudo primer orden ($\ln C_i/C_0$ vs tiempo).

$Moles_{4,6-DMDBT} [mol]$: Cantidad de moles de alimentación de reactivo limitante.

$Moles_{sitios\ activos} [mol]$: Cantidad de moles de sitios activos presentes en el catalizador.

La cantidad de sitios activos se pueden calcular a partir de los resultados obtenidos en espectroscopia infrarroja de adsorción de CO; este procedimiento es reportado por [8] (ver anexo C). El uso de CO como molécula sonda en catalizadores NiMo, no permite distinguir con claridad los sitios promovidos y los sitios no promovidos, por lo que el coeficiente de extinción y el cálculo de sitios activos engloban a ambos tipos de sitios, por lo cual el $TOF_{promedio}$ se refiere a la actividad catalítica por sitio activo sulfurado. En la figura 5.12 se muestran los resultados de TOF_{prom} .

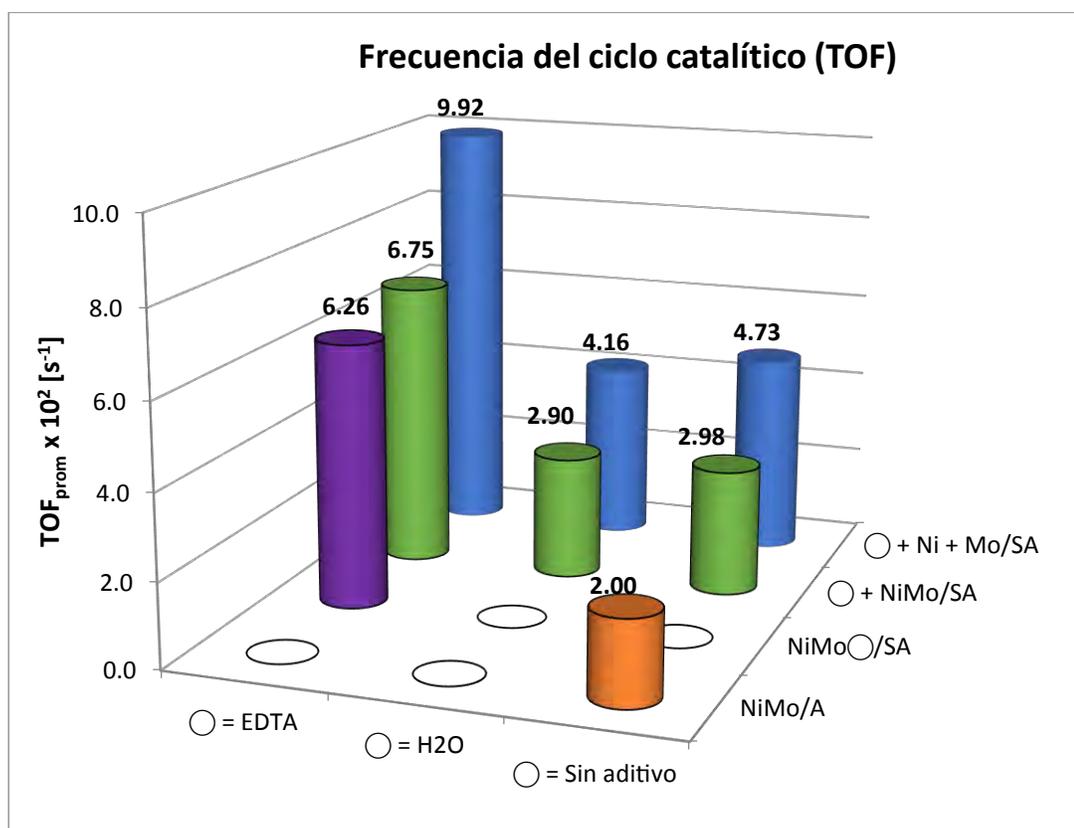


Figura 5.12: TOF (s^{-1}) por sitio activo sulfurado de catalizadores tipo NiMo.

Los resultados de TOF_{prom} conservan la misma tendencia que los resultados en las constantes de rapidez de reacción (ver figura 5.8). El TOF_{prom} es más grande en Ni+Mo/SA que en NiMo/SA. Por su parte, el TOF_{prom} disminuye cuando se realiza una rehidratación a los catalizadores.

Los catalizadores con EDTA tienen los mejores resultados de TOF. Este resultado puede deberse al aumento en la promoción causado por la adición de EDTA.

En resumen, la técnica de adsorción de CO sugiere:

- El depósito de sílice sobre alúmina disminuye los centros de Lewis Al^{3+} y los OH's enlazados a Al^{3+} en coordinación tetraédrica.
- El método de impregnación sucesiva (Ni+Mo) favorece la formación de bordes de Mo totalmente, el método de impregnación simultánea (NiMo) forma bordes de Mo parcialmente promovidos.

- La incorporación de EDTA durante la preparación de catalizadores disminuye la cantidad de bordes de Mo no promovidos y aumenta los bordes de Mo totalmente y parcialmente promovidos. Por lo cual EDTA aumenta la promoción de Ni.
- Las tendencias de TOF_{prom} son las mismas que las descritas en la constante de rapidez de reacción.

5.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

TPR es una técnica desarrollada para conocer el patrón y el grado de reducción de las fases oxidadas presentes. En este apartado se analizará el efecto del soporte, del método de impregnación, y la rehidratación de los catalizadores en fase oxidada. Todos los catalizadores estudiados contienen la misma concentración, 8 %masa de Mo y 3 %masa de Ni. En la tabla 5.3, se tienen los patrones de reducción de un sistema $SiO_2-Al_2O_3$.

Tabla 5.3: Asignación de especies para TPR de catalizadores SiO_2/Al_2O_3

Temperatura	Asignación	Referencia
< 425 °C	La reducción parcial de Molibdeno Octaédrico ($Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$), polimolibdatos y heteropolimolibdatos (polimolibdatos enlazados a Ni)	9,10,12,13
425 - 675 °C	a) La reducción del bulto MoO_3 , b) La reducción de Níquel ($Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$), c) La reducción de $Al_2(MoO_4)_3$	9,10,11
> 675 °C	a) La reducción de Mo altamente enlazado al soporte como Mo tetraédrico, b) La completa reducción de $Mo^{4+} \rightarrow Mo^0$	9,11,12

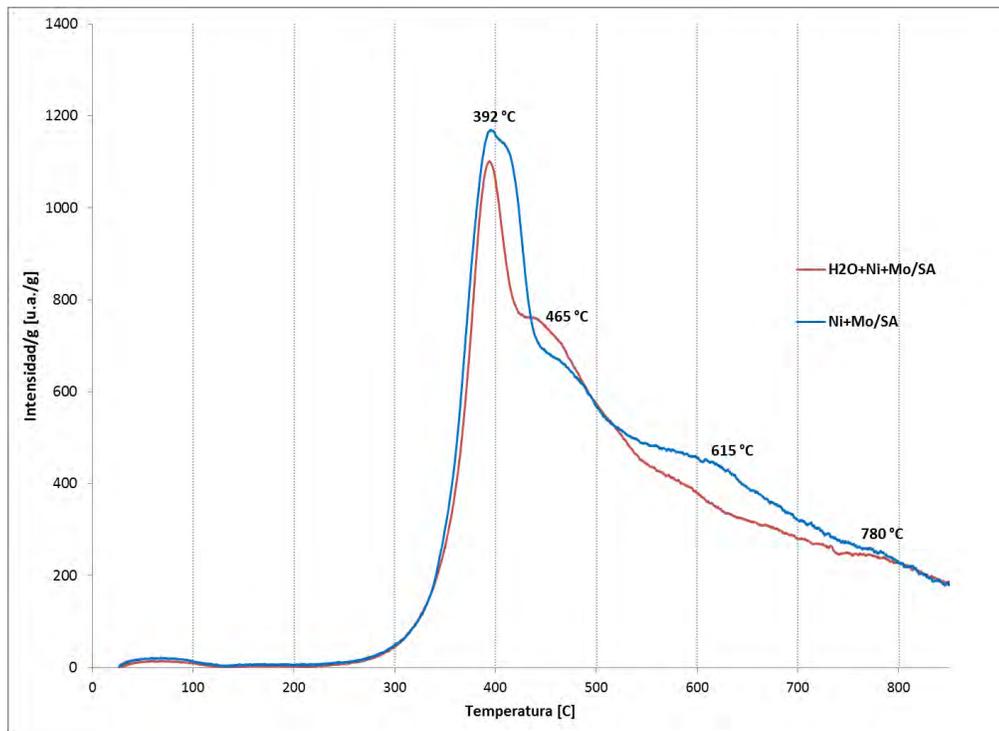


Figura 5.13: TPR de catalizadores preparados por impregnación sucesiva: Ni+Mo/SA y H₂O+Ni+Mo/SA

En la figura 5.13, el termograma de Ni+Mo/SA muestra dos picos intensos en 392 y 410 °C, que se asigna a la reducción de Mo octaédrico y molibdatos. Se presenta un hombro entre 430-520 °C con máximo en 465 °C y otro hombro entre 540 a 660 °C con máximo en 605 °C, estos hombros pertenecen a la reducción de MoO₃ en bulto. A alta temperatura se encuentra un hombro en 781 °C que se atribuye a la reducción de Mo tetraédrico y la segunda reducción de Mo octaédrico.

Al comparar el termograma de Ni+Mo/SA con el de H₂O+Ni+Mo/SA (rehidratado)(Fig. 5.13), la señal en 392 °C decrece y el pico en 410 °C desaparece, este resultado puede indicar que disminuye la reducibilidad de Mo octaédrico y molibdatos. En el catalizador rehidrato aumenta la intensidad en la señal de 446 °C y aparecen hombros en 530 °C y 574 °C, lo cual indica que aumenta la reducibilidad de MoO₃ en bulto. Las intensidades en 785 °C de Ni+Mo/SA y

H₂O+Ni+Mo/SA son idénticas, lo cual indica que la rehidratación no modifica la reducibilidad de Mo tetraédrico.

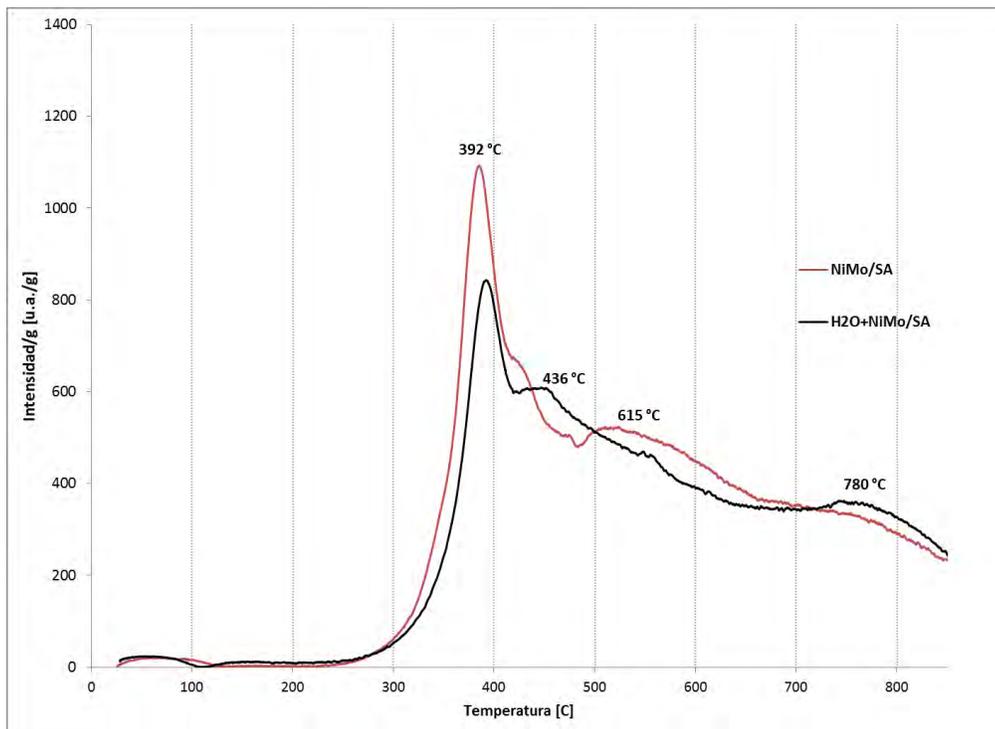


Figura 5.14: TPR de catalizadores preparados por impregnación simultánea: NiMo/SA y H₂O+NiMo/SA

En la figura 5.14, se presentan los termogramas de NiMo/SA y H₂O+NiMo/SA (rehidratado). Para NiMo/SA la señal en 394 °C es mayor que el catalizador rehidratado. En NiMo/SA se observa un hombro en 435 °C, una baja de la intensidad entre 440-480 °C, y una panza entre 480-660 °C con máximo en 530 °C; por su parte en H₂O+NiMo/SA se forma una señal en 435 °C. Por último, en el catalizador rehidratado se forma una panza en 780 °C. Estos resultados pueden indicar que cuando se rehidratan los catalizadores, las especies de Mo⁶⁺ octaédrico, molibdatos y polimolibdatos, se transforman en especies de Mo⁶⁺ tetraédrico.

Cordero y col. [13] mencionan que el agua es capaz de disolver aquellas especies que tienen baja interacción con el soporte, como el caso de polimolibdatos y heteropolimolibdatos. Por su parte Brito y col. [14] mencionan que la interacción de Mo - soporte es fuerte cuando el soporte es Al₂O₃, sin embargo a medida que se incrementa la concentración de SiO₂ sobre Al₂O₃ se debilita la interacción Mo-soporte, favoreciendo la formación de polimolibdatos.

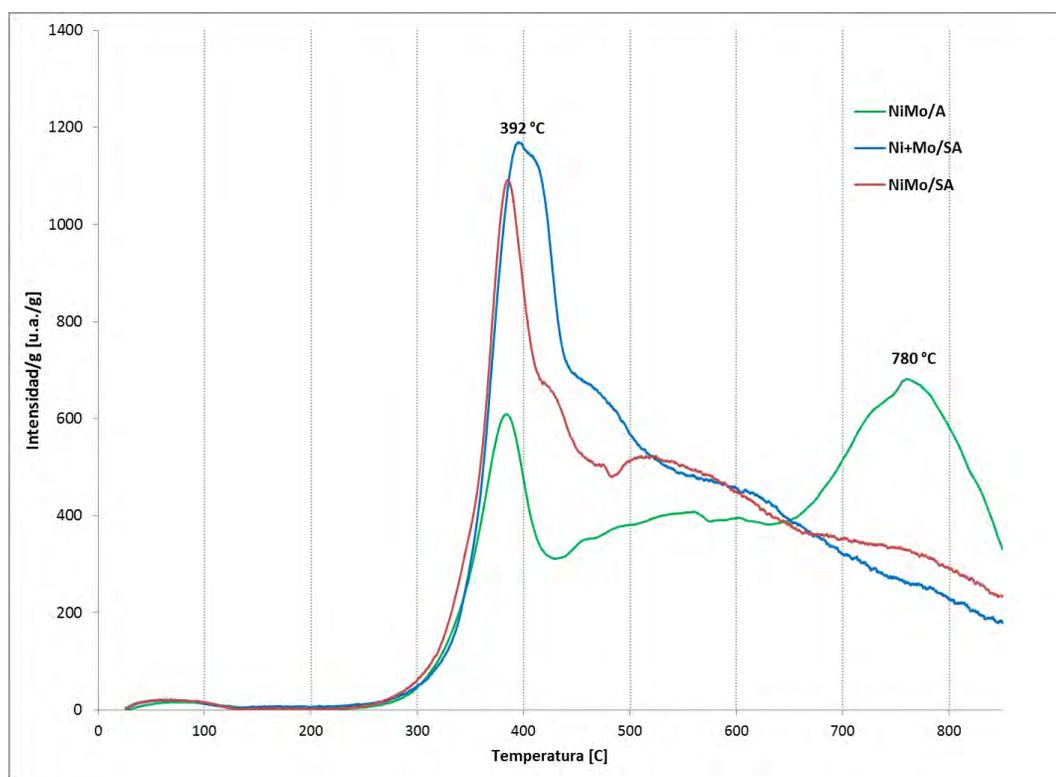


Figura 5.15: TPR de catalizadores Ni+Mo/SA, NiMo/SA, NiMo/A

En la figura 5.15, se muestran los termogramas de Ni+Mo/SA, NiMo/SA, NiMo/A. En 392 °C se observa que la intensidad de Mo octaédrico es: NiMo/A < NiMo/SA < Ni+Mo/SA. En NiMo/A se presenta un pico inmenso entre 650-850 ° C con máximo en 765 °C, que se asigna a la reducción de Mo tetraédrico, esta señal es muy baja en los catalizadores con sílice.

