

# EFFECTO DE LA ADICIÓN DEL EDTA EN CATALIZADORES NiW/Al-SBA-15 ORIENTADOS A PROCESOS DE HDS.

*D.A. García-Ramos*<sup>1\*</sup>, *R. Silva-Rodrigo*<sup>1</sup>, *J. A. Melo-Banda*<sup>1</sup>, *B. E. Moreno-Martínez*<sup>2</sup>, *I. A. Estrada-Moreno*<sup>3</sup>, *A. Guevara-Lara*<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Cd. Madero, Tamaulipas, C.P. 89440, México.

<sup>2</sup> Instituto Tecnológico de Nuevo León, Depto. de Ing. Ambiental, Cd. Guadalupe, Nuevo León, C.P. 67170, México.

<sup>3</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Depto. de Ing. y Química de Materiales, Cd. Chihuahua, Chihuahua, C.P. 31136, México.

<sup>4</sup> Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química, Cd. Universitaria, Pachuca, Hidalgo, C.P. 42181, México.

\* *dialgaram@gmail.com*

## Introducción

Las industrias del petróleo se enfrentan a enormes desafíos debido a que las regulaciones ambientales son cada vez más estrictas, junto con el aumento de la pureza de crudo pesado y derivados. En comparación con el crudo ligero convencional, el azufre y nitrógeno se deben eliminar para cumplir con las especificaciones de los procesos de refinación aguas abajo, tales como craqueo catalítico fluidizado (FCC) y de hidrocrackeo para producir gasolina y diésel. Actualmente, los contaminantes de azufre y nitrógeno se eliminan del crudo pesado por hidrotatamiento en presencia de catalizadores sulfurados de Ni (Co) – W (Mo) soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Durante los últimos años, el SBA-15, que es un plantilla de polímero de sílice con mesoporos ordenados hexagonales, ha sido ampliamente estudiado y se está evaluando para numerosas aplicaciones en los campos de catálisis. En el presente trabajo se prepararon catalizadores bimetalicos NiW soportados en Al-SBA-15 (Si/Al = 10, 30) utilizando EDTA como agente quelante ajustando el pH a neutro, esto con la finalidad de determinar las propiedades texturales, estructurales y de coordinación metálica de los catalizadores en fase oxidada y averiguar la influencia de la adición del EDTA a pH neutro.

