



4  
2Ej

00582

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

*“Estudio de óxidos mixtos alúmina-titania  
como soportes para catalizadores de HDT”*

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS (Ingeniería Química)**

**PRESENTA**

**LUIS CEDEÑO CAERO**

México D.F., julio de 1999.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

274578



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

---

**Este enorme esfuerzo esta dedicado muy especialmente a Maru, LuisRo y Toñito**

**Mis agradecimientos inapreciables para todos mis compañeros y amigos, con los que he compartido toda una vida.**

**Quiero agradecer a cada uno de los miembros del jurado el empeño para enriquecer este trabajo.**

---

---

## *Contenido*

<b><i>Introducción</i></b>	.. 11
<b><i>Antecedentes</i></b>	.. 17
1. <i>Estudio de la reducibilidad de catalizadores oxidados.</i>	.. 26
2. <i>Estudio de la sulfuración de catalizadores y su reducción.</i>	.. 38
3. <i>Caracterización de catalizadores sulfurados por adsorción de NO.</i>	.. 46
<b><i>Trabajo Experimental, Resultados y Discusión</i></b>	
1. <i>Preparación de soportes y catalizadores.</i>	.. 53
1.1 <i>Preparación de los soportes catalíticos y su caracterización por DRX y espectroscopia Raman</i>	
1.2 <i>Preparación de catalizadores y su caracterización por DRS.</i>	
2. <i>Caracterización por técnicas de temperatura programada.</i>	.. 63
2.1 <i>Descripción del equipo de caracterización por técnicas a TP.</i>	
2.2 <i>Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD).</i>	
2.3 <i>Reducción a temperatura programada (TPR).</i>	.. 68
2.4 <i>Sulfuración a TP (TPS) y TPR de catalizadores sulfurados (TPR-S).</i>	.. 89
3. <i>Caracterización de los catalizadores sulfurados por adsorción de NO.</i>	.100
4. <i>Resultados de actividad catalítica en HDS de tiofeno.</i>	.114
4.1 <i>Relación entre la reactividad catalítica y las propiedades superficiales.</i>	
5. <i>El papel de la TiO<sub>2</sub> sobre catalizadores de Mo.</i>	.124
<b><i>Discusión General y Conclusiones</i></b>	.145

---

FALTAN PAGINAS

De la: **1**

A la: **10**

---

## *Introducción*

La industria del petróleo se está enfrentando a requerimientos más estrictos en las especificaciones de los combustibles que se requieren (Delmon, 1992). Específicamente en la actualidad se busca una disminución de los contenidos de S y aromáticos en los combustibles para transporte, pero conservando su poder carburante (número de octano o cetano). Por lo tanto, nos enfrentamos al desafío de desarrollar catalizadores más selectivos y activos. Este desafío no se podrá superar sin un mejor entendimiento del sistema reaccionante incluyendo, el papel tan importante que desempeña el catalizador.

Los catalizadores tradicionales para el proceso de hidrodesulfurización (HDS) son sólidos que contienen Mo o W, promovidos con Co ó Ni y soportados en alúmina. En los últimos años han sido realizados considerables esfuerzos sobre el estudio de estos materiales. En estos estudios se ha buscado definir cuales son los sitios activos, el papel de los promotores y, la influencia del método de preparación y de las condiciones de activación, sobre la actividad de los mismos.

Es importante resaltar que los modelos de sitios activos propuestos a la fecha (Delmon, 1994) no toman en cuenta el papel que juega el soporte en la actividad catalítica. Sin embargo, en algunos estudios recientes sobre catalizadores de hidrotratamiento (HDT), se ha encontrado que el tipo de soporte afecta el nivel de actividad logrado. Por ejemplo, se ha encontrado que los catalizadores a base de Mo soportados en titania resultan más activos que los catalizadores tradicionales soportados en alúmina (Ng y Gudari, 1985, Okamoto y col., 1989 y Ramírez y col., 1989). Un catalizador de Mo/titania es 4.4 veces más activo que un Mo/alúmina en la reacción de HDS de tiofeno (Ramírez y col., 1989) y el efecto sinérgico del Co en catalizadores  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  (7.53) es mayor que el obtenido en  $\text{CoMo/TiO}_2$  (3.26).

Los resultados anteriores indican que, cuando se incorpora el Co se obtiene un incremento mayor en la actividad para  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en comparación al  $\text{CoMo}/\text{TiO}_2$ , pero este efecto promotor no es tan importante como el efecto de la titania sobre el Mo, dado que la actividad del catalizador  $\text{CoMo}/\text{TiO}_2$  es 1.88 veces mayor que la del  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El incremento en la actividad catalítica por el cambio de soporte, ha sido atribuido en el pasado a diferentes razones; aumento en la dispersión de la fase activa (Ramírez y col., 1989), incremento en la acidez superficial (Ramírez y col., 1993), un mejor grado de sulfuración del Mo (Okamoto y col., 1989), ó a un decremento en la interacción Mo-soporte, la cual facilita la reducibilidad del Mo (Wei Zhaobin y col., 1991). Otros resultados en favor de la titania como soporte para catalizadores de HDT han sido también reportados por Breyse y col. (1991) y Ozaki H. (1997), donde se han corroborado las ventajas anteriormente descritas. De acuerdo con la literatura (Luck F., 1991) la titania presenta algunas desventajas para su uso comercial, como lo es su baja estabilidad térmica y mecánica, y su baja área específica (menos de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Para resolver este problema se han propuesto dos alternativas: la primera consiste en incorporar la titania sobre una alúmina comercial, buscando recubrir la alúmina con la cantidad adecuada para obtener las características químicas de la titania, manteniendo las propiedades mecánicas y térmicas de la alúmina. Con este fin, se han utilizado diferentes métodos de preparación, con la desventaja de que a cargas de titania mayores del 12% en peso, se pierde área específica y porosidad. (Rodenas y col., 1984, Wei y col., 1990, 1991 y 1992).

La segunda posibilidad es la de sintetizar un soporte mixto de alúmina y titania obtenido por la coprecipitación de sus precursores, en la proporción adecuada para aprovechar las ventajas de ambos óxidos.