Los resultados anteriores pueden indicar que el soporte influye en la distribución de las especies de Molibdeno debido a la fuerza de interacción Mo-soporte. En Al₂O₃ la interacción es fuerte lo cual contribuye a la formación de Mo tetraédrico. Por su parte con el soporte SiO₂/Al₂O₃ se presenta menor interacción Mo-soporte, lo que facilita la reducción de Mo octaédrico, polimolibdatos y heteropolimolibdatos de Ni.

5.5.1. Consumo de hidrógeno de reducción.

Para poder comparar la reducción de las especies de Mo en cada catalizador se calcula el consumo de H₂ y la fracción de especies. En la tabla 5.4 se observa el consumo de hidrógeno de cada uno de los catalizadores. Para su estimación se calcula el área bajo la curva del termograma

desde 0 a 850 °C, también se divide el termograma en regiones de acuerdo a las asignaciones reportadas en la tabla 5.3 (ver anexo D).

Tabla 5.4. Consumo de hidrógeno de reducción de los catalizadores por medio de TPR

Catalizador	Consumo de Hidrógeno [μmol]		
	Total	0-675 °C	675-850 °C
Ni+Mo/SA	1 137	932	206
H ₂ O+Ni+Mo/SA	1 034	843	191
NiMo/SA	1 092	848	245
H ₂ O+NiMo/SA	1 020	762	258
NiMo/A	1 052	618	435

En la figura 5.16 se reporta la fracción de especies (α), que se define como la fracción de consumo de hidrógeno en cada especie con respecto al consumo de hidrógeno total.

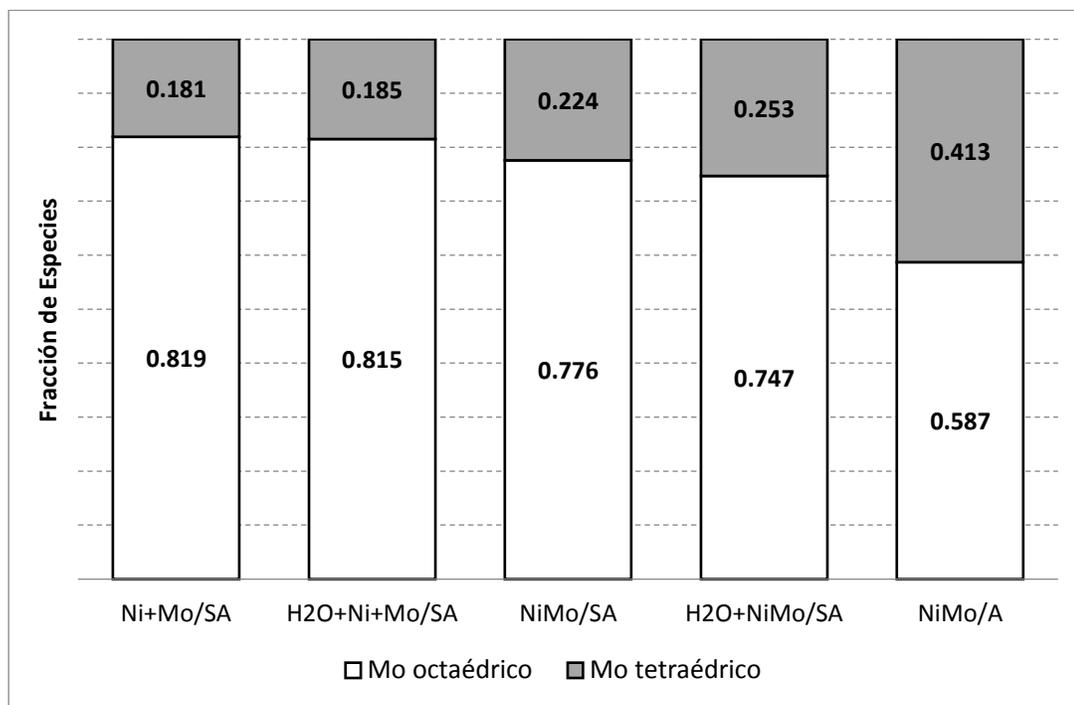


Figura 5.16: Fracción de especies de los catalizadores.

De acuerdo a figura 5.16, la fracción de Mo octaédrico es: NiMo/A < H₂O+NiMo/SA < NiMo/SA < H₂O+Ni+Mo/SA < Ni+Mo/SA. Damyanova y col. [15] mencionan que Mo octaédrico y los heteropolimolibdatos de Ni son óxidos precursores de la fase sulfurada con más alta actividad

catalítica. Las propiedades del catalizador que favorecen la reducibilidad de Mo octaédrico, molibdatos y heteropolimolibdatos son: el soporte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, la preparación por impregnación sucesiva de Mo y Ni, y la no-rehidratación de catalizadores; estas propiedades coinciden con las que tienen mayor actividad catalítica.

El catalizador de alúmina presenta fracción de Mo tetraédrico mayor que los catalizadores de sílice-alúmina, lo cual indica que el depósito de sílice sobre alúmina dificulta la presencia de Mo tetraédrico y facilita la formación de Mo octaédrico. Las especies de Mo tetraédrico son consideradas como precursoras de baja actividad catalítica [15]. Este resultado se refleja en el catalizador NiMo/SA que tiene mejor actividad que NiMo/A (0.95 vs 0.56×10^{-22} $\text{cm}^3/\text{at Mo s}$).

Por otro lado, cuando se rehidratan NiMo/SA y Ni+Mo/SA el consumo de hidrógeno (Fig 5.15) y la fracción de Mo octaédrico (Fig 5.16) disminuyen, por su parte aumenta la fracción de Mo tetraédrico, lo cual indica que la rehidratación redissuelve a las especies de Mo octaédrico polimolibdatos y heteropolimolibdatos, transformándolas en especies de Mo tetraédrico. Es posible que las especies de baja interacción soporte-Mo migren a zonas con alta fuerza de interacción Mo-soporte, tal como alúmina sin recubrimiento de sílice. Este resultado puede explicar la baja en la actividad catalítica cuando se rehidratan los catalizadores.

En resumen con la técnica de TPR se puede decir:

- La presencia de cristales de Mo octaédrico, polimolibdatos y heteropolimolibdatos de níquel, contribuyen al mejoramiento de la actividad catalítica debido a que estas especies interactúan débilmente con el soporte.
- La alúmina favorece la formación de especies inactivas de Mo tetraédrico. El depósito de sílice sobre la alúmina ayuda a disminuir especies inactivas, y favorece la formación de Mo octaédrico considerado especie precursora de actividad catalítica.
- La rehidratación del catalizador redistribuye las especies que interactúan débilmente con el soporte, como Mo octaédrico, molibdatos y polimolibdatos, estas especies se transforman en Mo tetraédrico, que causan baja en la actividad catalítica.
-

5.6. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

5.6.1. DRS-UV-Visible-NIR

La caracterización de catalizadores por medio de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS-UV-Visible-NIR) permite estudiar las propiedades electrónicas y estructurales tanto de las especies depositadas como del soporte. Se analiza el espectro en un rango de longitud de onda entre 2600-200 nm. La adsorbancia obtenida en los espectros es transformada por la función de Kubelka-Munk.

En la figura 5.17 se muestran los espectros de catalizadores oxidados NiMo/SA y Ni+Mo/SA. La función de Kubelka-Munk se grafica a la izquierda y su logaritmo a la derecha.

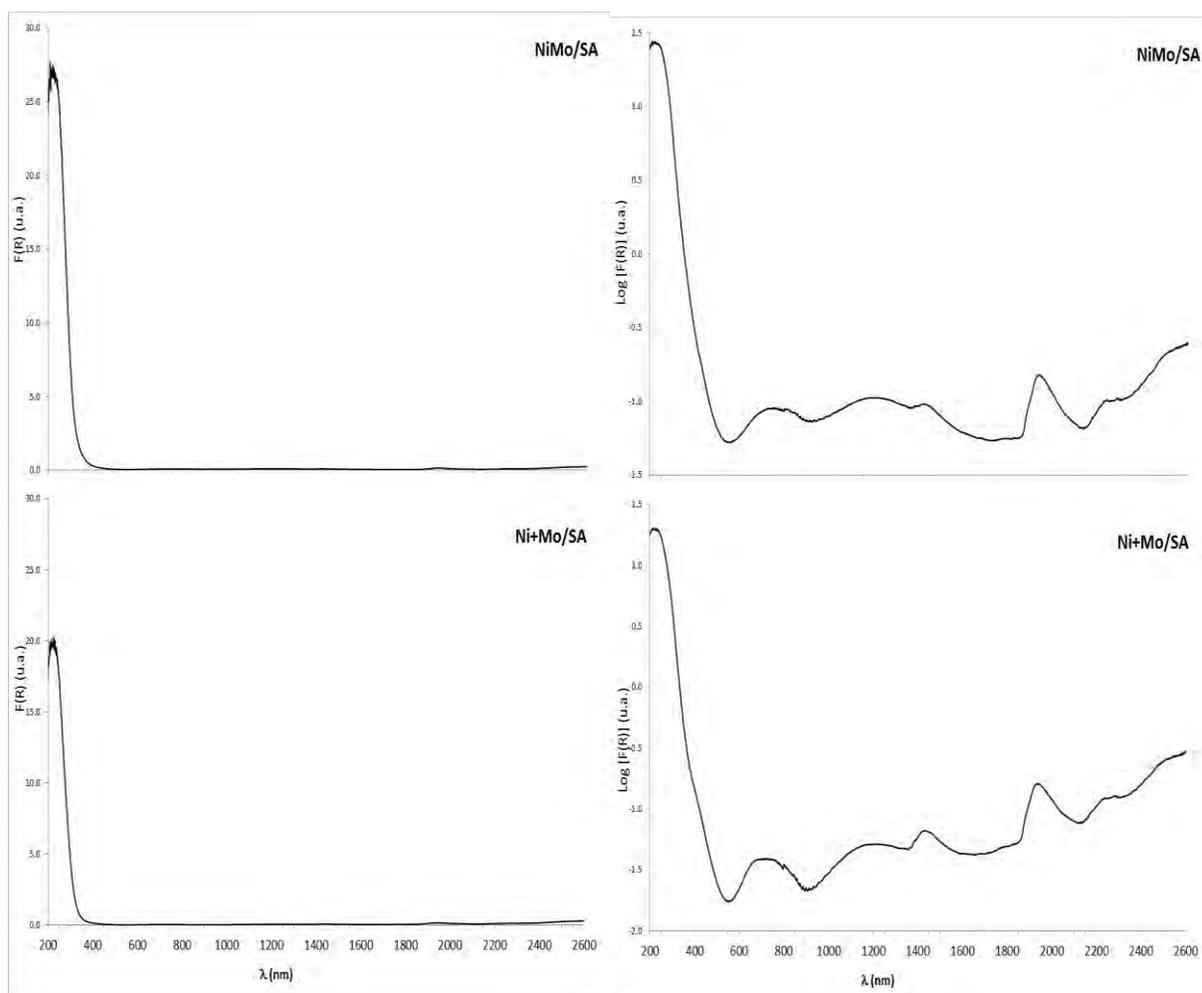


Figura 5.17: Espectros DRS UV-Visibles-NIR de catalizadores NiMo/SA (impregnación simultanea) y Ni+Mo/SA (impregnación sucesiva). (Izquierda) función de Kubelka-Munk, (derecha) logaritmo de la función de Kubelka-Munk.

En la figura 5.18. se ilustran los espectros de especies patrón de Heptamolibdato de Amonio [HMA], Nitrato de Níquel [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$], etildiaminotetracético [EDTA], y del soporte [$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$].

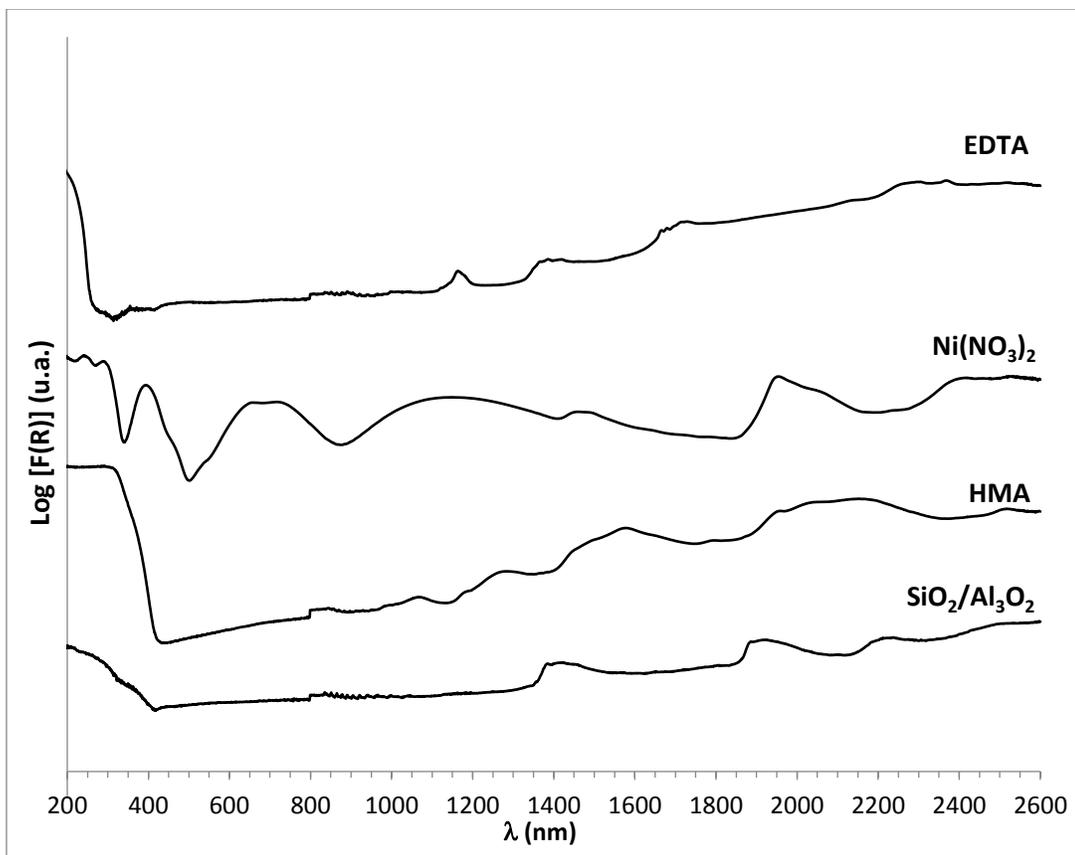


Figura 5.18: Espectros DRS UV-Visibles-NIR del soporte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, y las especies HMA, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y EDTA.

Para todos los espectros se observa una ligera línea recta en 820 nm, que indica el cambio de lámpara durante la lectura del espectro. En el espectro del soporte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ hay picos con máximos en 1421, 1914 y 2226 nm (Fig 5.18), estos picos se mantienen en los catalizadores NiMo/SA y Ni+Mo/SA (Fig 5.17). Los picos están asociados a los OH's del soporte.

En el espectro del HMA, las bandas que van de 1180-1370, 1400-1730, y 1880-2350 nm están asociadas a los grupos amonios. Estas señales no se observan en los catalizadores calcinados NiMo/SA y Ni+Mo/SA, por lo cual el HMA desaparece durante la calcinación.

En la figura 5.17, NiMo/SA y Ni+Mo/SA poseen una banda intensa que crece a partir de 560 nm, dicha banda posee un hombro entre 380-560 nm. De acuerdo a la literatura [16,17], el

borde de transferencia de carga entre oxido y molibdeno ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$) inicia entre 380-400 nm. La presencia del hombro entre 400-560 nm puede atribuirse a la presencia de una fase mixta de Ni^{2+} octaédrico y tetraédrico [18-21]. El Ni^{2+} tetraédrico puede estar presente en compuestos como $NiMoO_4$, espinela de $NiAl_2O_4$, [19] y la banda en 400 nm puede estar asociada a NiO en bulto [42]. La formación de los compuestos anteriores ocasiona perdida en la dispersión y promoción de Ni, debido a que son considerados inactivos para la HDS.

En los espectros de $NiMo/SA$ y $Ni+Mo/SA$ se observa una banda asimétrica entre 570-910 nm con un máximo en 730 nm y un hombro en 680 nm, es posible que el hombro indique la presencia de Ni^{2+} tetraédrico y la formación de espinela de $NiAl_2O_4$, y $NiMoO_4$, [16,19]. También en los espectros de ambos catalizadores se observa una banda ancha entre 930-1650 nm con un pico en 1440 nm que proviene de los $OH's$ del soporte. La señal de la banda ancha entre 930-1380 nm proviene de Ni octaédrico que es considerado precursor de la promoción en la fase Ni-Mo-S [16].

La energía del borde de absorción se obtiene al graficar $[F(R) \cdot hv]^2$ vs energía, [11] (Figura 5.17) (ver Anexo E). En la gráfica se traza una línea recta que toca la mayor cantidad de puntos. El valor de la E_g se determina en el punto en el que cruza la línea recta y el eje de energías en $[F(R) \cdot hv]^2 = 0$.