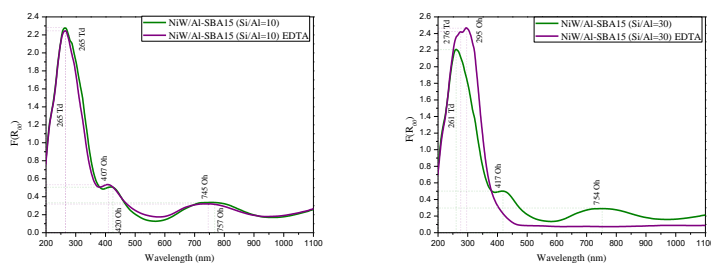
## Metodología

La síntesis del SBA-15 fue realizada según Zhao y col.<sup>[1]</sup>, usando las cantidades necesarias de Pluronic P-123 (H<sub>581</sub>O<sub>111</sub>C<sub>290</sub>) en dilución con agua desionizada (H<sub>2</sub>O) y ácido clorhídrico (HCl) a concentración 1 M; se mantuvo en agitación constante a 700 rpm durante 3 h a 35°C hasta completa disolución del surfactante. A continuación fue añadida la cantidad necesaria de TEOS (SiC<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>) y se mantuvo en agitación vigorosa a 700 rpm durante 20 horas a 35°C. El sólido obtenido fue llevado a añejamiento hidrotérmico, para favorecer la consolidación de la estructura silícea, durante 24 horas a 90°C por medio de un horno de vacío. Posteriormente fue filtrado a vacío y lavado con agua desionizada hasta pH neutro. Se dejó secando la muestra y finalmente fue calcinada con una rampa de calentamiento de 2°C/min, manteniendo la temperatura a 550°C durante 6 horas con un flujo de 3.5 L/h de aire extraseco. La síntesis del soporte Al-SBA-15 fue preparada según Li y col.<sup>[3]</sup>, usando las cantidades necesarias de SBA-15, nitrato de aluminio (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) y ácido clorhídrico (HCl) a concentración 0.03 M a temperatura ambiente. La relación molar de Si/Al tuvo valores de 10 y 30, variando así, la cantidad de aluminio incorporada. Se dejó agitando la mezcla por 24 horas a temperatura ambiente, fue filtrada y se lavó con agua desionizada. A continuación se secó la muestra a 80 °C por 24 horas, posteriormente, se molió y finalmente fue calcinada usando una rampa de calentamiento de 3°C/min, manteniendo la temperatura a 600°C durante 4 horas con un flujo de 3.5 L/h de aire extraseco. La impregnación de metales (NiW) fue preparada según Zuo y col.<sup>[2]</sup> mediante una adecuada dispersión de los metales utilizando una relación atómica Ni/ (Ni+W) = 0.41 y los metales fueron NiO (5.56% en peso) y WO<sub>3</sub> (24.8% en peso), con la finalidad de lograr su anclaje en las paredes de los poros del soporte Al-SBA-15 mediante el método de impregnación simultánea se utilizó una mezcla amoniacal de NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O ajustando el pH a neutro, y el ácido etilendiaminotetraacético (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) usando la relación molar Ni:EDTA=1 como lo expresa Peña y col.<sup>[5]</sup>. La caracterización de los materiales sintetizados comprendió las siguientes técnicas de caracterización: Difracción de Rayos X (DRX) a ángulo amplio (WAXS) y bajo (SAXS), Fisisorción de Nitrógeno (BET), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Espesor de Pared (δ), Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Visible (ERD Uv-Vis) y Espectroscopia Raman.

## Resultados

Mediante el análisis de Fisisorción de Nitrógeno se demostró que el soporte SBA-15 tuvo un área específica (As) de 1224 m<sup>2</sup>/g, diámetro de poro (Dp) de 38 Å y volumen de poro (Vp) de 1.29 cm<sup>3</sup>/g. En el cálculo del espesor de pared (δ) se indicó un aumento en el grosor de pared para los catalizadores bimetalicos en comparación de los catalizadores monometalicos confirmando la incorporación de metales dentro de los poros de los distintos catalizadores. La incorporación del aluminio se hizo notar en la pérdida del área específica del SBA-15 pues se observó una disminución de un 41% en peso a un 59% en peso para relaciones molares Si/Al de 30 y 10, respectivamente. El estudio de las propiedades texturales (BET) indicó que la incorporación del aluminio en la matriz del SBA-15 tuvo un cambio despreciable en el diámetro de poro de tal forma que la