Debido a lo anteriormente expuesto, en los últimos años se ha estudiado considerablemente la preparación y caracterización de óxidos mixtos conteniendo titania para su uso potencial como soportes de catalizadores de hidrotratamiento (Nishijima y col., 1986, Ramírez y col., 1993 y Damyanova y col., 1995). Un soporte mixto de alúmina y titania, como ya se mencionó, vislumbra la posibilidad de suprimir las desventajas de la baja área específica y la baja estabilidad térmica de la titania anatasa y por otro lado, el relativo bajo grado de sulfuración de los catalizadores soportados en alúmina (Wei y col., 1992). El uso de un óxido mixto alúmina-titania presenta la ventaja adicional de poder diseñar sus características químicas y texturales modificando los diferentes parámetros que intervienen en su síntesis.

Es por lo tanto el objeto de este proyecto, analizar los cambios estructurales de los precursores en su estado oxidado y de las fases activas sulfuradas de los catalizadores Mo, CoMo y NiMo, a medida que se varía el contenido de Ti en un soporte catalítico mixto de alúmina-titania, con el propósito de explicar las diferencias en actividad catalítica y en el efecto sinérgico de los catalizadores soportados en los óxidos simples y mixtos de alúmina y titania.

En este proyecto, y con el fin de obtener soportes mixtos de alúmina y titania con una distribución homogénea de los constituyentes, se utilizó el método basado en la coprecipitación de los isopropóxidos de Ti y Al (Carturan y col. 1984 y Woignier y col. 1988). Los soportes mixtos fueron preparados con diferentes proporciones de los isopropóxidos metálicos, para obtener una serie de óxidos mixtos alúmina-titania con diferentes características superficiales. Estos soportes fueron caracterizados por espectroscopia Raman, desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD), área específica y distribución de tamaño de poro. Para discernir si se comportan como óxidos segregados o no, estos resultados se compararon con los correspondientes a mezclas mecánicas, preparadas por el método tradicional utilizado para cerámicos.



Con los soportes mixtos se prepararon catalizadores de Mo, CoMo y NiMo, los cuales fueron caracterizados en su estado oxidado utilizando las técnicas de TPR y UV-vis-DRS, para analizar los cambios producidos en las fases oxidadas (precursoras de las fases activas sulfuradas) al variar la composición del soporte.

Estudios realizados para catalizadores de HDT basan sus conclusiones sobre la caracterización de los catalizadores en su forma oxidada y suponen que las propiedades de las fases activas, que se encuentran en su estado sulfurado, se pueden relacionar con las propiedades de sus precursores oxidados (Thomas y col., 1982, López C. y col., 1988, Ramírez y col., 1995 y Burch y Collins, 1985). Sin embargo, un conocimiento más preciso del modo como operan estos catalizadores se logra mediante la caracterización de los mismos en su forma activa (sulfurada). Por ello, en este trabajo se hace énfasis en el uso de técnicas especialmente diseñadas para el estudio de las fases sulfuradas tales como; la sulfuración y la reducción de sulfuros, a temperatura programada (TPS y TPR-S). Mediante estas técnicas se puede estudiar tanto el proceso de sulfuración de los precursores oxidados (TPS), como el proceso de formación de vacantes de azufre por el hidrógeno presente en la reacción (TPR-S).

Para complementar el estudio de los catalizadores soportados en los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se realizó la adsorción de NO (analizada por FTIR) sobre los catalizadores sulfurados, con el objeto de evaluar la cantidad de sitios activos presentes en las diferentes formulaciones, debido a que el NO se adsorbe preferentemente en las vacantes de azufre de los átomos de borde de los cristalitos de  $\text{MoS}_2$  (Portela y col., 1995). Finalmente, para dar una explicación del papel que juega la titania en los catalizadores de HDT y proponiendo un efecto sinérgico de ésta, se caracterizaron mezclas mecánicas de  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  por UV-vis-DRS, TPR-S y microscopía electrónica de alta resolución (HREM) y se evaluó su actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno.

**Referencias Bibliográficas**

- Breyse M., Portefaix J. and Vrinat M., *Catal Today*, 10 (1991) 489.
- Burch R. and Collins A., *Appl. Catal.*, 18 (1985) 373-387.
- Burch R. and Collins A., *Appl. Catal.*, 18 (1985) 389-400.
- Carturan G., Facchin G., Gottardi V. and Navazio G., *J. of Non-Crystalline Solids* 63 (1984) 273-281.
- Damyanova S., Spojakina A. and Jiratova K., *Appl. Catal.*, 125 (1995) 257-269.
- Delmon B., XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Vol. I, 1-25, 1992.
- Delmon B., XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis, Vol. I, 1-10, 1994.
- Lopez-Cordero R., Lazaro J., Garcia-Fierro J. and Lopez-Agudo A., *Actas del XI Simposio Iberoamericano de catálisis*, (1988) 563-570.
- Luck F., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100 (1991) 781.
- Nishijima A., Shimada H., Sato T., Yoshimura Y. and Haraishi J., *Polyhedron* 5 (1986) 243.
- Ng K. and Gudari E., *J. of Catal.*, 95 (1985) 33.
- Okamoto J., Maezawa A. and Imanaka T., *J. of Catal.*, 120 (1989) 29.
- Ozaki H., Recent studies of hydrotreating catalysts in Japan, *Cat. Surveys from Japan* 1 (1997) 43-155.
- Portela L., Grange P. and Delmon B. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 37(4), (1995) 699-731.
- Ramirez J., Vrinat M., Breyse M. and Lacroix M., *Appl. Catal.*, 52 (1989) 211.
- Ramirez J., Harle V., Ruiz-Ramirez L., Cedeño L., Vrinat M. and Breyse M., *Appl. Catal.* 93 (1993) 163-180.
- Ramirez J., Castillo P., Cedeño L., Cuevas R., Castillo M., Palacios J. and Lopez-Agudo A., *Appl. Catal. A*: 132, (1995) 317-334.
- Rodenas E., Yamaguchi T., Hattori H. and Tanabe K., *J. Catal.*, 85 (1984) 44.
- Thomas R., Van Oers E., De Beer V., Medema J. and Moulijn J., *J. of Catal.*, 76, (1982) 241-253.
- Wei Zhaobin, Xiu Q., Guo X., Sham E., Grange P. and Delmon B., *Appl. Catal.*, 63 (1990) 45.
- Wei Zhaobin, Xiu Q., Guo X., Grange P. and Delmon B., *Appl. Catal.*, 75 (1991) 179.
- Wei Zhaobin, Xin Q. and Xiong G., *Catal. Lett.*, 15 (1992) 255.
- Woignier T., Lespade P., Phalippou J. and Rogier R., *J. of Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 325-329.