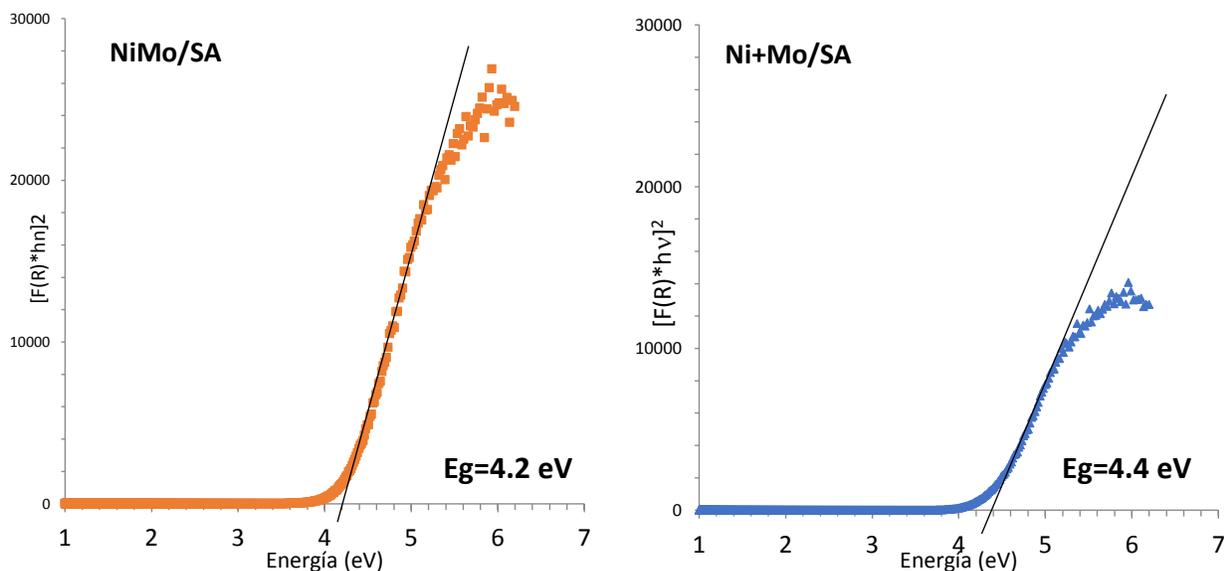


Figura 5.19: Borde de absorción de catalizadores $NiMo$ preparados por diferentes métodos de impregnación. $NiMo/SA$ (impregnación simultanea) y $Ni+Mo/SA$ (impregnación sucesiva).

Analizando las gráficas de las figuras 5.17 y 5.19, se puede decir que la transferencia de carga de los catalizadores NiMo/SA y Ni+Mo/SA proviene de una sola transición de Mo en geometría octaédrica, porque:

- La banda ubicada entre 200-380 nm no presenta picos que indiquen la presencia de molibdeno tetraédrico (Fig 5.17)
- El borde de transición se ajusta bastante bien a una sola línea recta (Fig 5.19)

La energía de borde (E_g) ayuda a comparar cualitativamente el tamaño de las partículas o clústeres de los catalizadores. Weber [22] reporta que entre mayor es el valor de energía de borde, menor es el tamaño del clúster y la dispersión aumenta. De acuerdo a la Figura 5.19, NiMo/SA posee $E_g = 4.20$ eV, y Ni+Mo/SA tiene $E_g = 4.40$ eV, este resultado indica que la preparación por impregnación sucesiva de Mo y Ni forma clústeres de menor tamaño y mejora la dispersión que la preparación por impregnación simultánea. Este resultado se refleja en la actividad catalítica de Ni+Mo/SA vs NiMo/SA (1.16 vs 0.95×10^{-22} cm³/at Mo s). Por otro lado, en los catalizadores con EDTA (fase oxidada) se presenta una banda intensa entre 750-1355 nm con máximo en 1030 nm y una banda entre 450-750 nm con máximo en 600 nm, las cuales indican la formación de Ni²⁺ octaédrico en interacción con EDTA [23,24]. El anterior resultado indica que el postratamiento con EDTA coordina el Ni depositado sobre el catalizador.

La banda entre 450-750 nm presenta diferencias de simetría, en NiMoEDTA/SA la banda es simétrica, en Ni+Mo+EDTA/SA es ligeramente asimétrica y en NiMo+EDTA/SA es asimétrica. La asimetría de la banda puede estar relacionada con la presencia de la señal en 680 nm (ver figura 5.17) que corresponde a Ni²⁺ tetraédrico proveniente de compuestos inactivos como espinela de NiAl₂O₄, NiMoO₄, y NiO. También, en el espectro de los catalizadores con EDTA desaparece el hombro entre 400-560 nm que existía en los catalizadores sin EDTA. La asimetría y disminución del hombro en 400-560 nm pueden indicar que el EDTA es capaz de coordinarse con una parte de Ni²⁺ tetraédrico proveniente de compuestos inactivos.

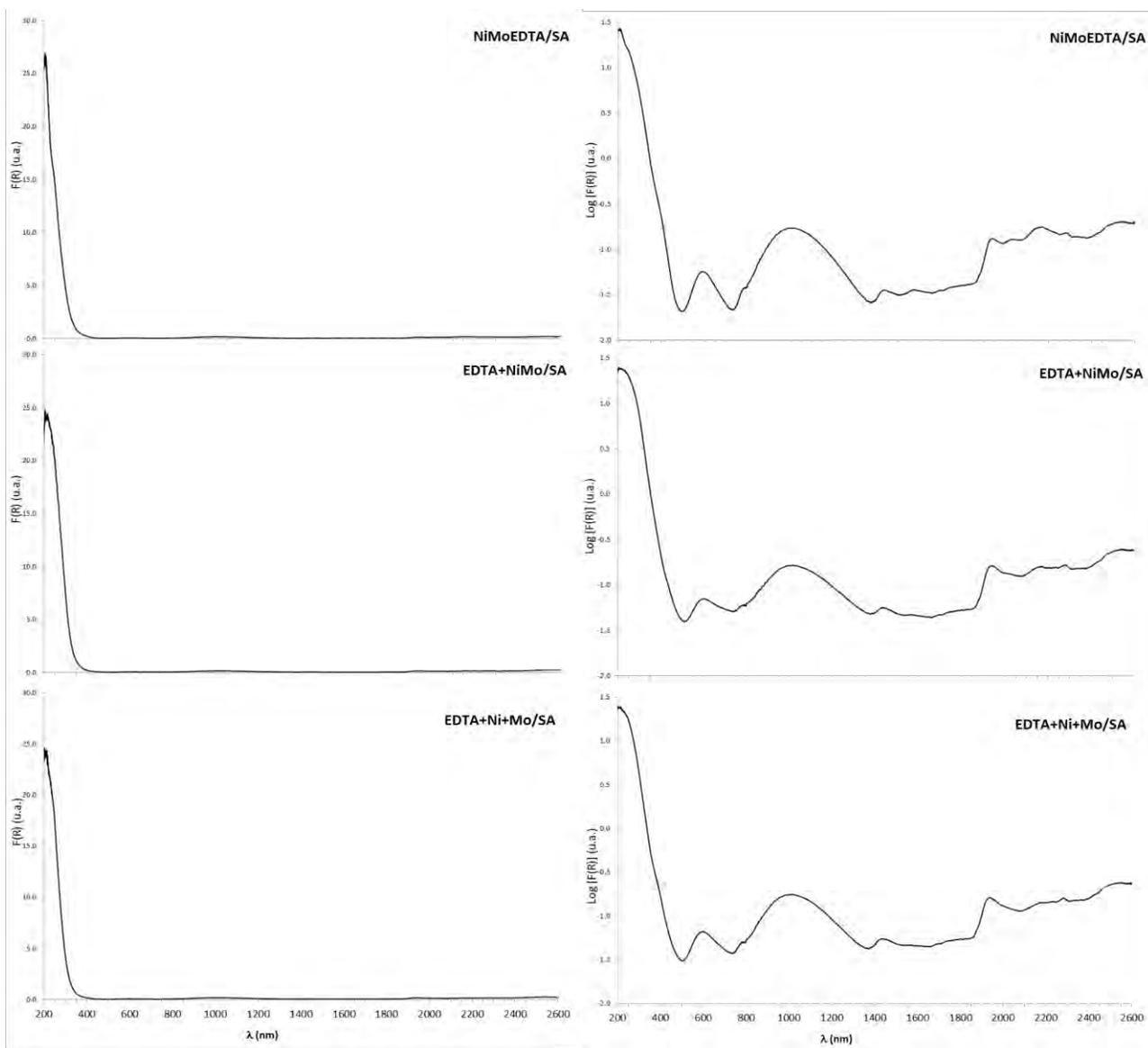


Figura 5.20: Espectros DRS UV-Visibles-NIR de catalizadores NiMoEDTA/SA, Ni+Mo+EDTA/SA y NiMo+EDTA/SA. (Izquierda) función de Kubelka-Munk, (derecha) logaritmo de la función de Kubelka-Munk.

De igual forma, se obtiene la energía de borde de absorción de los catalizadores con EDTA (figura 5.21). De acuerdo a la información de las figuras 5.20 y 5.21 se puede decir que:

- En el catalizador por impregnación simultánea de Mo, Ni y EDTA se presenta la banda entre 200-380 nm con un pico en 200-240 nm (Fig. 5.20). El borde de transición posee dos umbrales. Estos resultados indican la presencia de Mo tetraédrico y octaédrico,

debido a que el catalizador NiMoEDTA/SA no se calcina. El Mo tetraédrico es considerado mal precursor para la fase Ni-Mo-S.

- Los catalizadores NiMo+EDTA/SA y Ni+Mo+EDTA preparados con postratamiento de EDTA provienen de una solo transición de Mo en geometría octaédrica, porque la banda ubicada entre 200-380 nm no presenta picos que indiquen la presencia de molibdeno tetraédrico (Fig 5.20) y el borde de transición se ajusta bastante bien a una sola línea recta (Fig 5.21).

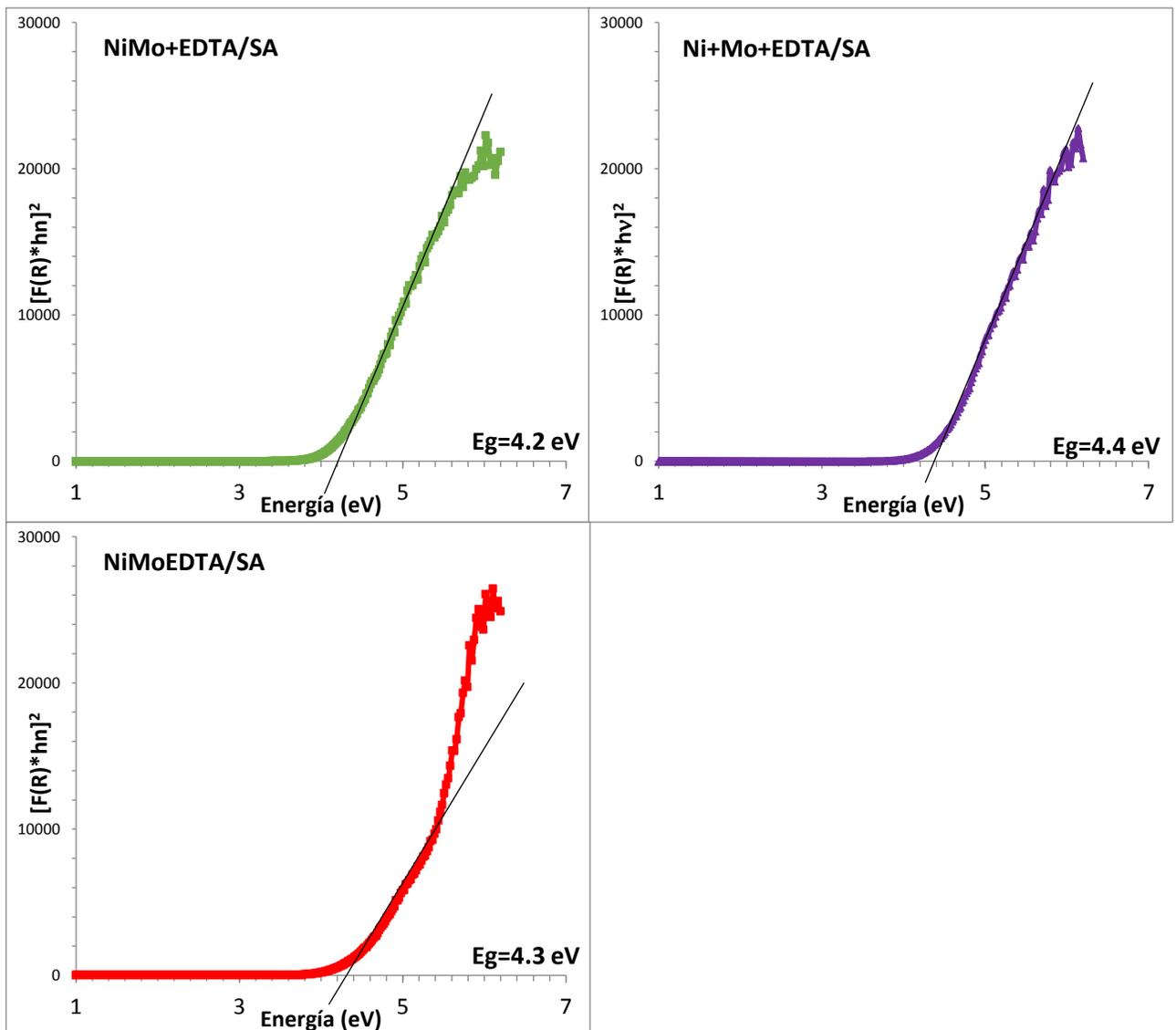


Figura 5.21: Borde de absorción de catalizadores con EDTA, NiMo+EDTA/SA, Ni+Mo+EDTA/SA, y NiMoEDTA/SA.

Tabla 5.5: Energía de borde de adsorción de catalizadores sin EDTA y con EDTA.

Catalizador	Energía de borde [eV]
NiMo/SA	4.2
Ni+Mo/SA	4.4
NiMo+EDTA/SA	4.2
Ni+Mo+EDTA/SA	4.4
NiMoEDTA/SA	4.3

La energía de borde de absorción de los catalizadores con postratamiento de EDTA no cambia con respecto a los catalizadores sin EDTA (Tabla 5.5). Este resultado indica que el EDTA no modifica el tamaño de los clústeres de Molibdeno depositados sobre el soporte, y es posible que el EDTA no cambie considerablemente la dispersión de Mo.

En resumen, con la espectroscopia DRS-UV-Visible-NIR encontramos.

- Los catalizadores calcinados forman preferentemente Mo en geometría octaédrica. Los catalizadores que no son calcinados presentan geometría de Mo octaédrico y tetraédrico.
- La energía de borde de absorción nos indica que la impregnación sucesiva de Mo y Ni permite clústeres de menor tamaño que mejoran la dispersión de Mo y la actividad catalítica que la preparación por impregnación simultánea.
- El postratamiento de EDTA permite la coordinación del EDTA con el Níquel depositado sobre el catalizador. El EDTA no es capaz de modificar el tamaño de las partículas de Mo, manteniendo la dispersión del Mo sobre el soporte.
- Durante la calcinación de catalizadores Ni-Mo se forma Ni^{2+} tetraédrico que proviene de NiMoO_4 , NiAl_2O_4 y NiO , los cuales son inactivos para la fase Ni-Mo-S. El EDTA puede ser capaz de coordinarse con el Níquel de estos compuestos.

5.6.2. Espectroscopia UV-Visible: Análisis de la remoción de Ni con EDTA

En este estudio se realiza la disolución de compuestos definidos NiMoO_4 , NiAl_2O_4 y NiO empleando como disolvente EDTA en medio básico. La cantidad de Níquel removido es cuantificado por medio de un coeficiente de extinción que se obtiene por espectroscopia UV-Visible.

Para iniciar el estudio se sintetiza NiMoO_4 de acuerdo al procedimiento reportado por Yi Ding y col. [25], NiAl_2O_4 reportado por Cesteros y col. [26], y NiO obtenido de Sigma-Aldrich® (99.99% pureza). Para calcular el coeficiente de extinción se preparan disoluciones del complejo Ni-EDTA (pH=9) a 0.001, 0.005, 0.008 y 0.010 M. Se mide el espectro UV-Visible de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, EDTA a pH=9 y las disoluciones Ni-EDTA. La medición se realiza en un espectrofotómetro UV-Visible Varian Cary 50 donde se agregan 20 mL de disolución en una celda de cuarzo, teniendo como blanco agua desionizada.

En la figura 5.22, se observan los espectrogramas UV-Visible de las diferentes disoluciones entre las longitudes de onda 330-800 nm. Para la disolución de nitrato de níquel se observan tres máximos en 394, 654, y 730 nm. Cuando se forma el complejo Ni-EDTA, las bandas se recorren teniendo como máximos 374 y 582 nm, estas bandas son características del complejo. De igual forma, al aumentar la concentración del complejo Ni-EDTA la absorbancia de las bandas características aumenta. Por su parte el espectro de EDTA a pH=9 no presenta absorbancia en esta región.