presencia del aluminio no afecta la estructura del SBA-15. En el análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier se reveló enlaces representativos del soporte Al-SBA-15 con los grupos funcionales Si-OH a  $3308\text{ cm}^{-1}$ , Si-O-Al a  $807\text{ cm}^{-1}$ , Si-O-Si a  $1065\text{ cm}^{-1}$ , Si-O a  $456\text{ cm}^{-1}$  y finalmente COO- y C=O a  $1400\text{ cm}^{-1}$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente; siendo sobresaliente una banda amplia a  $1065\text{ cm}^{-1}$  asignada al modo de estiramiento Si-O-Si representativo del óxido de silicio. Por Difracción de Rayos X a Ángulo Amplio (WAXS) determinaron que el uso del EDTA disminuye la intensidad de los picos característicos de manera que evita la formación de estructuras cristalinas complejas. El análisis por medio de Espectroscopia Raman y Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-visible (UV-vis DRS) ilustraron la presencia de simetrías octaédricas (Oh) bien definidas en los catalizadores bimetalicos promovidos por EDTA. En el análisis de Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-visible para los catalizadores bimetalicos NiW, con y sin agente quelante soportados en Al-SBA-15 (Si/Al=10) se observan dos bandas de absorción anchas bien definidas a  $265\text{ nm}$  correspondientes a especies de iones de tungsteno indicando coordinación tetraédrica (Td). Además de dos bandas de absorción no muy bien definidas a  $420\text{ nm}$  y  $757\text{ nm}$ , las cuales recaen en las transiciones electrónicas atribuidas a especies de iones de níquel con simetría octaédrica  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  Oh acomplejadas con moléculas de agua como ligante. El catalizador NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=10) EDTA mostró dos bandas de absorción no bien definidas a  $407\text{ nm}$  y  $745\text{ nm}$ , las cuales se adjudican a las transiciones electrónicas asignadas a especies de iones de níquel con simetría octaédrica  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$  Oh acomplejadas con moléculas de agua como ligante. El espectro UV-visible del catalizador bimetalico níquel-tungsteno (NiW) con y sin agente quelante soportado en Al-SBA-15 (Si/Al=30) aparecen dos bandas de absorción anchas bien definidas a  $276\text{ nm}$  y  $261\text{ nm}$  correspondientes a especies de iones de tungsteno sugiriendo coordinación tetraédrica (Td). Adicionalmente, se indicó una banda de absorción no definida a  $295\text{ nm}$  la cual se relaciona a especies de iones de tungsteno con coordinación octaédrica (Oh). El catalizador NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=30) exhibió dos bandas de absorción no bien definidas a  $417\text{ nm}$  y  $754\text{ nm}$ , las cuales se vinculan a las transiciones electrónicas de especies de iones de níquel con simetría octaédrica  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  Oh acomplejadas con moléculas de agua como ligante según Mogica y col. [6].



Espectro UV-visible de los catalizadores NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=10) a) y NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=30) b) con y sin EDTA.

## Conclusiones

La síntesis para el desarrollo de los catalizadores NiW/Al-SBA-15 con relación molar Si/Al=10 y 30, se realizó de manera exitosa, se obtuvieron catalizadores monometalicos y bimetalicos donde se le añadió el agente quelante (EDTA) a un pH=7. El objetivo fue alcanzado puesto que se determinaron las propiedades texturales, estructurales y de coordinación metálica de los catalizadores en fase oxidada mediante la adición del EDTA a pH neutro. En la técnica de Fisisorción de Nitrógeno, la adición del EDTA fue satisfactorio debido a que disminuye en menor proporción el área específica, además que no realiza cambios apreciables en la distribución de diámetro de poro. En las técnicas de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier y Difracción de Rayos X, no se observaron variaciones relevantes que modifiquen las bandas y los picos característicos del SBA-15. Por Espectroscopia Raman y Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-visible el agente quelante modifica las simetrías de las especies de níquel y tungsteno de los catalizadores NiW/Al-SBA-15 (Si/Al=30) a pH neutro, de modo según lo reportado por Ortega y col. [4] y Hernández y col. [7], dónde trabajaron con valores de pH ácido-básico durante la etapa de impregnación, se espera que las especies de Ni y W mantengan las simetrías presentadas con anterioridad a través de la etapa de sulfuración para que incremente la actividad catalítica de manera significativa como lo indica Peña y col. [5].

## Bibliografía

1. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, Strucky, D., *J. of Solid Catalysts and Porous Solids*, 10, 535-548 (1998).
2. Zuo, D., Li, D., Nie, H., Shi, Y., Lacroix, M., Vrinat, M., *J. of Molecular Catal. A: Chemical*, 211, 179-189 (2004).
3. Li, Q., Wu, Z., Bo, X., Park, S., Zhao, D., *J. of Microporous and Mesoporous Materials*, 135, 95-104. (2010).
4. Ortega, R., Peñalosa, C., Puente, I., Salcedo, C., Klimova, T., *J. of Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1479, 39-44. (2012).
5. Peña, L., Valencia, D., Klimova, T., CoMo/SBA-15, *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 879-887 (2014).
6. Mogica, J.C., López, A., Montiel, J.R., Massin, L., Aouine, M., Vrinat, M., Guevara, A., *J. of Catal. Today*, 313, 9-23 (2014).
7. Hernández, G., Silva, R., Guevara, A., Melo, J.A., Reyes, A.I., Morteo, F., Castillo, A., *J. of Catal. Today*, 271, 64-79 (2016).