---

*Antecedentes*

---

## *Antecedentes*

La necesidad de reducir los niveles de contaminación, obliga a realizar las operaciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrogenación (HDN), hidrogenación (HYD) e hidrodesaromatización (HDA) con una mayor eficiencia. En los últimos años ha quedado claro que estos procesos son la clave para producir los combustibles que se necesitaran en un futuro próximo (Delmon B., 1992 y 1993). En los Estados Unidos y en la Comunidad Económica Europea se han promulgado normas con respecto a las especificaciones de éstos, para obtener menos de 10 ppm de S y eliminar prácticamente los aromáticos, sin deteriorar las propiedades de los combustibles e incluso en algunos casos mejorarlas. Estas especificaciones no se pueden satisfacer hoy en día con los catalizadores existentes.

La situación futura del hidrotratamiento (HDT), tal como se vislumbra ahora, se caracterizará por un control más preciso de todas las selectividades: selectividad HYD/hidrogenólisis de los enlaces C-heteroátomo y de la HYD/hidrocraqueo. Esto indica que en el futuro se usarán, posiblemente en los nuevos catalizadores, otros tipos de soportes ácidos. Hoy en día falta una gran parte de la información básica, para entender correctamente la interacción entre las funciones del catalizador y su actividad catalítica.

Los catalizadores que operan en los procesos de HDT son sulfuros de un metal de transición (MT), como Mo ó W adicionados con un segundo metal como Co, Ni ó Fe que actúan como promotores de la actividad catalítica. Sin embargo, la actividad de éstos para la HDS varía hasta en tres ordenes de magnitud, de acuerdo con su posición en la tabla periódica (Pecararo y Chianelli, 1985 y Chianelli, 1984). El primer periodo de los MT (Fe, Co, Ni, etc.) en forma sulfurada son relativamente inactivos, pero el

segundo (Nb, Mo, Ru, etc.) y tercero (W, Re, Os, etc.) son activos y muestran una actividad máxima para Ru y Os.

Los catalizadores de HDS más activos son aquellos que contienen un carácter *d* máximo (Ru>Os>Re>Mo>Ni), pero resultan en general caros para su uso comercial, por lo cual el desarrollo de nuevas fases activas no es por ahora una alternativa viable. Por lo tanto, los estudios para mejorar estos sistemas se ha concentrado en los catalizadores tradicionales de CoMo, NiMo y NiW, que han sido utilizados desde hace varias décadas y sin embargo, los aspectos fundamentales de su acción catalítica no son aún bien comprendidos.

La estructura del catalizador activo ha sido sujeta a muchas discusiones y todavía no hay un consenso total. Un catalizador sulfurado de CoMo puede ser representado como MoS<sub>2</sub> y Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (Kondrat y col, 1985), pero su composición real es más compleja. El sulfuro de Mo es más activo que el de Co, pero una mezcla de ambos es aún más activa y el mecanismo de su interacción es todavía especulativo.

El MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> forman estructuras laminares, en las cuales, capas de átomos de S están alternadas con capas de átomos metálicos. Se ha sugerido que la posición activa de los átomos del promotor, es en las orillas de las estructuras laminares, formando los sitios activos (Topsoe y Topsoe, 1983). Diferentes estructuras para las fases activas han sido propuestas, entre ellas se puede mencionar el modelo de la monocapa (Schuit y Gates, 1973), el modelo de intercalación (Voorhoeve y Stuver, 1971), el modelo de contacto sinérgico o de control a distancia (Hagenbach y col., 1973) y el modelo del sulfuro mixto, también llamado de la fase CoMoS (Topsoe y col., 1981). Este último, se basa en la propuesta de que la actividad catalítica puede explicarse por la presencia de un sulfuro mixto de catalizador y promotor. Por ejemplo, para un catalizador sulfurado de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se propone que el promotor se encuentra en fases distintas, una parte esta en los sitios tetraédricos del soporte, otra como Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y el restante en la fase mixta CoMoS, ésta última localizada en los bordes de los cristalitos de MoS<sub>2</sub>.

La bondad del modelo se fundamenta en la buena correlación encontrada por Topsoe, entre la cantidad de fase mixta y la actividad catalítica. Además, las diferentes cantidades de fase mixta sobre los catalizadores, según los diferentes tratamientos que se pueden hacer sobre ellos (calcinación, sulfuración, etc.) explican también las variaciones de las medidas catalíticas observadas.

La estructura del sulfuro mixto, también ha sido propuesta por Kaztelan (1984) en su modelo geométrico para catalizadores de HDT. Este modelo basado en consideraciones simples de forma y tamaño de los cristales de  $\text{MoS}_2$  explica, al asignar el metal promotor en los sitios de borde de las láminas de  $\text{MoS}_2$ , numerosas observaciones experimentales como, la correspondencia de concentraciones promotor-Mo, el porcentaje de S en los catalizadores, la quimisorción de oxígeno y en algunos casos, la actividad catalítica para altos porcentajes de Mo.

Hoy en día, de las 17 o más teorías propuestas sólo dos sobreviven. Una de ellas, la de la fase  $\text{CoMoS}$ , ha perdido fuerza debido a algunos resultados que no la apoyan, como son; la descomposición de esta fase durante la reacción catalítica, el hecho de que una mezcla de la fase  $\text{CoMoS}$  con  $\text{Co}_9\text{S}_8$  es más activa que cada uno de los sólidos por separado y la ausencia de pruebas fisicoquímicas de cualquier asociación estructural entre el Mo y Co sulfurados. La especie  $\text{CoMoS}$  se había postulado porque aparecía en espectroscopia Mossbauer una señal diferente de las ya conocidas, pero se ha demostrado que esta señal se presenta en ausencia de Mo, en catalizadores de Co sobre carbón o alúmina (Delmon B., 1994). A pesar de esto, el mérito de los autores de la hipótesis fue de confirmar la importancia de la dispersión en estos catalizadores.