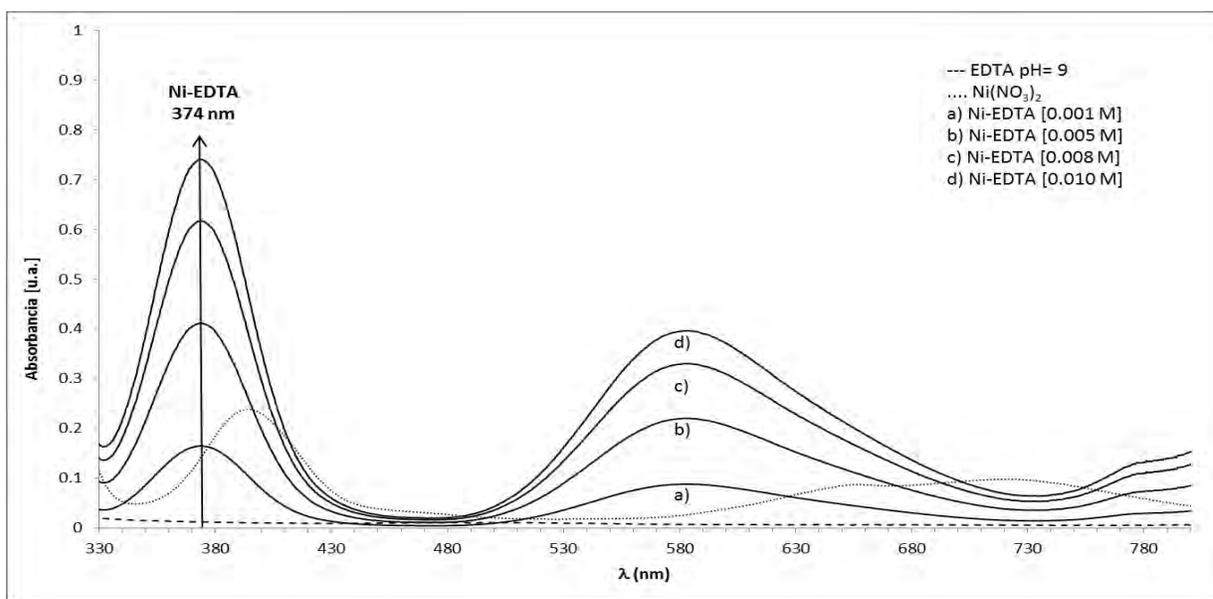


Figura 5.22: Espectrogramas UV-Visible de disoluciones acuosas de EDTA a pH=9, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y complejo Ni-EDTA a 0.001, 0.005, 0.008 y 0.010 M.

Para calcular el coeficiente de extinción, se realiza una regresión lineal de la concentración del complejo Ni-EDTA vs la absorbancia de la banda característica del complejo

(374 nm) (Ver Anexo F). En la tabla 5.6, se presenta el porcentaje de remoción de Níquel presente en compuestos definidos.

Tabla 5.6: Porcentaje de Remoción de Ni con EDTA de compuestos definidos

Compuesto	% de remoción de Níquel
NiMoO ₄	74.5
NiAl ₂ O ₄	1.9
NiO	60.0

Como se puede observar el EDTA es capaz de remover el 75 % de Ni perteneciente a NiMoO₄, el 60 % de Ni presente en el NiO, sin embargo no es capaz de remover Ni en la espinela de NiAl₂O₄. Este resultado y los obtenidos en DRS-UV-Visible nos sugieren que el postratamiento de EDTA sobre catalizadores NiMo/SA y Ni+Mo/SA nos permite coordinar Níquel proveniente del catalizador, y de los compuestos NiMoO₄ y NiO. Por su parte el EDTA no puede disolver compuestos con estructuras más estables como la espinela de NiAl₂O₄. Resultados similares obtienen Mazoyer y col. [27], ellos disuelven EDTA en CoMoO₄ y CoAl₂O₄ alcanzando un 60 % de remoción de Co en CoMoO₄ y 1 % de remoción en CoAl₂O₄, permitiendo recuperar cobalto de compuestos inactivos a cobalto precursor de la fase Co-Mo-S.

En conclusión, el EDTA nos permite recuperar Níquel procedente de compuestos inactivos y transformarlos en precursores de la fase Ni-Mo-S.

5.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM).

El objetivo de utilizar esta técnica microscópica es conocer la longitud, apilamiento y dispersión de los cristalitas de MoS₂ presentes en la superficie del catalizador en fase sulfurada, lo cual está relacionado con el desempeño de la actividad de catalizadores para la HDS de 4,6-DMDBT.

5.7.1. Longitud y Apilamiento

De acuerdo a investigaciones reportadas [28,29] es posible aproximar la forma en que se encuentran distribuidos los átomos de Mo por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Molibdeno de borde} \quad Mo_{\text{Borde}} = \sum 6n_i - 12$$

$$\text{Molibdeno de esquina} \quad Mo_{\text{esquina}} = \sum 6 * \# \text{capas}$$

$$\text{Molibdeno total} \quad Mo_{\text{total}} = \sum 3n_i^2 - 3n_i + 1$$

Donde n_i es el número de átomos de Mo sobre un lado del cristal de MoS_2 .

Con ayuda del software “Comptage de particule 2” desarrollado por la Université Marie Curie de Francia y un análisis estadístico podemos calcular la longitud y el apilamiento promedio de los cristallitos de MoS_2 . Los resultados se muestran en las figuras 5.23 y 5.24.

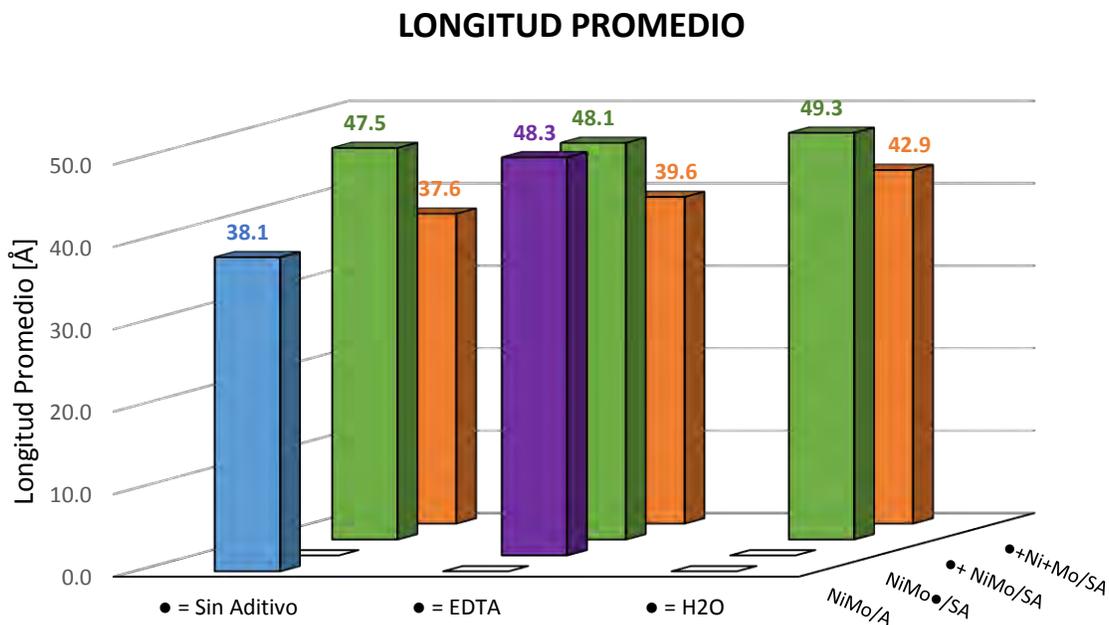


Figura 5.23: Longitud promedio [Å] de cristallitos de MoS_2 de catalizadores en fase sulfurada.

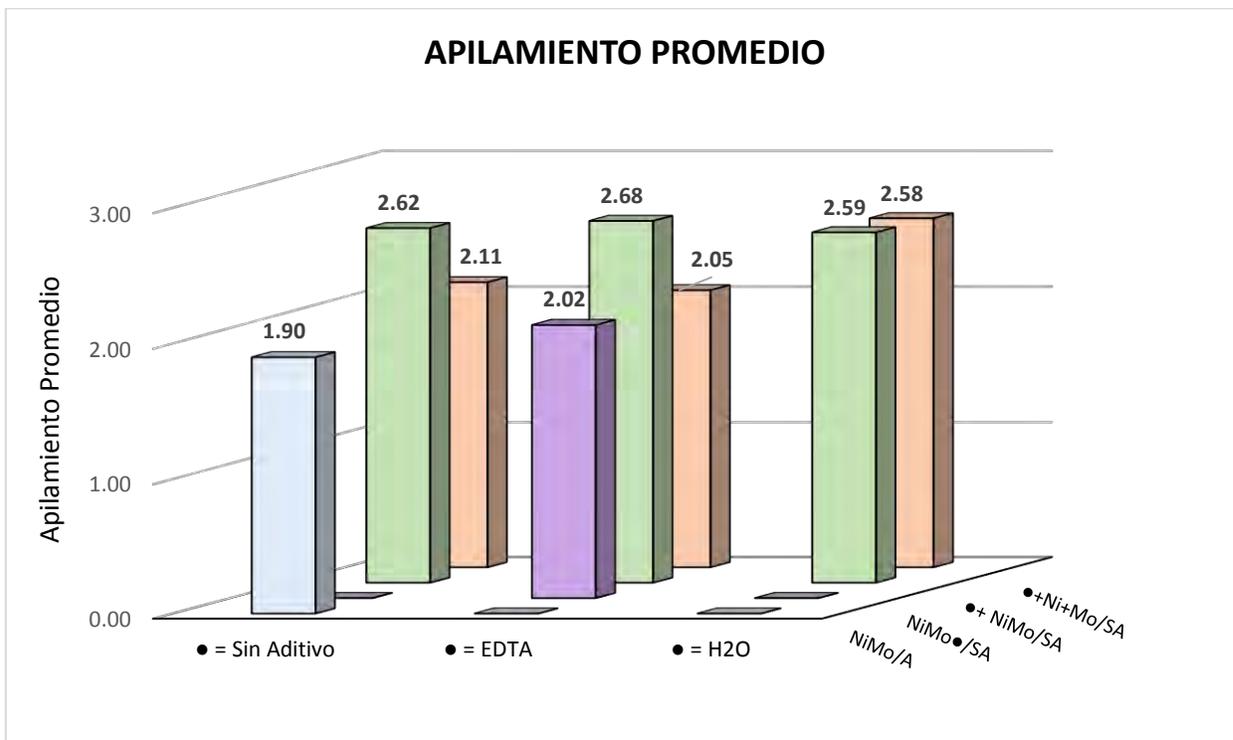


Figura 5.24: Apilamiento Promedio de cristalitas MoS_2 de catalizadores en fase sulfurada.

Es ampliamente aceptado que la estructura Ni(Co)-Mo-S Tipo I tiene una fuerte interacción electrónica con el soporte (alúmina) [31], por el contrario cuando se forma la fase cristalina Ni(Co)-Mo-S tipo II, el Mo tiene una interacción débil con el soporte. Daage y col. [32] establecen una relación entre la selectividad por la ruta de hidrogenación de la reacción (HDS) y el grado de apilamiento de los cristalitas de sulfuro de molibdeno, siendo trascendental obtener multicapas de MoS_2 para adsorber moléculas voluminosas con alto impedimento estérico.

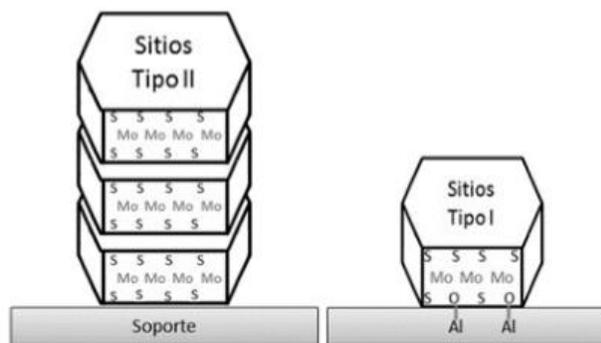


Figura 5.25: Estructura Ni-Mo-S Tipo I y Tipo II

Como se observa en las figuras 5.23 y 5.24, la longitud y el apilamiento promedio de los cristalitas de MoS₂ difiere cuando se cambia el soporte. En el catalizador de alúmina NiMo/A la longitud es 38 Å y el apilamiento de 1.90, mientras que en el catalizador con recubierta de sílice NiMo/SA la longitud es 47 Å y el apilamiento es de 2.62, estos resultados pueden indicar que cuando se recubre con sílice la alúmina, se disminuye la fuerza de interacción Alúmina-Molibdeno generando cristales más grandes y más apilados. Resultados similares obtuvieron Leyva y col. [10] donde reportan que al aumentar la cantidad de sílice sobre alúmina, los cristales de MoS₂ aumentaban su longitud y apilamiento, un aumento en el apilamiento puede ser señal de un aumento en los sitios activos.

El postratamiento con EDTA no genera un cambio significativo en la longitud y el apilamiento de los cristalitas de MoS₂, este resultado puede indicar que el EDTA no redistribuye al Molibdeno durante el postratamiento, este resultado concuerda con los obtenidos por la energía de borde. A pesar de que el EDTA no redispersa al Mo, se tienen diferencias en la actividad catalítica de un catalizador con EDTA (EDTA+Ni+Mo/SA $k=1.81 \times 10^{22}$ cm³/at Mo s) y el catalizador sin EDTA (Ni+Mo/SA $k=1.12 \times 10^{22}$ cm³/at Mo s), es posible que el EDTA solo tenga la función de aumentar la promoción de níquel.

El tamaño del catalizador NiMoEDTA presento una distribución heterogénea, este resultado coincide con los reportados en propiedades texturales.

5.7.2. Dispersión.

Durante la preparación de catalizadores para la reacción de HDS se procura aprovechar al máximo la cantidad de Mo y Ni depositados que presente buenas propiedades catalíticas, por lo cual se desea que cada átomo de metal base que se utilice se convierta en un sitio activo. La dispersión es un parámetro que manifiesta la cantidad de fase activa que actúa como sitio activo respecto a la cantidad total de fase activa utilizada en la preparación.

Con las ecuaciones reportadas por [28,29] podemos estimar la dispersión de borde, esquina y total de cada catalizador:

$$\text{Dispersión de borde} \quad D_{\text{Borde}} = \sum \frac{6n_i - 12}{3n_i^2 - 3n_i + 1}$$

$$\text{Dispersión de esquina} \quad D_{\text{esquina}} = \sum \frac{6 * \#capas}{3n_i^2 - 3n_i + 1}$$

$$\text{Dispersión total} \quad D_{\text{total}} = \sum \frac{6n_i - 6}{3n_i^2 - 3n_i + 1}$$

En la figura 5.26 se presentan los resultados de la Dispersión, Borde y Total de los catalizadores estudiados.

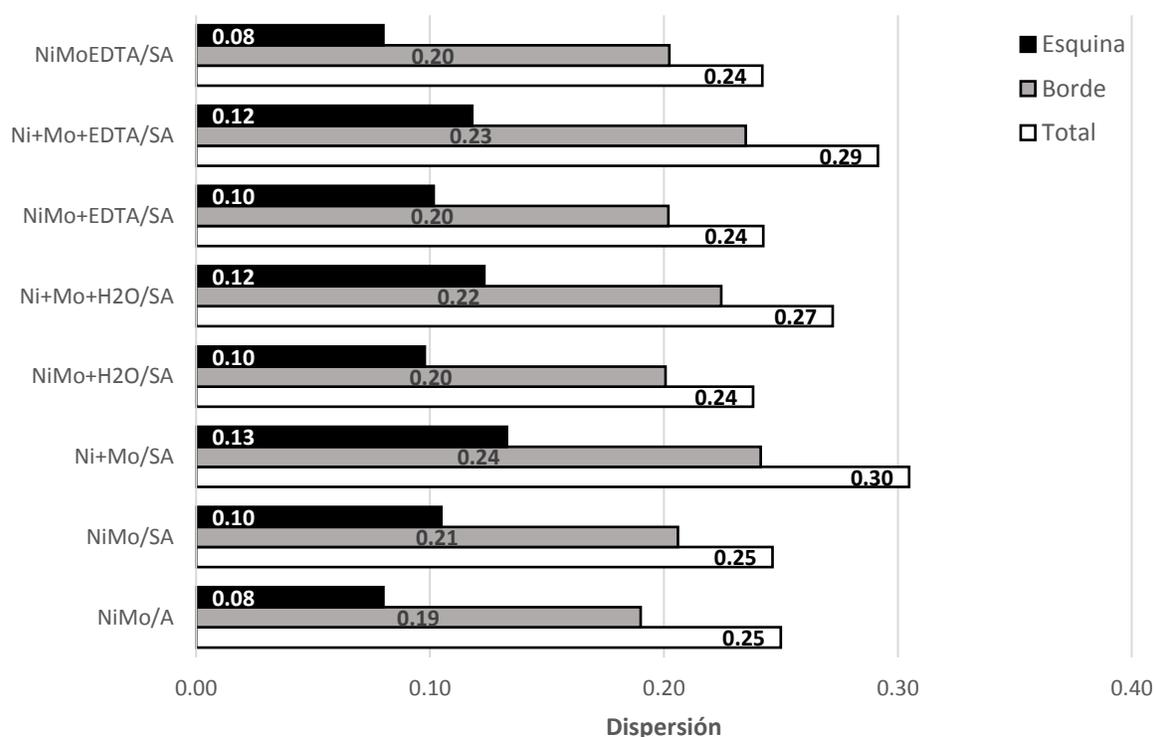


Figura 5.26. Dispersión de Esquina, Dispersión de Borde y Dispersión Total de catalizadores.