El otro modelo que persiste es el de control a distancia, el cual a pesar de que se basa en numerosos experimentos reproducibles, no representa una explicación definitiva de la sinergia. El control a distancia postula que parte del  $\text{H}_2$  se disocia en hidrogeno *spillover* (Hs) en el sulfuro del metal del grupo VIII (el promotor), el cual

emigra hacia la superficie del sulfuro del grupo VI (Mo ó W), para formar en este sulfuro los sitios activos de coordinación adecuada. Esta teoría supone que el Hs cambia la coordinación de átomos de superficie potencialmente activos. En el caso del MoS<sub>2</sub> (ó WS<sub>2</sub>), remueve los átomos de azufre ligados a un átomo de metal, para crear insaturaciones simples o múltiples de coordinación triple (CUS) formando centros de HYD e HDS. Una concentración mayor de Hs, produce una reducción más profunda de la superficie y es posible que pueda hidrogenolizar un puente Mo-S-Mo, y formar un grupo Mo-SH en un átomo de Mo vecino al átomo de insaturación triple. Este átomo y su vecino Mo-SH constituyen un centro de hidrogenólisis de enlaces carbono-heteroátomo, que normalmente son denominados centros de HDS.

Los centros catalíticos son muy reactivos, es decir pueden desaparecer fácilmente en condiciones diferentes a las de la reacción catalítica (temperatura entre 250 y 450°C, alta presión de H<sub>2</sub>, presión parcial de H<sub>2</sub>S baja pero no despreciable). Eso explica que no se hayan podido identificar directamente de manera unívoca por métodos físico químicos. La insaturación de la superficie es debida a la transformación espontánea de los centros de HYD, así como los -SH con respecto a los centros de HDS. El cambio continuo de la superficie y la reactividad de los centros catalíticos, sugieren que serían necesarias mediciones hechas realmente *in situ* para cuantificar los centros activos.

Hay que resaltar dos ideas importantes propuestas por Delmon (1994): la primera es que los centros activos resultan de procesos dinámicos en la superficie y no se puede esperar describir correctamente estos centros, ni explicar su acción sin tomar en cuenta el hecho de que pueden cambiar de estructura (vale decir con respecto a su coordinación y a los átomos o grupos químicos de superficie que los rodea), en función de los procesos dinámicos de reestructuración de la superficie durante la reacción catalítica. Por otra parte, los catalizadores de HDT contienen al menos tres centros

catalíticos diferentes: centros de HYD, centros de hidrogenólisis (carbón-heteroátomo) y centros ácidos.

Es importante recalcar que los modelos propuestos para explicar el comportamiento de los catalizadores de HDT, no toman en cuenta la presencia de aditivos o de diferentes soportes, a pesar de que la actividad catalítica se ve modificada por la presencia de estos y por otro lado, el mejoramiento esperado para un nuevo catalizador debe ser fundamentado; mejorando la dispersión de la fase activa y el efecto promotor.

De manera general, la investigación sobre catalizadores de HDT se ha centrado en tres vías para su mejoramiento; el cambio de la naturaleza de la fase activa, la incorporación de aditivos y el uso de nuevos soportes que promuevan una mejor actividad catalítica. El primer caso ha sido discutido ampliamente y se concluye que, aunque se han obtenido resultados interesantes no surge aún una alternativa rentable.

La incorporación de aditivos ha sido también ampliamente estudiada y las mejoras a los catalizadores tradicionales tiene su base en dos efectos fundamentales; en un efecto geométrico, que resultaría en una mejora de la dispersión y forma de los cristales y un efecto electrónico, que resultaría en un cambio en la "calidad" de los sitios activos.

En cuanto a los soportes catalíticos, Luck (1991) propone que un soporte de catalizadores para HDT debe tener las siguientes características:

- El soporte debe estabilizar a los óxidos de los metales de los grupos VIB y VIII, con una alta dispersión y baja interacción entre el óxido y el soporte.
- Debe tener alta pureza o sólo ausente de venenos.
- No debe favorecer reacciones indeseables.
- Debe contribuir a la formación de sitios activos.
- Debe tener una distribución de tamaño de poro y área específica adecuada.
- Debe tener buena estabilidad térmica, bajo condiciones de reacción y regeneración.



-De bajo costo y que no interfiera la recuperación de metales.

La mayoría de estas características las cumple la  $\gamma$ -alúmina, aunque la actividad obtenida sobre ésta no es la deseada. Por otro lado, la titania que es el soporte de los catalizadores más activos, presenta las principales desventajas de mayor costo, inestabilidad térmica y baja área específica. De manera tal que un soporte con las características deseables de la alúmina y la titania, presenta una alternativa interesante que ha llevado al estudio del uso de soportes mixtos de alúmina y titania.

El uso de nuevos soportes ha mostrado gran importancia actualmente, debido principalmente al papel de éstos sobre la actividad catalítica. Muralidhar y col (1984) y Massoth y col. (1984) estudiaron la actividad catalítica de  $\text{MoS}_2$  sobre diferentes soportes, para reacciones de HDS, HYD e hidrocracking (HYC) y obtuvieron que el soporte catalítico juega un papel importante en la dispersión del Mo, la cual esta relacionada con la actividad catalítica para la HDS e HYD. Las diferencias observadas en la actividad de HYC, no fueron atribuidas por los autores al catalizador de Mo, sino a la acidez de Brönsted del soporte.

Shimada y col. (1988) encontraron que la actividad para la HYD de 1-metil-naftaleno para catalizadores de Mo con diferentes soportes, tiene el orden;

alúmina > titania > magnesia > zirconia > sílica,  
y para el HYC de difenil metano e HDS de dibenzotiofeno;

titania > sílica > zirconia > alúmina > magnesia.

Con la caracterización de éstos catalizadores los autores proponen que la actividad depende de la estructura y propiedades del óxido de metal, el cual es el precursor de las fases activas. Podemos suponer que las diferencias en estructura y propiedades son debidas a los diferentes soportes catalíticos, dado que sobre los soportes de alúmina y titania se observo una alta dispersión de estructuras de polimolibdato en dos

dimensiones, la cual se propone favorece la actividad de HYD. En contraste, los resultados indican que la actividad para HYC requiere de sitios ácidos de Brönsted, los cuales son inducidos bajo las condiciones de reacción. Shimada y col. llegan a esta conclusión debido a que este tipo de sitios ácidos no se observaron por adsorción de amoníaco sobre el precursor.

Ramírez y col. (1989) estudiaron la naturaleza del efecto del soporte sobre la actividad en HDS de tiofeno para catalizadores de Mo y CoMo soportados en alúmina, titania ó sílica-alúmina. La mayor actividad obtenida por átomo de Mo fue para titania; pero el efecto sinérgico fue mayor para el catalizador soportado en alúmina. La diferencia en actividad se puede explicar parcialmente con los resultados de microscopía electrónica de alta resolución (HREM), de la cual se obtienen cristalitas de MoS<sub>2</sub> más pequeños sobre titania, que sobre alúmina. Sin embargo, no se puede explicar porque se tiene un efecto sinérgico mayor del catalizador soportado en alúmina, a pesar de que éste es menos activo con respecto a la titania.