Entre todos los catalizadores la dispersión de esquina no cambia notablemente, debido a que el apilamiento se encuentra entre 2 a 3 capas, este resultado indica que en los catalizadores se favorece la formación de sitios Ni-Mo-S tipo II. La cantidad de sitios coordinativamente insaturados [CUS por sus siglas en ingles] tanto de esquina como de borde están afectados por la longitud promedio de los cristalitos de MoS₂. De acuerdo con estudios [30], los sitios de esquina favorecen termodinámicamente las adsorciones moleculares de

hidrógeno, donde este se disocia para formar hidrógeno atómico. De igual forma los átomos de azufre asociados con átomos de molibdeno de esquina son terminales, por lo cual la eliminación de azufre en las esquinas se lleva a cabo con mayor facilidad que en los bordes del cristal. En base a lo anterior, los sitios CUS situados en las esquinas de los cristalitos de sulfuro de molibdeno favorecen en mayor proporción la ruta de hidrogenación con respecto a los sitios de borde. Mijoin y col. [33] establecieron que la ruta de hidrogenación se ve favorecida cuando se tienen estructuras MoS_2 apiladas, en donde la capa superior presenta sitios con carácter metálico llamados sitios “brim” involucrados en las reacciones de hidrogenación.

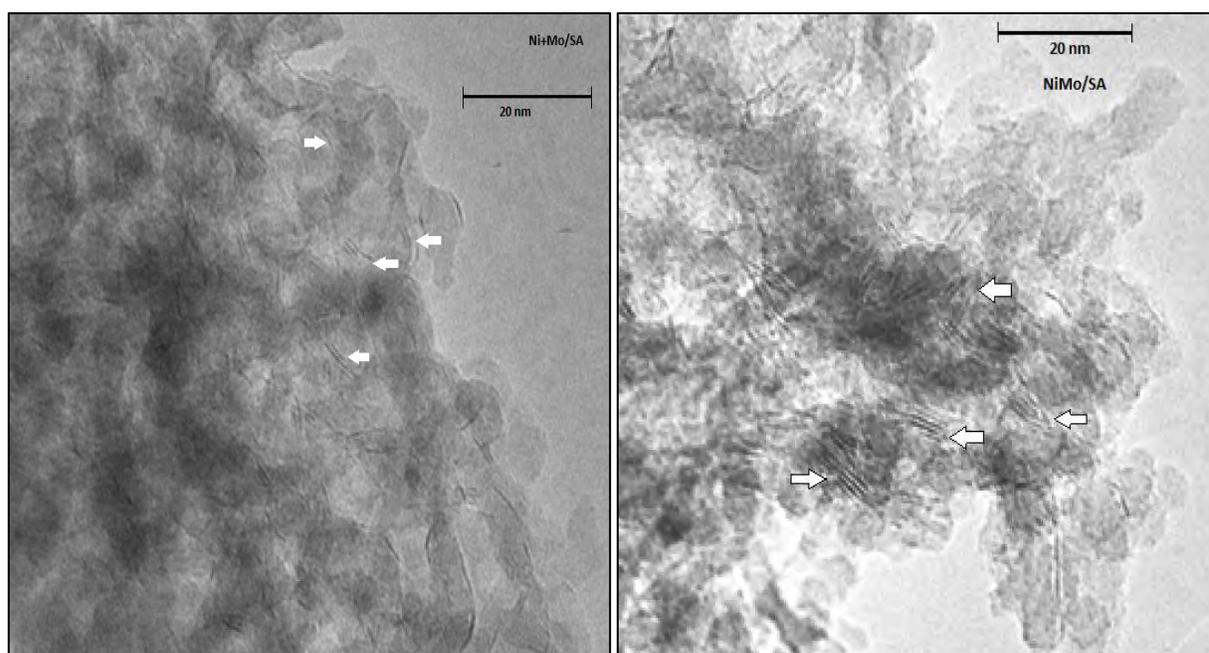


Figura 5.27. Micrografías electrónicas de transmisión, a la izquierda Ni+Mo/SA (impregnación sucesiva) ya la derecha NiMo/SA (impregnación simultánea)

La dispersión total del catalizador NiMo/SA impregnado simultáneamente (0.24) es menor que la dispersión total del catalizador Ni+Mo/SA preparado sucesivamente (0.30), este resultado indica que en la coimpregnación se forma aglomeración de MoS_2 sobre el soporte, la información obtenida concuerda con la de TPR y energía de borde. La aglomeración se ve reflejada en cristalitos de sulfuro de molibdeno más largos y más apilados que reducen la cantidad de sitios activos disponibles (ver figura 5.27). Este resultado se refleja en la actividad catalítica de Ni+Mo/SA vs NiMo/SA (1.16 vs $0.95 \times 10^{-22} \text{ cm}^3/\text{at Mo s}$)

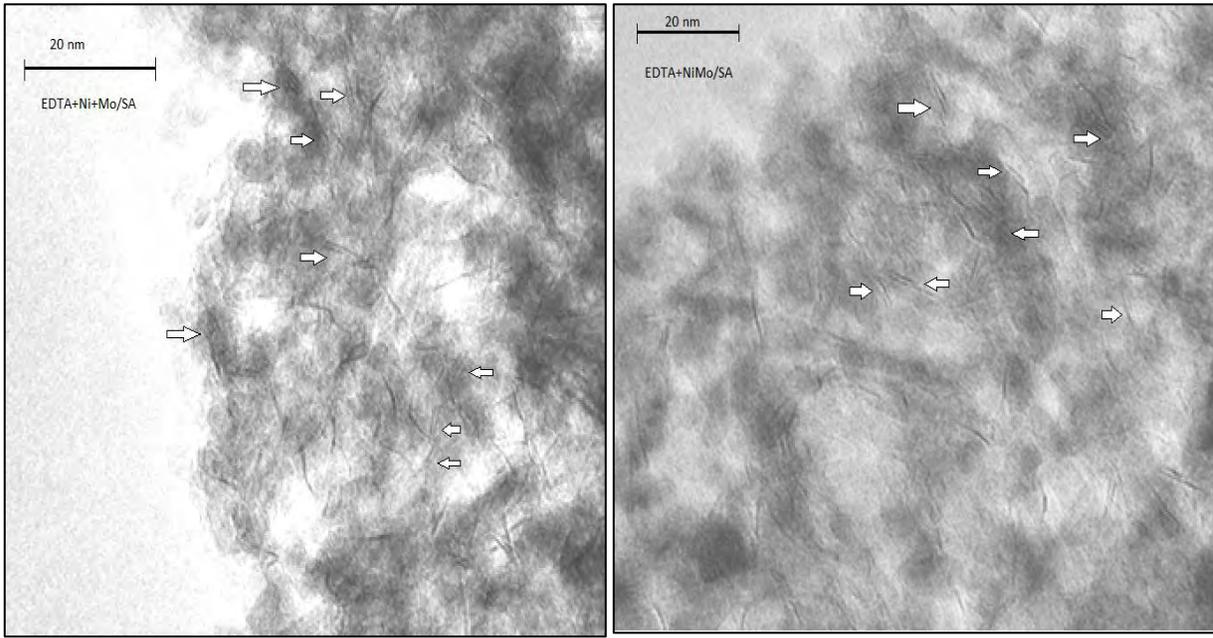


Figura 5.28. Micrografías electrónicas de transmisión de catalizadores con postratamiento de EDTA, a la izquierda EDTA+Ni+Mo/SA, a la derecha EDTA+NiMo/SA.

La dispersión observada en la figura 5.26 revela que el postratamiento de EDTA no modifica notablemente la dispersión del sulfuro de molibdeno en el catalizador. Por lo cual durante el postratamiento con EDTA, el agente quelante se coordina al Níquel depositado en el catalizador, crea una protección del metal durante la activación, y evita formación de segregados de sulfuro de Níquel.

En resumen con la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución:

- La cubierta de sílice sobre la alúmina modifica el apilamiento y la longitud promedio debido a que la sílice debilita la fuerza de interacción alúmina y el molibdeno. El soporte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ favorece la formación de sitios Ni-Mo-S tipo II y la ruta de hidrogenación.
- La impregnación simultánea de Ni y Mo ocasiona aglomeración y cristalitos más largos que la impregnación sucesiva. La aglomeración de cristales largos ocasiona pérdida en la dispersión de total, de borde y esquina, disminuyendo la cantidad de sitios activos disponibles y en consecuencia baja en la actividad catalítica.

En catalizadores calcinados NiMo (impregnados simultánea o sucesivamente), el postratamiento con EDTA no modifica la dispersión de los cristalitos de MoS_2 , siendo como función del EDTA la protección del Níquel durante la activación y en consecuencia mejora el efecto promotor.

5.8. DISCUSION GENERAL

En el efecto de la recubierta de sílice sobre alúmina se encontró:

- Los resultados de caracterización por espectroscopia FTIR de adsorción de CO, indican que la cubierta del 6 % de sílice reduce los grupos OH's enlazados a Al³⁺. De acuerdo con la literatura, la eliminación de los OH's más reactivos de la superficie de la alúmina debilita la fuerza de interacción alúmina-fase activa. Por ello, como se observa en la microscopia HTREM, los cristales de MoS₂ depositados en el soporte SiO₂-Al₂O₃ crecen 38% en apilamiento y 25% en longitud, favoreciendo la formación de sitios Ni-Mo-S tipo II y en consecuencia el aumento de la actividad catalítica y la ruta de hidrogenación.
- En la caracterización por TPR se encuentra que la débil interacción de las fases oxidadas de Mo y Ni con el soporte mixto facilita la reducibilidad de las especies de Mo⁶⁺ octaédrico, polimolibdatos y heteropolimolibdatos de níquel. En contraparte, sobre el soporte de alúmina se dificulta la reducción de Mo⁶⁺ tetraédrico. Damyanova y col. [15] mencionan que los polimolibdatos y heteropolimolibdatos de níquel son precursores de la fase activa en catalizadores NiMo. Estos resultados se reflejan en la mejora de la actividad catalítica cuando se usa el soporte SiO₂/Al₂O₃.

En el efecto del procedimiento de impregnación simultánea y sucesiva de Ni-Mo se encontró:

- En los catalizadores sulfurados, la impregnación sucesiva de Mo y Ni sobre el soporte mixto conduce a la formación de cristales de MoS₂ de 37.6 Å de longitud y 2.11 capas de apilamiento, por su parte la impregnación simultánea forma cristales más grandes de 47.5 Å y 2.62 capas lo que ocasiona pérdida en la dispersión total. Los resultados obtenidos de la energía de borde de catalizadores oxidados muestran que el tamaño de los clústeres depositados de Mo es menor en la impregnación sucesiva que en la simultánea, por lo tanto la dispersión de la fase oxidada es mayor. Estos resultados concuerdan con el hecho de que la impregnación sucesiva simultánea produce catalizadores con mayor actividad catalítica que la impregnación simultánea.

El efecto de la rehidratación de catalizadores oxidados muestra:

- En TRP se observa que la rehidratación de los catalizadores oxidados causa que las especies de Mo^{6+} octaédrico, polimolibdatos y heteropolimolibdatos de níquel, se transformen en precursores de baja actividad como Mo^{6+} tetraédrico. Lopez y col. [13] reportan que el agua es capaz de dispersar especies con baja interacción con el soporte. La discusión anterior puede explicar la baja en la actividad catalítica de la HDS de NiMo/SA y Ni+Mo/SA rehidratados.

La mejora de la actividad catalítica al agregar EDTA en catalizadores NiMo, puede explicarse por:

- En el diagrama de predominio de fases observamos que durante la preparación de la disolución de impregnación, el Ni y el EDTA forman selectivamente el complejo Ni-EDTA, por su parte el Mo no logra coordinarse con el quelante. De acuerdo con Prins y col. [37-39], la formación del complejo Ni-EDTA retarda la sulfuración del promotor, permitiendo la eficiente promoción de la fase MoS_2 y disminuyendo la formación de sulfuros de Níquel segregados (especies inactivas).
- Los catalizadores con EDTA antes de la sulfuración reducen 80 % el volumen de poro y área superficial con respecto a los catalizadores sin EDTA, este resultado indica que las especies con Ni-EDTA tapan los poros del material. Ryczkoswi [34] investigó la interacción del EDTA con diferentes soportes, encontrando que el EDTA interacciona fuertemente con los grupos hidroxilo presentes en alúmina, Zhao y col. [35] mencionan que el complejo Ni-EDTA se adsorbe selectivamente sobre la superficie de la alúmina, interfiriendo en la adsorción de Mo(VI) sobre el soporte. En la caracterización por HRTEM, el catalizador NiMoEDTA/SA impregnado simultáneamente muestra una distribución heterogénea en la longitud de cristales de MoS_2 .
- Los resultados de adsorción de CO analizado por IR muestran un aumento en la cantidad de sitios promovidos con Ni, aunque no se logra una promoción total. Estos resultados indican que el efecto del EDTA es mejorar la promoción de Ni, causando un aumento en la actividad catalítica y la ruta de hidrogenación en la HDS de 4,6-DMDBT.

- El postratamiento con EDTA en NiMo/SA y Ni+Mo/SA aumenta 65 % la actividad catalítica y 25 % la selectividad por la ruta de hidrogenación. En los resultados de HRTEM y energía de borde no se observaron cambios notables en la dispersión de Mo, tanto en los catalizadores sin EDTA como en aquellos con postratamiento.
- Por ultimo, en DRS-UV-Visible de catalizadores NiMo calcinados, se observa la presencia de Ni²⁺ tetraédrico que pertenece a compuestos inactivos como NiMoO₄, NiO, o NiAl₂O₄. En experimentos adicionales se pudo observar por medio de UV-Visible en líquidos que el EDTA es capaz de secuestrar al Níquel presente en molibdato de níquel y óxido níquel, pero no lo consigue en la espinela de aluminato de níquel. Este resultado muestra que el EDTA puede recuperar promotor que se encontraba en estructuras inactivas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

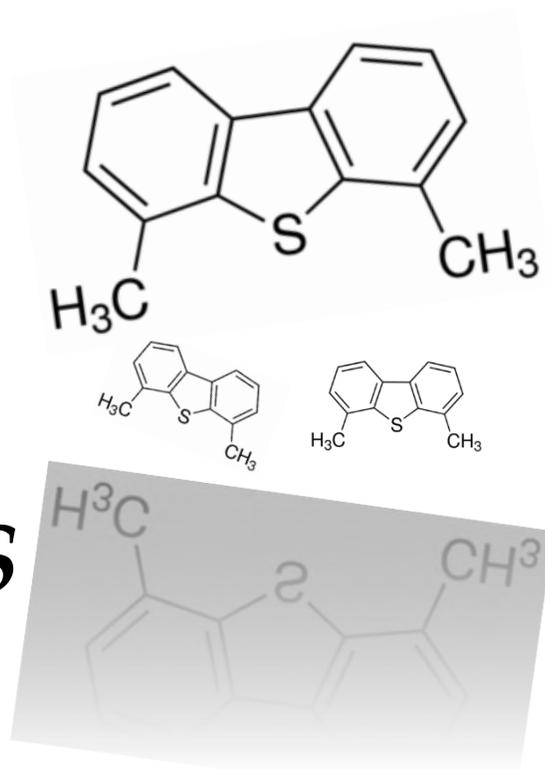
- [1] L.G. Silen, A.E. Martell, "Stability Constants of Metal Complexes", Vol. 2, Chemistry Society, London, 1964.
- [2] A.E. Martell, R.D. Hancock. "Metal Complexes in Aqueous Solutions, Modern Inorganic Chemistry", New York 1996.
- [3] Stanislaus A., Marafi A., Rana M., "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production", *Catalysis Today*, Vol. 153 (2010) 1-68.
- [4] Ramírez J., Sánchez-Minero F., "Support effects in the hydrotreatment of model molecules", *Catalysis Today*, Vol. 130 (2008) 267-271.
- [5] A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, "CO Adsorption on CoMo and NiMo Sulfide Catalysts: A Combined IR and DFT Study", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110 (2006) 1261-1270.
- [6] Rocha A.S., Faro A., Oliviero., Van Gestel J., Maugé F., "Alumina-, niobia-, and niobia/alumina-supported NiMoS catalysts: Surface properties and activities in the hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline", *Journal of Catalysis*, Vol. 252 (2007) 321-334.
- [7] Boudart M. "Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis", *Chemical Review*, Vol. 95 (1995), 661-666.
- [8] Castillo P., Ramirez J., Castañeda R., Relationship between the hydrodesulfurization of thiophene, dibenzothiophene, and 4,6 dimethyl dibenzothiophene and the local structure of CO in Co-Mo-S sites: Infrared study of adsorbed CO, *Journal of catalysis* 294 (2012) 54-62.

- [9] Lianglong Qu, Weiping Zhang, Patricia J. Kooyman, Roel Prins. "MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports" *Journal of Catalysis* 215(2003) 7-13.
- [10] Carolina Leyva, Mohan S. Rana, Jorge Ancheyta. "Surface of characterization of Al₂O₃-SiO₂ supported NiMo catalysts: An effect support composition" *Catalysis Today* Vol. 130 (2008) 345-353.
- [11] Khalida Al-Dalama, Antony Stanislaus. "Temperature programmed reduction of SiO₂-Al₂O₃ supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA", *Thermochimica Acta*, Vol. 520 (2011) 67-74
- [12] S. Rajagopal, H. J. Marini, J.A. Marzari, R. Miranda. "Silica-Alumina-Supported Acidic Molybdenum Catalysts - TPR and XRD Characterization", *Journal of catalysis* 147(1994) 417-428.
- [13] R. Lopez Cordero, A. Lopez Agudo. "Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts" *Applied Catalysis A: General*, Vol. 202 (2000) 23-35.
- [14] Brito J, Laine J. "Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts", *Polyhedron*, Vol. 5(1986) 179-182.
- [15] S. Damyanova, A.A. Spojakina, D.M. Shopov, "Study of low-percentage alumina-supported nickel-molybdenum catalysts by ESR spectroscopy and magnetic measurements", *Applied Catalysis*, Vol. 48 (1989) 177.
- [16] Daowei Gao, Aijun Duan, Xin Zhang, Zhen Zhao, Hong E, Jianmei Li, Hai Wang, "Synthesis of NiMo catalysts supported on mesoporous Al-SBA-15 with different morphologies and their catalytic performance of DBT HDS". *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 165 (2015) 269-284.
- [17] Lizama L., Klimova T. "High active deep HDS catalysis prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15". *Applied Catalysis B: Environmental*, 82 (2008) 139-150.
- [18] Iova F., Trutia Ath., "On the structure of the NiO-Al₂O₃ systems, studied by diffuse reflectance spectroscopy" *Optical Materials* Vol. 13 (2000) 455-458.
- [19] A. Guevara-Lara, Robert Bacaud, M. Vrinat. "Highly active NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity", *Applied Catalysis A: General* 328 (2007) 99-108.
- [20] M. Lo Jacono, M. Schiavello. "Structural, magnetic, and optical properties of nickel oxide supported on .eta.- and .gamma.-aluminas". *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 75 (1971) 1044-1050.
- [21] M.A. Zanjanchi, A. Ebrahimian. "Studies on the solid-state ion exchange of nickel ions into zeolites using DRS technique" *Journal of Molecular Structure* 693 (2004) 211-216
- [22] Weber R.S., "Effect of local structure on the UV-Visible adsorption edges of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides, *Journal of Catalysis*, Vol. 226 (2004), 16-24.
- [23] Pirita Laine, Rose Matilainen. "Simultaneous determination of DTPA, EDTA, and NTA by UV-visible spectrometry and HPLC" *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol 382 (2005) 1601-1609
- [24] Andrew R. Felmy, Odeta Qafoku. "An Aqueous Thermodynamic Model for the Complexation of Nickel with EDTA Valid to High Base Concentration", *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 33 (2004) 1161-1180
- [25] Yi Ding, Yong Wan, Yu-Lin Min, Wei Zhang, Shu-Hong Yu, "General Synthesis and Phase Control of Metal Molybdate Hydrates MMoO₄ · nH₂O (M= Co, Ni, Mn, n= 0, 3/4, 1) Nano/Microcrystals by a Hydrothermal Approach: Magnetic, Photocatalytic, and Electrochemical Properties", *Inorganic Chemistry*, Vol 47 (2008) 7813-7823.
- [26] Cesteros Y., Salagre P, Medina F., Sueiras J., "Preparation and Characterization of Several High-Area NiAl₂O₄ Spinel. Study of Their Reducibility", *Chemistry of Materials*, Vol. 12 (2000) 331-335.
- [27] Mazoyer P., Geantet C., Diehl F., Loidant S., Lacroix M., "Role of chelating agent on the oxidic state of hydrotreating catalysts". *Catalysis Today* 130 (2008) 75-79.
- [28] Kasztelan S., Toulhoat H., Grimbolt J., Bonelle J. P., "A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts", *Applied Catalysis*, Vol. 13 (1984) 127.
- [29] Payen E., Hubaut R., Kasztelan S., Poulet O., Grimbolt J., "Morphology study of MoS₂ and WS₂ based hydrotreating catalysts by High-Resolution Electron Microscopy". *Journal of Catalysis*, Vol. 112 (1994) 123.
- [30] Wen X., Zeng T., Teng B., Zhang F., Li Y., Wang J., Jiao H., "Hydrogen adsorption on a Mo₂₇S₅₄ cluster: A density functional theory study", *Journal of Molecular Catalysis A*, Vol. 249 (2006) 191.

- [31] Hensen E. J. M., Kooyman P.J., Van der Meer y., Van der Kraan A.M, De Beer V H.J., Van Veen J.A.R., Van Santen R.A., "The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles, *Journal of catalysis* Vol. 199 (2001) 224-235.
- [32] Daage M., Chianelli R.R., "Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the Rim-Edge model" *Journal of Catalysis*, Vol. 149 (1994) 414.
- [33] Mijoin J., Pérot G., F. Bataille, J.L. Lemberon, M. Breyse, S. Kasztelan, "Mechanistic considerations on the involvement of dihydrointermediates in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene-type compounds over molybdenum sulfide catalysts", *Catalysis Letters*, Vol. 71 (2001) 139-145.
- [34] Ryczkowski J. "IR studies of EDTA alkaline salts interaction with the surface of inorganic oxides", *Applied Surface Science*, Vol. 252 (2005) 813-822.
- [35] Hongbin Zhao, Zisheng Zhang , Farzaneh Shemshaki, Jin Zhang, Zbigniew Rin, "Aqueous Interfacial Chemistry in the Catalyst Preparation of NiMo/Al₂O₃ System by EDTA-Containing Impregnation", *Energy & Fuels* Vol. 20 (2006), 1822-1827.
- [36] Rana M, Ramírez J., Gutiérrez-Alejandre A., Ancheyta J., Cedeño L., Maity S.K. "Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent", *Journal of Catalysis*, Vol. 246 (2007) 100-108.
- [37] L. Medici and R. Prins., "The Influence of Chelating Ligands on the Sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂ Hydrotreating Catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 163, (1996) 38-49.
- [38] Cattaneo R, Takafumi Shido, Roel Prins, "The Relationship between the Structure of NiMo/SiO₂ Catalyst Precursors Prepared in the Presence of Chelating Ligands and the Hydrodesulfurization Activity of the Final Sulfided Catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 185 (1999) 199-212.
- [39] R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, "QEXAFS study of the sulfidation of NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts". *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol 8 (2001) 158-162.
- [40] Medusa Simulator Software. Royal Institute of Technology of Sweden. <https://www.kth.se/en/che>
- [41] Chicas Reyes Angélica, Tesis de Licenciatura, "Desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento NiMoP soportados en alumina recubierta con sílice", Facultad de Química, UNAM, 2010.
- [42] G. Garbarino, S. Chitsazana, T. Phunga, P. Riani, G. Busca. "Preparation of supported catalysts: A study of the effect of small amounts of silica on Ni/Al₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis A: General* 505 (2015) 86-97

CAPITULO 6

CONCLUSIONES



De acuerdo a los objetivos planteados en este trabajo, así como los resultados encontrados se concluye que:

La cubierta del 6 % de SiO₂ sobre alúmina reduce la fuerza de interacción metal-alúmina, debido a que la SiO₂ cubre los OH's enlazados a Al³⁺ en coordinación tetraédrica. Por esta causa se induce la formación de sitios Ni-Mo-S tipo II, también se facilita la formación de especies precursoras de fase activa, tal como cristales de Mo⁶⁺ octaédrico, polimolibdatos, y heteropolimolibdatos de níquel, así mismo dificulta la formación de precursores poco activos como Mo⁶⁺ tetraédrico.

Durante la impregnación simultánea de Ni y Mo existe una competencia entre ambas especies por depositarse al soporte de SiO₂/Al₂O₃, esta competencia genera cristales de MoS₂ más largos y pérdida en la dispersión total. En contraparte, la impregnación sucesiva dispersa mejor al Mo y Ni sobre el soporte, debido a que el molibdeno se encuentra anclado al soporte durante la impregnación subsecuente de Níquel. Este resultado se refleja en la actividad catalítica, donde el TOF es 40 % mejor en la impregnación sucesiva que en la simultánea.

En la rehidratación de catalizadores soportados sobre SiO₂/Al₂O₃ se dispersan las especies con débil interacción al soporte. Dichas especies se transforman en estructuras precursoras de baja actividad, causando pérdidas en la dispersión total y disminución en la actividad catalítica de la HDS de 4,6-DMDBT.

El EDTA se coordina únicamente con el Níquel, impulsando la formación de un complejo que mejora la promoción de Ni. El complejo Ni-EDTA retarda la sulfuración del promotor a bajas temperaturas disminuyendo la posibilidad de formar especies segregadas de sulfuro de Níquel. El incremento en la promoción de Níquel se refleja en un aumento en la actividad catalítica y en la ruta de hidrogenación de la HDS de 4,6-DMDBT.

Durante la impregnación simultánea del Mo, Ni y EDTA, el complejo tapa los poros del soporte e interacciona fuertemente con las zonas de alúmina no cubiertas con sílice, ambas

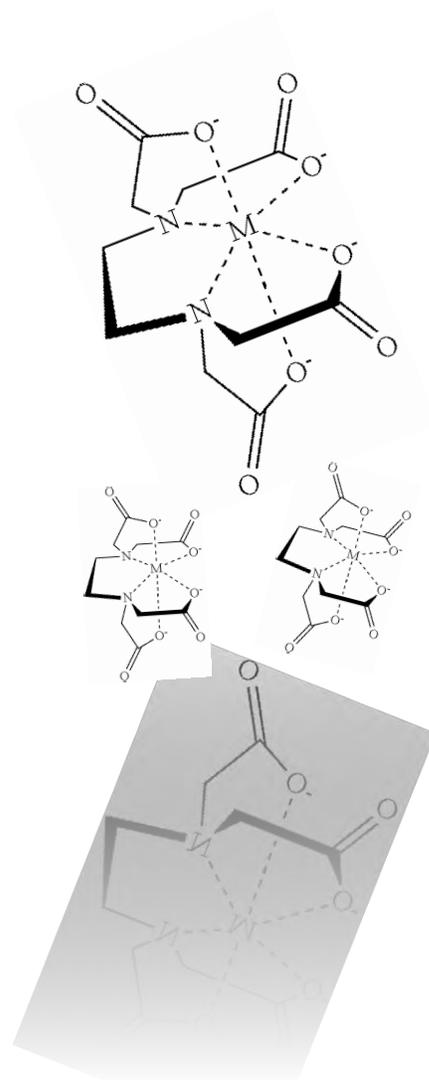
características impiden al Molibdeno depositarse sobre el soporte, causando una dispersión heterogénea.

El postratamiento con EDTA incrementa 65 % la actividad catalítica de la HDS de 4,6-DMDBT. Por un lado el EDTA se coordina preferentemente con el Níquel que se encuentra en el catalizador y no con el Molibdeno..

La presencia de Ni^{2+} tetraédrico en catalizadores NiMo calcinados se debe a la formación de compuestos inactivos como NiMoO_4 y NiAl_2O_4 que causan pérdida en la promoción. El postratamiento con EDTA remueve el Níquel perteneciente al Molibdato y Óxido de Níquel aglomerado, permitiendo la formación del complejo Ni-EDTA que recupera al promotor proveniente de especies inactivas.

La cubierta de sílice sobre alúmina, la impregnación sucesiva de sales precursoras y el postratamiento de EDTA, son características que incrementan la actividad catalítica y la ruta de hidrogenación en la HDS de 4,6-DMDBT, siendo el catalizador EDTA+Ni+Mo/ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ el más activo.

ANEXOS



ANEXO A: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

A.1. Determinación del volumen de impregnación del soporte.

Siendo:

W_{SiO_2} = masa del soporte

V_{imp} = Volumen de impregnación

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

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

$$V_s [=] mL$$

A.2. Preparación de catalizadores con Mo.

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

Siendo:

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

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

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

No. Av = Número de Avogrado

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A.3. Preparación de catalizadores NiMo.

Se emplea la misma información de la preparación de catalizadores descrita en el apéndice A.2.

Se utiliza nitrato de níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich 99.6%)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A.4 Preparación de catalizadores NiMoEDTA

Se emplea la misma información descrita en el apéndice A.2 y A.3.

Se utiliza como agente quelante etilendiaminotetracético (EDTA) $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}_2)_2]$ (Aldrich 99 %). $\text{PM}_{\text{EDTA}} = 292.58 \text{ g/mol}$

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

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

$$n_{\text{EDTA}} = 1.2 n_{\text{Ni}}$$

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

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

$$W_{\text{EDTA}} = n \cdot \text{PM}_{\text{EDTA}}$$

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

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

ANEXO B: ACTIVIDAD CATALITICA DE HDS DE 4,6-DMDBT.

B.1 Constantes de rapidez de reacción de HDS de 4,6 DMDBT.

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

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

Puesto que el H₂ se encuentra en exceso, la constante de rapidez se agrupa como un valor constante:

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

Sustituyendo (2) en (1)

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

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

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

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

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

Se resuelve la ecuación 5. Se consideran los siguientes valores a la frontera {t=0, C=C₀} y {t=t, C=C}.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A continuación se presenta la regresión lineal de la reacción con el catalizador EDTA+NiMo/SA para el cálculo de la constante de rapidez, se toman los puntos de las 6 horas.

Tabla B.1: Datos experimentales de la corrida en HDS de 4,6-DMDBT del catalizador EDTA+NiMo/SA

Tiempo [hr]	Tiempo [s]	Conversión (x)	Ln(x-1) ó Ln(C/C ₀)
0	0	0.00	0.00
1	3600	0.24	-0.27
2	7200	0.55	-0.81
3	10800	0.81	-1.65
4	14400	0.93	-2.60
5	18000	0.97	-3.69
6	21600	0.99	-4.82

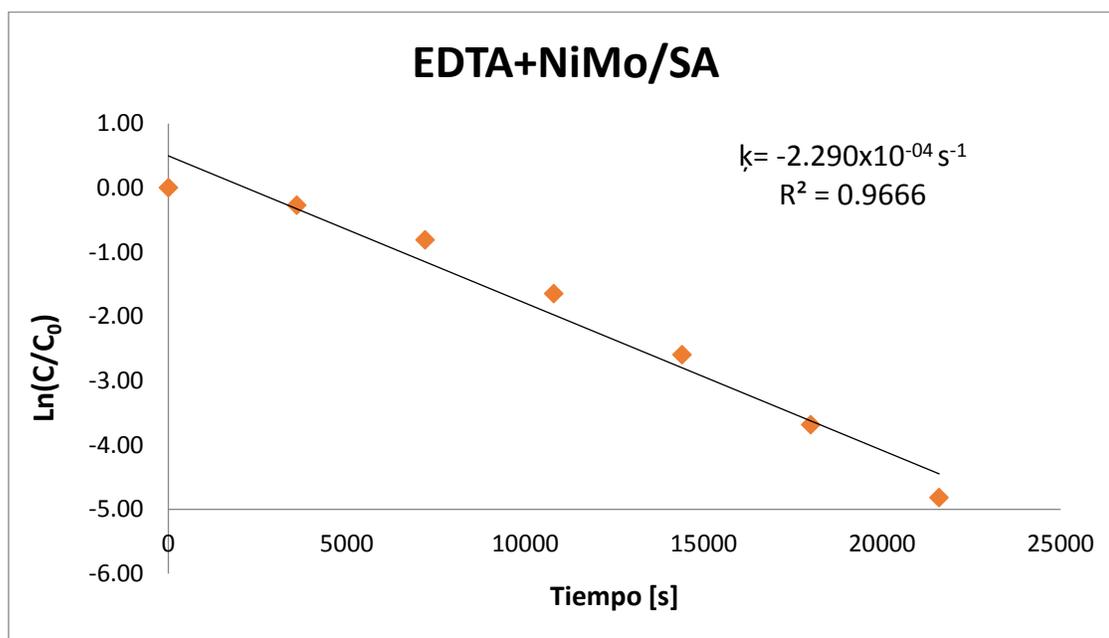


Figura B.1. Regresión lineal para determinar la constante de actividad empleando el modelo pseudohomógeno, para un catalizador EDTA+NiMo/SA.