Nishijima y col. (1986) estudiaron diferentes óxidos mixtos como portadores de Mo y NiMo para las reacciones de HYC de difenilmetano, HYD de 1-metil naftaleno e HDN. Para soportes mixtos de alúmina y titania obtuvo una mayor actividad para HYC, que para los catalizadores sobre los óxidos simples (alúmina ó titania), obteniéndose un efecto sinérgico importante de la titania. Resultados similares fueron obtenidos en el HDT de destilados intermedios y pesados, derivados de la licuefacción del carbón.

Zhaobin y col. (1990 y 1991) recubrieron alúmina con diferentes contenidos de titania y con diferentes métodos; impregnación con isopropóxido de Ti<sup>IV</sup>, impregnación de TiCl<sub>4</sub> en fase vapor y precipitación de TiCl<sub>4</sub>, para ser usados como soportes de Mo para las reacciones de HYD de ciclohexeno e HDS de tiofeno. Los resultados de caracterización por XPS y TPD de amoníaco muestran que el método de preparación influye en la dispersión de la titania sobre la alúmina. Por el método de impregnación

en fase vapor se obtuvo la mayor dispersión de la titania y se obtienen diferencias importantes en la acidez superficial. Los resultados de TPR para los precursores de los catalizadores muestran que el consumo de hidrógeno se incrementa con el contenido de la titania, lo cual indica un mayor grado de reducibilidad del Mo. Estos resultados son corroborados con XPS y por lo tanto, la titania incorporada a la alúmina facilita la reducción del Mo.

El trabajo anterior (Zhaobin y col.) sugiere que la HDS se lleva a cabo sobre  $\text{Mo}^{4+}$  y que el incremento de actividad con el contenido de titania es consistente con una mayor reducibilidad del Mo. Sin embargo, dada la tasa de desactivación que presentaron estos catalizadores, el trabajo sólo analiza valores de actividades iniciales, los cuales no permiten discernir claramente el estado de oxidación del Mo a condiciones estables de reacción, además de que los resultados publicados son pocos.

Estos trabajos muestran un efecto importante del contenido de titania en el soporte, sobre la actividad catalítica y por lo tanto, sobre las características superficiales y químicas de los catalizadores. Para evaluar estas propiedades es importante contar con técnicas de caracterización para soportes y catalizadores, que nos permitan estudiar la especiación de las fases activas y de las precursoras de éstas. Por lo que en las siguientes secciones se hace una revisión bibliográfica sobre las técnicas que nos permiten evaluar la reducibilidad y sulfuración de catalizadores de Mo, soportados en alúmina y/o titania, másicos y promovidos con Ni o Co.

**Referencias bibliográficas**

- Delmon B., XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, 1 (1992) 1-25.  
Delmon B., XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis, 1 (1994) 1-10.  
Delmon B., Catal. Lett., 22 (1993) 1.  
Chianelli R. R., Catal. Rev. Sci. Eng., 26 (1984) 361.  
Hagenbach G., Courty P. and Delmon B., J. of Catal., 31 (1973) 264.  
Kondrat S. Y. Nishenko B., Antoshin V., Slinkin A., Kinetic Catal., 25 (1985) 1669.  
Kaztelan S., Toulhoat H., Grimblot J. and Bonelle J.P., Appl. Catal., 13 (1984) 127-159.  
Luck F., Bull. Soc. Chim. Belg., 100 (1991) 11.  
Massoth F., Muralidhar G. and Shabtai J., J. of Catal., 85 (1984) 53.  
Muralidhar G., Massoth F. and Shabtai J., J. of Catal., 85 (1984) 44.  
Nishijima A., Shimada H., Sato T., Yoshimura Y. and Haraishi J., Polyhedron 5 (1986) 243.  
Pecararo T. A. y Chianelli R. R., J. of Catal., 91 (1985) 318.  
Ramirez J., Vrinat M., Breyse M. and Lacroix M., Appl. Catal., 52 (1989) 211.  
Shimada H., Sato T., Yoshimura Y., Hiraishi J. and Nishijima A., J. Catal., 110 (1988) 275-284.  
Schuit C. A. and Gates B. C., AIChE J. 19 (1973) 417.  
Topsoe H., Clausen B., Candia R., Wivel R. and Morup S., J. of Catal., 68 (1981) 433.  
Voorhoeve R. J. H. and Stuijver J. C. M., J. of Catal., 23 (1971) 228.  
Zhaobin W., Xiu Q., Guo X., Sham E., Grange P. and Delmon B., Appl. Catal., 63 (1990) 45.  
Zhaobin W., Xiu Q., Guo X., Grange P. and Delmon B., Appl. Catal., 75 (1991) 179.

## 1. Estudio de la reducibilidad de catalizadores oxidados.

Desde la década pasada se ha intensificado el uso de la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) para estudiar el proceso de reducción y la reducibilidad de catalizadores para HDT, en su estado oxidado. De estos trabajos se pueden destacar los que a continuación se mencionan, donde se muestra la importancia de la interacción del Mo con el soporte, dado que la reducibilidad de las diferentes especies presentes en los catalizadores soportados es diferente a las de  $\text{MoO}_3$  másico (sin soportar). Así como cuando se incorpora un promotor, donde la reducibilidad también se ve modificada.

### *Catalizadores másicos.*

Arnoldy y col. (1985) estudiaron muestras de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$  sin soportar y encontraron que los termogramas de reducción dependen del contenido de agua en la mezcla reductora, la cantidad de muestra, la temperatura de precalcificación y la velocidad de calentamiento.

El estudio de la reducción de estas especies es importante debido a que el  $\text{MoO}_2$  y  $\text{MoO}$  son intermediarios durante la sulfuración de  $\text{MoO}_3$ . La reducción de  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoO}$  ha sido descrita por Arnoldy en dos etapas con  $\text{MoO}_2$  como único intermediario, aunque algunos óxidos de Mo ( $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  o  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ) pueden formarse en pequeñas cantidades, ya que son estables termodinámicamente en las condiciones de la TPR.

De acuerdo con los estudios de López Cordero y col. (1988), el  $\text{MoO}_3$  másico, presenta dos picos agudos de reducción a 600 y 690°C. La reducción inicia a 500°C y finaliza a 750°C, temperatura a la cual el Mo se reduce totalmente.

---

*Catalizadores de Mo soportados en alúmina.*

En el caso de catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en los que suelen coexistir diversas especies de Mo cuya proporción depende esencialmente del contenido de Mo y del método de preparación (López Cordero y col., 1988), cabe esperar perfiles de reducción bastantes complejos. Los termogramas de TPR de los catalizadores de Mo preparados a diferentes pH de la solución impregnante, por impregnación de volumen de poros y en exceso, presentan características generales similares: dos picos anchos y asimétricos, de intensidad variable, con una  $T_{\text{max}}$  (temperatura a la cual la rapidez de reducción es máxima) de 390 y 740°C, y una zona intermedia poco resuelta. Estos resultados difieren considerablemente del comportamiento de un catalizador másico.

Si los catalizadores soportados se lavan con soluciones amoniacales, se elimina el primer pico, la zona intermedia y el segundo pico se desplaza. Por lo tanto, el primer pico se debe asignar a la reducción parcial de especies de Mo oxidadas interactuando débilmente con la alúmina, por ejemplo; Mo octaédrico (oh) en cristalitos de  $\text{MoO}_3$  altamente dispersos y en multicapas y, probablemente, una fracción pequeña de Mo polimérico en monocapa. La reducción de estas especies es parcial y no todas alcanzan un grado de reducción menor a  $\text{Mo}^{4+}$ .

La zona de reducibilidad intermedia debe corresponder a algunas especies de Mo(oh), principalmente de tipo polimérico, con mayor interacción con el soporte y distribuidas heterogéneamente.

El pico de alta temperatura, por su asimetría y su variación cuando se realizan extracciones amoniacales previas al TPR, es atribuido por López Cordero a varias contribuciones. Una de ellas la segunda fase de reducción de algunas especies de Mo(oh) y la otra a Mo tetraédrico (th).

En catalizadores de  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Thomas y col. (1981 y 1982) identificaron tres especies de Mo; Mo(oh), Mo (th) y polimolibdatos. La presencia de Mo(th) se confirmó con la banda de  $860\text{ cm}^{-1}$  observada en Raman. Burch y Collins (1985) estudiaron la reducibilidad de catalizadores comerciales de Mo en alúmina y observaron que éstos presentan dos picos, uno de alta temperatura que corresponde a la reducción de polimolibdatos aislados, los cuales son muy ineficientes para la activación de  $\text{H}_2$ , y el de baja temperatura que corresponde a la reducción de pequeños cristalitas de  $\text{MoO}_3$ . También obtuvieron que la  $T_{\text{max}}$  disminuye a medida que se incrementa la carga de Mo, de acuerdo a los resultados de Thomas y col.

Respecto a la influencia de los parámetros de preparación de los catalizadores sobre su reducción, los resultados obtenidos por López Cordero y col. (1991) para catalizadores de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a diferentes pH de impregnación y con distintas cargas de Mo, muestran que no hay una diferencia apreciable con el pH de impregnación y se observan las tres regiones de reducción características del Mo. Cuando se incrementa la carga de Mo, se observa el crecimiento del primer pico, superando inclusive la intensidad del pico de alta temperatura. A alta carga se observa también, la aparición de un pico con una  $T_{\text{max}}$  de  $495^\circ\text{C}$ . Los resultados cuantitativos muestran que el grado de reducción se incrementa a medida que la carga de Mo aumenta y es mayor para los catalizadores preparados en medio básico.

El primer pico, con  $T_{\text{max}}$  de  $405^\circ\text{C}$ , es atribuido a la reducción de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  de especies en coordinación octaédrica, Mo(oh), débilmente enlazadas a la alúmina, en multicapas y también la reducción de algunos polimolibdatos. El pico de reducción de alta temperatura ( $700\text{-}800^\circ\text{C}$ ) es atribuido a las especies de Mo fuertemente enlazadas al soporte catalítico.

Brito y Laine (1993) proponen que generalmente el primer pico de reducción de Mo se debe a la reducción parcial del polimolibdatos bien dispersos, mientras que el segundo (de alta temperatura) es debido a la subsecuente reducción de especies más refractarias, incluyendo molibdatos en coordinación tetraédrica.

Rajapogal y col. (1994) prepararon catalizadores de  $\text{MoO}_3$ , con diferente carga (átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ ), sobre alúmina, sílica y soportes mixtos de éstos óxidos. Los resultados muestran una disminución en la  $T_{\text{max}}$  del primer pico de reducción a medida que se incrementa la carga de Mo, este resultado lo atribuyen a una disminución en la interacción Mo-soporte. Este pico es debido a la reducción de óxido de Mo en multicapas, que no es  $\text{MoO}_3$  cristalino, el cual se puede observar cuando el Mo es soportado en sílica. El  $\text{MoO}_3$  cristalino interactúa débilmente con la sílica y se reduce a una temperatura mayor ( $550\text{ }^\circ\text{C}$ ), la cual no se modifica con la carga de Mo. Thomas y col. (1983) obtienen la reducción de  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  alrededor de los  $477^\circ\text{C}$  y con alta carga de Mo ( $4\text{ át. de Mo}/\text{nm}^2$ ), se observa además un pico de reducción similar al  $\text{MoO}_3$  másico ( $T_{\text{max}}$  alrededor de  $623^\circ\text{C}$ ). Este Mo másico es atribuible (Rajagopal y col., 1994) a microcristales de  $\text{MoO}_3$  ortorombico, el cual se observa en DRX.

Rajagopal y col. también proponen que, a baja carga de Mo se favorece la formación de  $\text{Mo}(\text{th})$ , el cual es difícil de reducirse, mientras que a alta carga se promueve la formación de  $\text{Mo}(\text{oh})$  el cual es fácil de reducirse y es responsable del primer pico de reducción de los termogramas ( $T_{\text{max}}$  alrededor de  $400^\circ\text{C}$ ).

La correlación entre los resultados de TPR y la actividad catalítica en HDS se ha puesto en evidencia por varios autores. Los resultados de López Cordero muestran que la actividad para HDS de tiofeno está asociada a la reducibilidad de las especies poliméricas en multicapas y monocapa, con distinto grado de agregación. Los catalizadores con un alto grado de dispersión y con una fracción notable de  $\text{Mo}(\text{th})$ , el cual es no reducible y difícilmente sulfurable, no dan lugar a alta actividad catalítica.