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

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

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

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

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

Se despeja K de la ecuación (13)

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

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

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

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

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

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

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

Donde :

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

La ecuación (21) queda en términos de la masa de catalizador y la ecuación (22) en términos de la masa de fase activa.

En la tabla B.2. se presentan los valores de k(modelo pseudohomogeneo), masa de catalizador, por ciento en peso de molibdeno y k , siendo $V_{\text{reacción}}=60 \text{ cm}^3$.

Tabla B.2. Constante de rapidez de reacción en HDS de 4,6 DMBT a 320 °C y 1250 psia.

Catalizador	k [s^{-1}]	Masa Catalizador sulfurado [mg]	% Mo (w_{Mo}/w_{cat})	$k \cdot 10^{22}$ [$cm^3/atomo Mo s^{-1}$]
NiMo/A	1.14E+00	220	8.65	0.56
NiMo/SA	1.96E-04	229	8.59	0.95
Mo+Ni/SA	2.42E-04	231	8.59	1.16
EDTA+NiMo/SA	2.29E-04	185	8.45	1.40
EDTA+Ni+Mo/SA	2.29E-04	141	8.45	1.84
NiMoEDTA/SA	1.84E-04	155	8.45	1.34
H ₂ O+NiMo/SA	9.41E-05	127	8.59	0.82
H ₂ O+Ni+Mo/SA	1.51E-04	150	8.59	1.12

ANEXO C: ESPECTROSCOPIA INFRARROJO DE LA ADSORCIÓN DE CO

C.1. Calculo del Sitios Sulfurados

La técnica de fisisorción de CO considera que a presiones suficientemente bajas el CO se adsorbe en los sitios activos y no en el soporte, de esta manera nos es posible calcular la relación entre el número de moles adsorbidos y su área bajo la curva del espectro en infrarrojo. A 1 Torr al equilibrio todos los sitios del catalizador están ocupados por CO, por esta razón con el espectro a esta presión podemos obtener el número total de sitios del catalizador (descontando la contribución del soporte).

En este apartado mostramos como ejemplo al catalizador NiMoEDTA/SA, los resultados se muestran en la tabla C.1. Para este catalizador la pastilla sulfurada peso 16.5 mg y tuvo un área de 2.24 cm^2 , el espesor de la pastilla fue de 7.36 mg/cm^2 , se procura obtener pastillas con un espesor de 7 mg/cm^2 para poder comparar los espectros de los catalizadores. Previo al desarrollo del experimento se midió el volumen donde se alberga el pulso antes de introducirlo en la celda, utilizando la fórmula de gas ideal corregida por un factor de 0.95.

La primer columna muestra la presión registrada en la línea al introducir cada pulso, la segunda columna indica los valores de presión obtenidos al introducir el pulso en la celda, la tercer calcula (mediante la ecuación de gas ideal) la presión que se tendría en el volumen correspondiente a la celda más la línea en el caso de no tener adsorción de CO.

La sustracción entre las columnas 2 y 3 es equivalente a la diferencia de presión entre la presión calculada y la del equilibrio, la cual se convierte en moles de CO adsorbidos, estos son registrados en la columna 4. Las columnas 5 y 6 muestran los CO adsorbidos por gramos de catalizador puntual y acumulado. Adicionalmente a la información de la tabla, se registra el área bajo la curva del espectro infrarrojo obtenida después de cada pulso de CO añadido a la celda. El espectro es suavizado y normalizado en la región de 2300 a 1950 cm^{-1} .

Tabla C.1. Datos de presión de CO y área bajo la curva de los espectros FTIR provenientes del análisis de adsorción de CO del catalizador NiMoEDTA/SA.

P _{linea} (Torr)	P _{equilibrio} (Torr)	P _{calculada} (Torr)	ΔP (Torr)	moles _{CO} adsorbidos	mol _{ads} /g _{cat} (μmoles/g)	mol _{ads} /g _{cat} (μmol/g) acumulada	Área-IR	Área- IR/g _{cat}
0.00	1.3E-04	1.3E-04	0.0E+00	0.0E+00	0.0	0	0.0000	0.0
0.01	2.8E-03	4.6E-03	1.8E-03	2.3E-08	1.4	1.4	0.1828	11.1
0.02	9.1E-03	1.0E-02	1.3E-03	1.7E-08	1.0	2.5	0.3648	22.1
0.03	1.6E-02	1.8E-02	2.0E-03	2.7E-08	1.7	4.1	0.6377	38.6
0.04	2.3E-02	2.6E-02	2.6E-03	3.5E-08	2.1	6.2	1.0440	63.3
0.05	3.2E-02	3.4E-02	1.8E-03	2.4E-08	1.5	7.7	1.3681	82.9
0.06	4.1E-02	4.3E-02	2.2E-03	3.0E-08	1.8	9.5	1.7310	104.9
0.07	5.1E-02	5.2E-02	1.6E-03	2.1E-08	1.3	10.8	2.1740	131.8
0.08	5.9E-02	6.1E-02	2.3E-03	3.1E-08	1.9	12.7	2.5961	157.3
0.09	6.8E-02	7.0E-02	2.1E-03	2.8E-08	1.7	14.4	2.9636	179.6
0.10	7.7E-02	7.9E-02	2.0E-03	2.7E-08	1.6	16.0	3.4210	207.3
0.30	1.5E-01	1.7E-01	1.9E-02	2.6E-07	15.7	31.8	4.2433	257.2
0.50	2.7E-01	3.0E-01	2.8E-02	3.7E-07	22.6	54.4	4.8003	290.9
0.75	4.4E-01	4.7E-01	3.9E-02	5.2E-07	31.2	85.6	5.2678	319.3
1.00	6.5E-01	6.7E-01	2.2E-02	3.0E-07	18.1	103.7	5.6098	340.0
1.30	8.9E-01	9.1E-01	1.9E-02	2.5E-07	15.2	118.9	5.9437	360.2

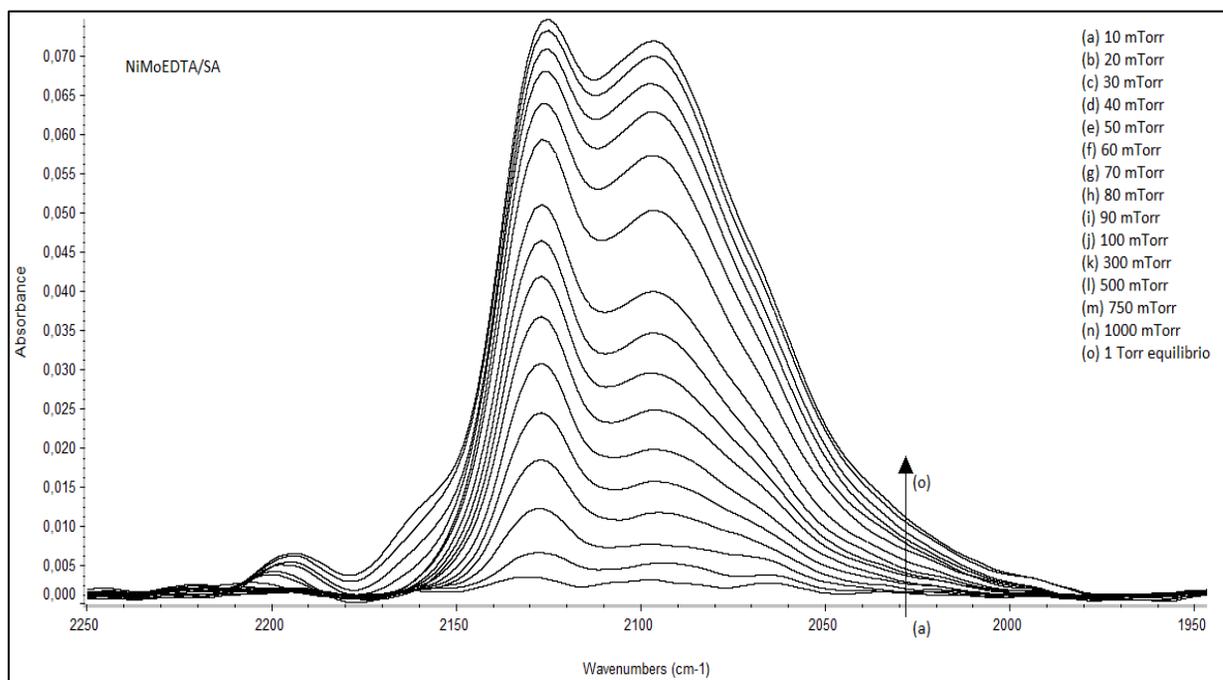


Figura C.1. Espectros FTIR de la adsorción de CO del catalizador NiMoEDTA/SA

A bajas presiones el CO se adsorbe sobre los sitios activos del catalizador, por lo cual se grafica los primeros pulsos del área del espectro vs cantidad adsorbida, al final se obtiene una regresión lineal. Como se muestra en la figura C.2.

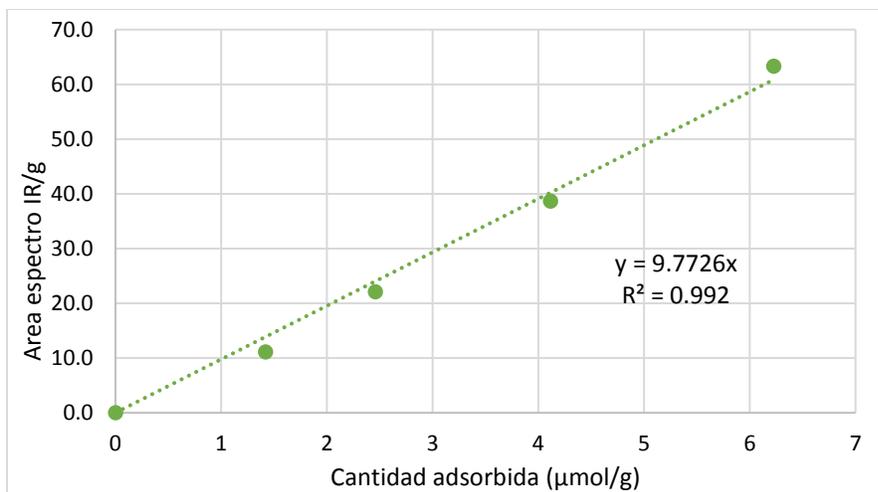


Figura C.2. Regresión lineal de los primeros pulso de: área bajo la curva del espectro FTIR/gramo de catalizador vs micromoles de CO adsorbidas/gramo de catalizador NiMoEDTA/SA.

El espectro a 1 Torr al equilibrio contiene la información de todos los sitios presentes en el catalizador (sitios activos y soporte), para diferenciarlos se realizó una deconvolución al espectro de 1 Torr al equilibrio con las asignaciones reportadas en este trabajo. Empleando el software Peak Fit se logra tener la deconvolución y el área bajo la curva de cada asignación.

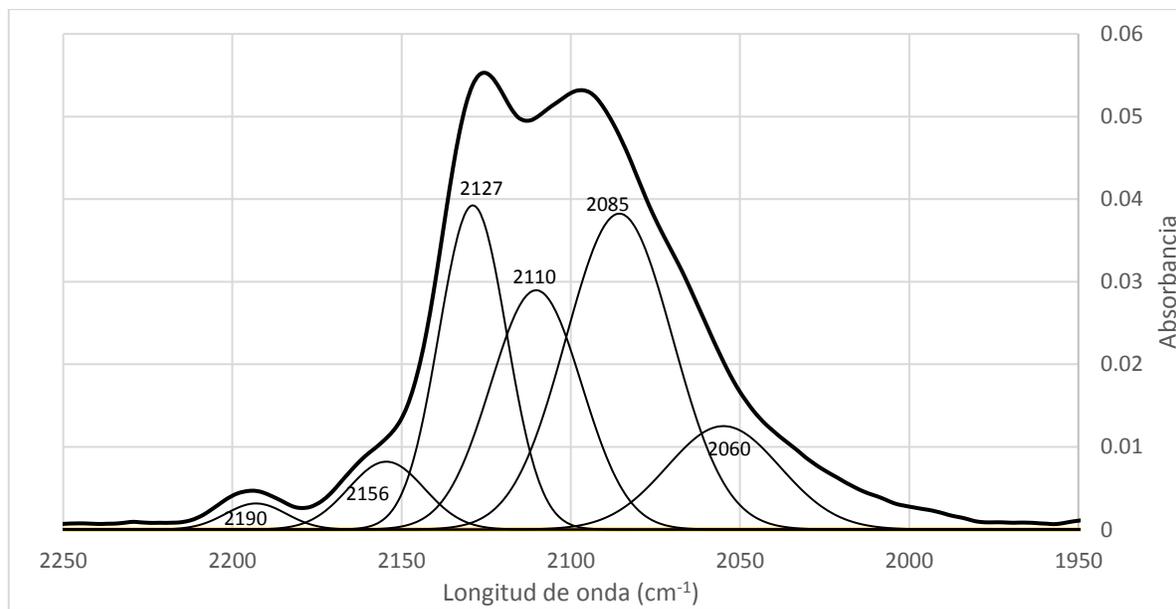


Figura C.3. Deconvolución del espectro FTIR a 1 Torr al equilibrio del catalizador NiMoEDTA/SA.

Con la deconvolución obtenida, se puede calcular el área bajo la curva de cada una de las asignaciones, esta área es introducida en la correlación obtenida anteriormente para calcular las moles de CO adsorbido que son equivalente al número de sitios. En la tabla C.2 se reportan los sitios obtenidos para el catalizador NiMoEDTA/SA:

Tabla C.2. Cantidad de sitios en cada asignación para el catalizador NiMoEDTA/SA

Posición (cm ⁻¹)	Asignación	Área	Área/gcat	micromolsitios/gcat (μmoles/g)
2060	Mo parcialmente promovido	0.8776	53.2	5.44
2085	Mo parcialmente promovido	1.3710	83.1	8.50
2106	Fase Mo no promovido	0.7220	43.8	4.48
2127	NiMoS 100% promovido	1.2072	73.2	7.49
2156	OH's soporte	0.2007	12.2	1.24
2190	Al ³⁺ acidez de Lewis	0.0858	5.2	0.53

Por ultimo calculamos la suma de sitios sulfurados (De la posición 2060, 2085, 2110, 2120 cm⁻¹)

Suma de sitios sulfurados: 25.91 micromol/g_{cat}

Tabla C.3. Áreas bajo la curva de los catalizadores, después de estimar la deconvolución

NiMo/A		NiMo/SA		Ni+Mo/SA	
Asignación	Area	Asignación	Area	Asignación	Area
2062	3.126	2059	3.053	2057	1.471
2087	4.176	2086	4.053	2089	4.412
2108	2.659	2102	3.016	2106	3.297
2127	3.984	2125	3.654	2130	4.834
2156	2.811	2154	0.159	2159	0.289
2190	2.452	2191	0.758	2196	0.638

NiMoEDTA/SA		NiMo+EDTA/SA		Ni+Mo+EDTA/SA	
Asignación	Area	Asignación	Area	Asignación	Area
2051	1.695	2062	3.398	2062	2.995
2086	6.107	2088	4.404	2093	5.482
2104	3.495	2104	2.929	2107	2.762
2129	4.484	2127	4.802	2128	3.675
2158	0.703	2161	1.293	2157	1.115
2194	0.258	2194	0.780	2195	0.581

C.2. Calculo de Turn over frequency (TOF)

Para el cálculo del Turn over frequency (TOF) se toma la constante de rapidez de reacción " k ", obtenida de la regresión lineal del $\ln(C/C_0)$ vs tiempo. La cantidad de moles de reactivo de la alimentación al reactor, en este caso los moles de 4,6-DMDBT. Y la cantidad de sitios activos del catalizador. Por lo cual seguimos el siguiente algoritmo de cálculo:

$$TOF = \frac{k * moles_{4,6-DMDBT}}{moles_{SITIOSACTIVOS}}$$

$$[TOF] = \frac{[s^{-1}] * [mol]}{[mol]} = [s^{-1}]$$

Los moles de 4,6-DMDBT provienen del volumen y la concentración del reactivo.

$$k = 1.84 \times 10^{-4} s^{-1}$$

$$moles_{4,6-DMDBT} = 1.366 \times 10^{-3} mol$$

$$masa\ de\ catalizador = 155\ mg = 0.155\ g$$

$$sitios\ sulfurados = 25.91\ micromol/g_{catalizador}$$

$$moles_{sitios} = masa\ catalizador * sitios\ sulfurados = 4.02 \times 10^{-6} mol$$

$$TOF = \frac{1.84 \times 10^{-4} * 1.366 \times 10^{-3}}{4.02 \times 10^{-6}}$$

$$TOF = 6.26 \times 10^{-2} s^{-1}$$

ANEXO D: CONSUMO DE HIDRÓGENO DE REDUCCIÓN.