Thomas y col. proponen una correlación entre la reducibilidad total de los catalizadores (Mo y W) con la actividad en HDS de tiofeno e HYD de buteno, los catalizadores con la mayor reducibilidad presentaron la mayor actividad catalítica.

#### *Catalizadores promovidos.*

Cuando a los catalizadores de Mo se les incorpora un promotor (Co o Ni) se obtienen diferencias substanciales en los perfiles de los termogramas y existen discrepancias entre las explicaciones ofrecidas por diferentes autores. Arnoldy y col. (1985) proponen que la reducción de especies superficiales de  $\text{Mo}^{6+}$  (en monocapa y bicapa) no se ven afectadas por la presencia del Co, pero que la reducción de iones de  $\text{Co}^{2+}$  es fuertemente influenciada por la presencia de Mo.

La reducción de  $\text{Co}^{2+}$  en catalizadores  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se da a  $920^\circ\text{C}$ , mientras que en sistemas  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se observa entre  $520$  y  $570^\circ\text{C}$ , lo que indica una influencia de la presencia de Mo en el proceso de reducción de Co. Sugiere Arnoldy, un contacto íntimo entre Co y Mo en una fase  $\text{CoMoO}$ , precursora de la fase activa  $\text{CoMoS}$ , propuesta por el modelo de Topsøe.

Para altos contenidos de Co en los catalizadores de  $\text{CoMo}$ , otras fases están presentes además de  $\text{CoMoO}$ , tales como;  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y iones de  $\text{Co}^{3+}$  en posiciones superficiales o en  $\text{Co-Al-O}$  cristalino, posiblemente  $\text{Co}_3\text{AlO}_6$ . La presencia de  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  fue confirmada por DRS.

Nag y col. (1980) realizaron la TPR de catalizadores comerciales de  $\text{CoMo}$ ,  $\text{NiMo}$  y  $\text{NiW}$  soportados en alúmina, donde la reducción de éstos se inicia alrededor de los  $350^\circ\text{C}$  y finaliza a  $1050^\circ\text{C}$ . Los termogramas presentan dos picos o regiones de reducción similares a la del Mo sin promotor; la primera con una  $T_{\text{max}}$  de  $320$  y  $380^\circ\text{C}$ , para  $\text{NiMo}$  y  $\text{CoMo}$  respectivamente y una segunda región ancha y asimétrica con una  $T_{\text{max}}$  alrededor de  $800^\circ\text{C}$ . Dado que los resultados son similares a los obtenidos con  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  por Thomas y col. (1982), pero que el primer pico se modifica

apreciablemente, Nag y col. proponen que éste es debido a la reducción del promotor (Co o Ni) y que el pico de alta temperatura sólo a Mo. Proponen que el pico de baja temperatura, además de ser característico de cada catalizador y del grado de dispersión, refleja la presencia de diferentes especies oxidadas en la superficie.

Para catalizadores comerciales NiMo soportados en alúmina, estudiados por Burch y Collins (1985), se observan diferencias significativas en los termogramas y en la reducibilidad de las especies de Mo, la cual se ve alterada por la adición de diferentes cantidades de Ni. Para bajos contenidos de Ni la reducibilidad decrece y para altos contenidos se incrementa, posiblemente por un efecto del Ni en la dispersión del Mo. También estudiaron la reducibilidad de NiO sobre alúmina y sobre sílica, observándose la reducción de NiO a 600 y 380°C (respectivamente). Sobre sílica el NiO se reduce totalmente, mientras que y sólo el 76% se reduce sobre alúmina. Esto es atribuible a la formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y evidentemente al papel del soporte. La reducción de NiMo no fue similar a la adición de las contribuciones individuales de los óxidos de cada metal. Al adicionar Ni al Mo los picos se ensanchan, las  $T_{\text{max}}$  disminuyen y el pico de alta temperatura se ensancha, en contraste con Nag y col. (1980) que concluyen que el pico de baja temperatura se debe solo a la reducción de las especies de Ni.

Burch y Collins encontraron que la actividad para HDS de tiofeno puede correlacionarse con el consumo total de  $\text{H}_2$  durante la reducción. Sin embargo, esta correlación puede simplemente reflejar que la actividad y la reducibilidad son linealmente dependientes de la carga de Ni.

El efecto del promotor sobre la reducción de las especies de Mo ha sido materia de debate: Ratnasamy y col. (1975) y Chung y Massoth (1980) han reportado un efecto inhibitor del Co sobre la reducción del Mo. Por otro lado, Arnoldy y col. (1985) sugieren que el Co no influye sobre la reducibilidad de  $\text{Mo}^{6+}$ . En el caso de catalizadores NiMo, García-Fierro y col. (1983) mostraron con medidas gravimétricas

que la adición de Ni decrece la reducibilidad del Mo, aunque ésta depende del contenido de Ni, el máximo efecto se obtiene de 1 a 3% de NiO, después la reducibilidad total gradualmente se incrementa. Estos resultados están de acuerdo con Burch y Collins (1985).

Brito y Laine (1993) comentan que los catalizadores de NiMo para HDS han recibido menos atención que los catalizadores promovidos con Co y se tiene menos información sobre sus características fisicoquímicas. En muchos de los casos los resultados de CoMo se han generalizado para NiMo, y sus propiedades y características se han inferido. Dado que los catalizadores de NiMo son mejores para HYD, HYC e HDN, es necesario un estudio más detallado de estos sistemas.

De manera similar al comportamiento del promotor Co y por su similitud con el Ni los estudios de éstos muestran discrepancias. Por ejemplo, Abart y col. (1982) encontraron que el Ni favorece la reducción del Mo, mientras que García-Fierro y col. (1983) proponen que la inhibe. Estas discrepancias son en parte debidas al intervalo tan limitado de temperaturas de reducción (25-600°C) y a las condiciones de operación empleadas en estos estudios, como son las medidas gravimétricas en atmósfera de H<sub>2</sub> o isotérmicamente, sin embargo, estas discrepancias que también se presentaron con CoMo, Arnoldy y col. (1985) demostraron que pueden ser clarificadas si el estudio se realiza a mayores temperaturas (hasta 1000°C). Las discrepancias parten desde el conocimiento, de en dónde y a qué temperatura se reduce el Ni. Nag y col. (1980) asignan el primer pico de reducción del TPR de NiMo (CoMo o NiW) sobre alúmina al promotor (Ni o Co). Estos resultados están parcialmente de acuerdo con Burch y Collins (1985) que también proponen (para catalizadores NiMo comerciales) que una fracción del Ni se reduce simultáneamente con el Mo en el pico de baja temperatura. En acuerdo con esto, Brito y Laine (1993) proponen que por debajo de 520°C el Ni no se reduce apreciablemente. Sin embargo, los termogramas de Burch y Collins no presentan diferencias significativas en el tamaño del primer pico, entre los catalizadores

promovidos y no promovidos, aunque la forma de los picos es influenciada por el contenido de Ni.