Para calcular el consumo de hidrógeno se calcula el área bajo la curva del termograma del catalizador. Se emplea la Regla de Simpson para calcular el área bajo la curva considerando:

- Área bajo la curva del termograma de 0°C-850°C asignada a la reducción de total de todas las especies presentes en el catalizador.
- Área bajo la curva entre 0°C-675 °C asignada a la reducción de Mo octaédrico, polimolibdatos y heteropolimolibdatos.
- Área bajo la curva entre 675°C-850 °C asignada a la reducción de Mo tetraédrico.

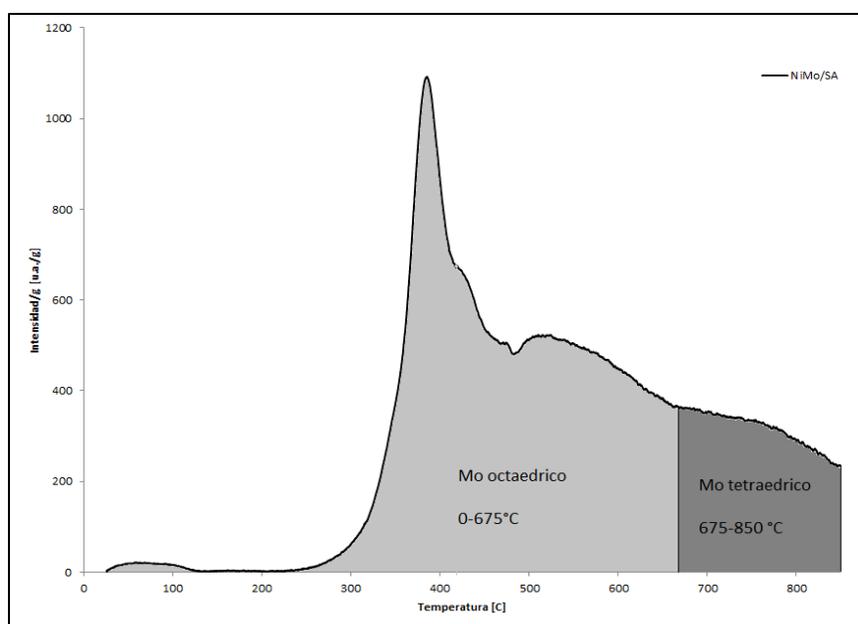


Figura D.1. Representación del área cuantificada bajo la curva de cada una de las asignaciones del termograma.

De la calibración proveniente del equipo y el área bajo la curva, se puede calcular el consumo de hidrógeno. Como se muestra en las tablas D.1 y D.2.

La reacción general de la reacción de reducción es:

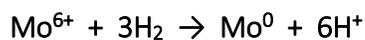


Tabla D.1. Área bajo la curva del termograma total y de cada región asignada.

Catalizador	Área bajo la curva [u.a./g cat]		
	Total	0-675 °C	675-850 °C
Ni+Mo/SA	255 482	209 281	46 201
H ₂ O+Ni+Mo/SA	232 277	189 399	42 878
NiMo/SA	245 350	190 387	54 964
H ₂ O+NiMo/SA	229 123	171 091	58 032
NiMo/A	236 365	138 742	97 623

Tabla D.2. Consumo de hidrógeno total y por regiones asignadas.

Catalizador	Consumo de Hidrógeno [μg]		
	Total	0-675 °C	675-850 °C
Ni+Mo/SA	1 137	932	206
H ₂ O+Ni+Mo/SA	1 034	843	191
NiMo/SA	1 092	848	245
H ₂ O+NiMo/SA	1 020	762	258
NiMo/A	1 052	618	435

La *fracción de especies* (α) equivale a la fracción de consumo de hidrógeno en cada región en relación con el consumo de hidrógeno total.

$$\alpha = \frac{\text{consumo de } H_2 \text{ region}}{\text{consumo de } H_2 \text{ total}}$$

Tabla D.3. Fracción de especies.

Catalizador	Fracción de especies	
	Mo octaédrico	Mo tetraédrico
Ni+Mo/SA	0.819	0.181
H ₂ O+Ni+Mo/SA	0.815	0.185
NiMo/SA	0.776	0.224
H ₂ O+NiMo/SA	0.747	0.253
NiMo/A	0.587	0.413

ANEXO E: OBTENCIÓN DEL BORDE DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.

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

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

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

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

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

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

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

Se transforma el espectro y se gráfica: $[F(R) \cdot hv]^2$ vs energía. En la figura E.1 se muestra el ejemplo del catalizador Ni+Mo+EDTA/SA

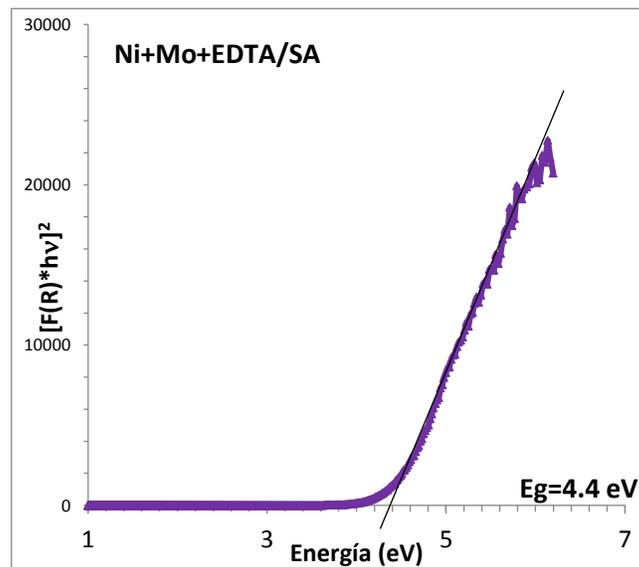


Figura E.1. Energía de borde del catalizador Ni+Mo+EDTA/SA

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

ANEXO F: REMOCION CON EDTA DE COMPUESTOS DEFINIDOS DE NÍQUEL

En esta técnica experimental se pretende conocer el grado de remoción que el EDTA logra sobre Níquel perteneciente a compuestos definidos bien definidos. Los compuestos definidos empleados son NiMoO_4 (molibdato de níquel), NiO (óxido de níquel) y NiAl_2O_4 (aluminato de níquel).

Durante este experimento se deja reposar la cantidad estequiométrica de compuesto definido dentro de una solución de EDTA. Durante el reposo se espera ver la formación del compuesto de coordinación Ni-EDTA. Con ayuda de la técnica analítica UV-Visible podremos determinar cualitativa y cuantitativamente la cantidad de complejo formado.

Inicialmente capturamos el espectro UV-Visible de soluciones patrón de Ni-EDTA a diferentes concentraciones. Al observar la evolución del espectro observamos que la señal característica del complejo a 374 nm va creciendo a medida que aumenta la concentración del complejo.

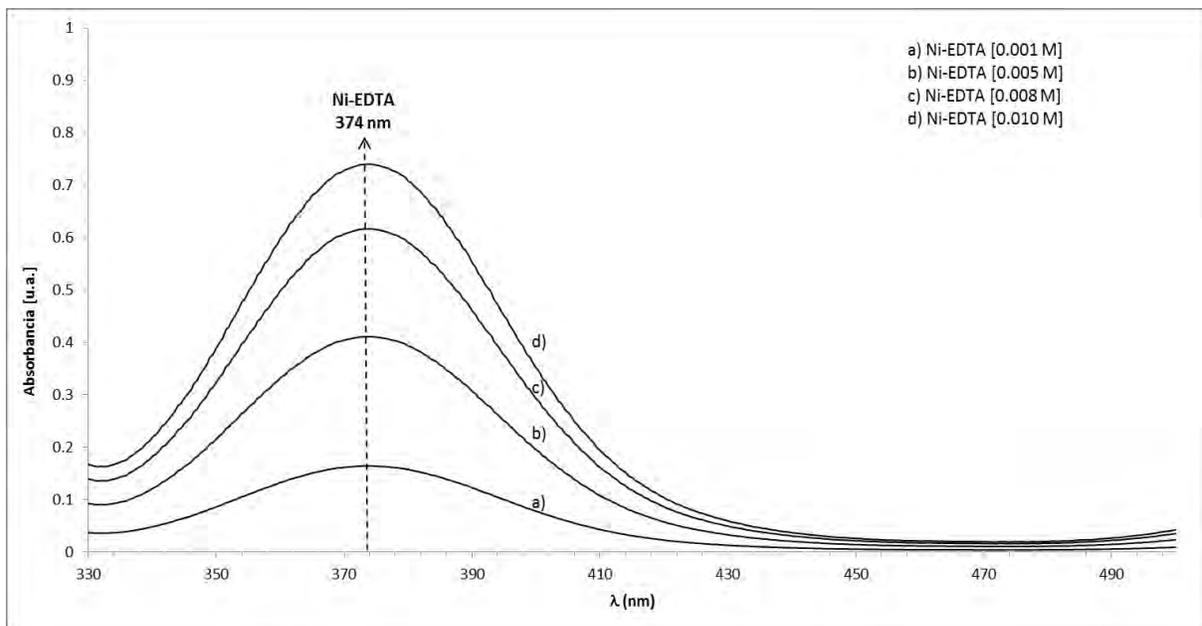


Figura F.1. Espectro UV-Visible del complejo en solución Níquel-EDTA a distintas concentraciones.

Registramos la absorbancia máxima en la señal de 374 nm, y graficamos la Absorbancia vs Concentración Ni-EDTA, posteriormente estimamos una correlación de ambas variables. La ecuación obtenida es equivalente al *coeficiente de extinción*.

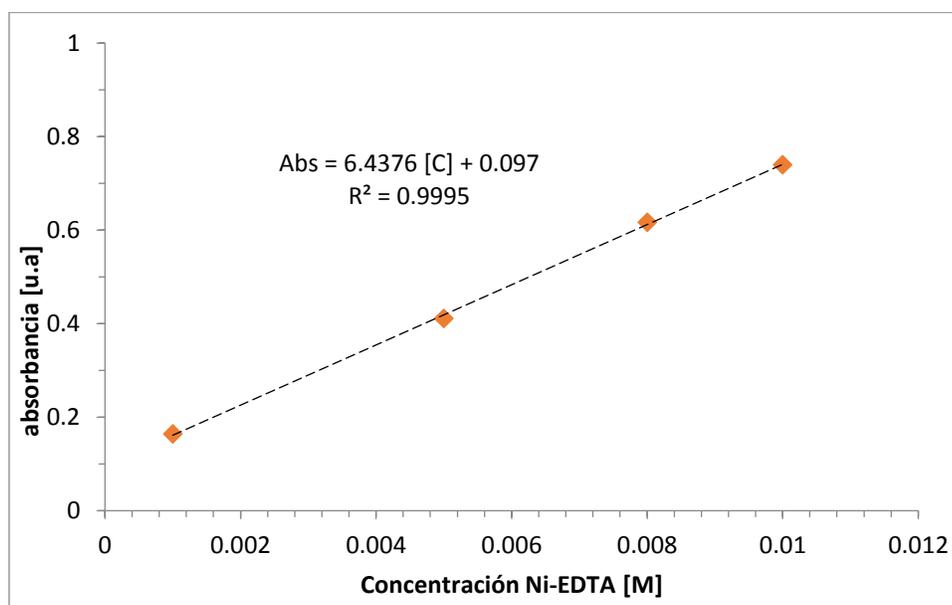


Figura F.2. Coeficiente de extinción del complejo Ni-EDTA

Posteriormente se realiza la disolución del compuesto definido en EDTA, conforme a lo descrito en el desarrollo experimental. De igual manera obtenemos el espectro UV-Visible de las soluciones resultantes. En la figura F.3 se muestra el espectro de los compuestos en la región estudiada.

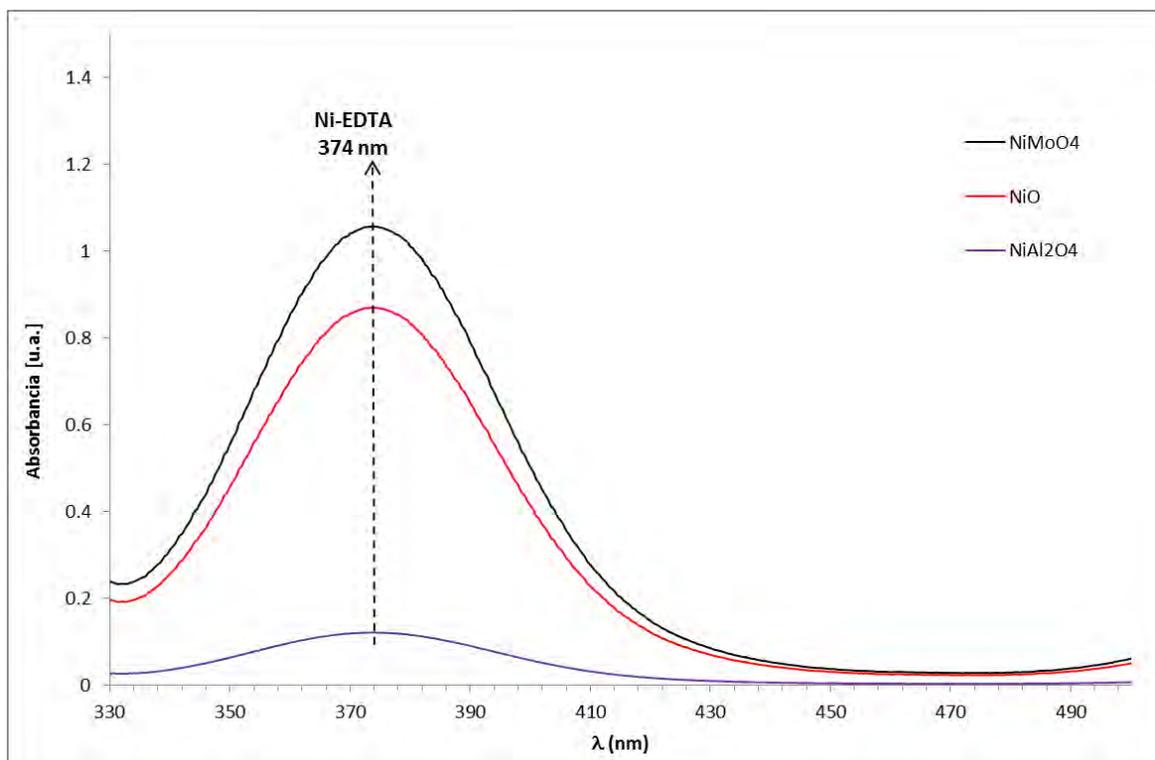


Figura F.3 Espectro UV-Visible de las soluciones resultantes de la remoción de Ni.

Se obtiene la absorbancia máxima a 374 nm de cada uno de los espectros. La adsorbancia es introducida en la ecuación del coeficiente de extinción para obtener la concentración de Ni-EDTA. Las moles de Níquel coordinado son equivalentes a las moles de Níquel removido del compuesto definido. Por último se calcula el porcentaje de remoción que es igual a las moles de Níquel removido entre las moles de Níquel inicial del compuesto definido.

Tabla F.1. Datos de la remoción de Ni con EDTA.

Compuesto	Absorbancia a 374 nm de la solución final [u.a]	Concentración Ni-EDTA final [M]	moles removidos de Ni [mol]	moles iniciales de Ni [mol]	% de remoción
NiMoO ₄	1.0563	0.149	3.73E-03	5.00E-03	74.5
NiAl ₂ O ₄	0.1211	0.004	9.36E-05	5.00E-03	1.9
NiO	0.8694	0.120	3.00E-03	5.00E-03	60.0

Por ejemplo para NiMoO₄

Absorbancia final=1.0563

Coefficiente de extinción es: $[Abs]_{374nm} = 6.4376[C_{Ni-EDTA}] + 0.097$

Concentración final de Ni-EDTA: $[C_{Ni-EDTA}] = 0.149 \text{ mol/L}$

Volumen de la solución: $V = 25 \text{ mL} = 0.025 \text{ L}$

Moles de Ni-EDTA: $moles_{Ni-EDTA} = [C] * V = 3.73 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni - EDTA}$

Moles de Ni removidos: $mol Ni_{removidos} = mol Ni - EDTA \left(\frac{1 \text{ mol de Ni}}{1 \text{ mol de Ni-EDTA}} \right) = 3.73 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni}$

Moles iniciales de Ni en el NiMoO₄: $5 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni}$

% Remoción: $\%remoción = \frac{moles \text{ de } Ni_{removidos}}{moles \text{ de } Ni \text{ al inicio}} \times 100$

$$\%remoción = \frac{3.73 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni}}{5 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni}} \times 100$$

$$\%remoción = 74.5 \%$$

Declaro que el texto aquí publicado es de mi autoría, cualquier comentario dirigirse a daroes_2005@hotmail.com.