El efecto observado (Brito y Laine), del Ni sobre la reducibilidad de polimolibdatos, establece una diferencia con los catalizadores de Co, dado que éste no afecta la  $T_{max}$  del primer pico de Mo (Arnoldy y col., 1985). Posiblemente el Ni facilita la reducción del Mo por activación de  $H_2$  (por descomposición de  $H_2$  a H atómico y su migración a polimolibdatos vía H spill-over). Esta posible activación de  $H_2$  puede ser fundamentada por la inhibición de formación de coque en catalizadores NiMo (Laine y col., 1985), a diferencia de los CoMo, en los que es menos eficiente la activación de  $H_2$ .

Cuando el Ni está presente en catalizadores de Mo, la pérdida de especies reducibles después de calcinar a alta temperatura es menor, sugiriendo que el Ni inhibe la sublimación de óxidos de Mo. Los resultados de Brito y Laine muestran que al incrementar el contenido de Ni, la  $T_{max}$  del primer pico decrece, excepto para catalizadores calcinados a temperaturas mayores a  $800^{\circ}C$ , donde la  $T_{max}$  se incrementa significativamente con el contenido de Ni. Un comportamiento similar fue observado por Arnoldy para CoMo y éste se atribuyó a cambios estructurales con la temperatura de calcinación.

Brito y Laine sugieren que las especies de Ni que se reducen en el primer pico son precursoras de las estructuras NiMoS, las cuales son responsables de la actividad en HDS. Estas estructuras probablemente forman parte de la fase NiMoO en los catalizadores frescos. También proponen que el Mo y Ni se reducen independientemente, sin embargo la reducibilidad de cada uno es promovida por la presencia del otro. De hecho, la presencia de Ni disminuye la temperatura de reducción de polimolibdatos. Por lo tanto, un efecto sinérgico de los óxidos puros puede ser sugerido. Algo similar se presenta para CoMo, donde la reducción de cada uno es

independiente, pero la reducción del Co es facilitada por el Mo y el Co no influye sobre la reducción del Mo.

En general con estos resultados se ha buscado correlacionar la reducibilidad de los catalizadores en su estado oxidado con la actividad HDS en su estado sulfurado, por ejemplo; Thomas y col. (1982) y López C. y col. (1988) para catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ramírez y col. (1995) para CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Burch y Collins (1985) para NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### *Catalizadores sobre soportes modificados con titania.*

Resultados de caracterización por TPR de catalizadores soportados en titania, son menos frecuentes, dado lo reciente del uso de ésta como soporte catalítico. Sin embargo, podemos destacar los resultados de Zhaobin y col. (1991) para catalizadores de Mo soportados en alúmina recubierta con titania. En este trabajo la incorporación de la titania fue realizada por diferentes métodos; precipitación, impregnación y "grafting" (impregnación en fase vapor). También obtuvieron resultados para Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mo/TiO<sub>2</sub>, donde observaron diferencias significativas; la T<sub>max</sub> de los dos picos de reducción de Mo fueron menores para el catalizador soportado en TiO<sub>2</sub> (de 420 a 410°C y de 827 a 764°C). Además, el consumo de H<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>) fue considerablemente mayor para Mo/TiO<sub>2</sub>, lo que indica una mayor reducibilidad del Mo cuando esta soportado en titania. Debido a la posible reducción de la titania se realizó el TPS de ésta y no se observó un CH<sub>2</sub> apreciable, por lo que los termogramas obtenidos para los catalizadores son debidos a la reducción principalmente del Mo. En todas las muestras se observaron dos picos, los cuales fueron asociados a la presencia de dos especies de Mo en la superficie. La T<sub>max</sub> del primer pico (de 407 a 437°C) y la intensidad de éste, dependieron del método de preparación y del contenido de Ti, observándose que el área del pico se incrementa con el contenido de Ti.

Zhaobin y col., proponen que la titania promueve la reducción del Mo obteniéndose un alto grado de reducción del Mo. Los resultados de XPS revelan que la adición de Ti facilita la reducción de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  o  $\text{Mo}^{5+}$ . El papel de la titania es atribuido a dos razones; que el Ti debilita la interacción Mo-soporte y que por lo tanto el Mo se encuentra en pequeños cristalitas, los cuales son fácilmente reducibles, o que en esta atmósfera reductora se producen iones de  $\text{Ti}^{3+}$ , los cuales establecen un ciclo redox con las especies de  $\text{Mo}^{6+}$ . Aunque no se propone que la titania influya sobre la etapa de sulfuración del Mo, el hecho de que los catalizadores de  $\text{Mo/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  exhiban una alta actividad para HDS de tiofeno puede ser explicada si el sitio activo presenta una menor valencia. Lo cual es consistente con la mayor reducibilidad del Mo soportado en titania-alúmina y su mayor actividad catalítica.

Damyanova y col. (1995) prepararon catalizadores de NiMo y Mo sobre soportes mixtos de alúmina-titania. Los soportes fueron obtenidos a partir de la coprecipitación de aluminato sódico y  $\text{TiCl}_4$ . En sus resultados de TPR no se detectó la reducción de la titania a temperaturas mayores de  $600^\circ\text{C}$  y únicamente se obtuvo un pico de reducción para los catalizadores de Mo, el cual fue atribuido a la reducción de especies de Mo. De acuerdo con Quincy y col. (1987) el decremento en la  $T_{\text{max}}$  de  $480$  a  $409^\circ\text{C}$ , cuando se incrementa el contenido de titania en el catalizador, puede ser debido al incremento en la reducibilidad del Mo, dada una débil interacción  $\text{Mo-TiO}_2$  comparada con la de Mo-alúmina. Zhaobin y col. (1991) muestran una dependencia similar para sus catalizadores de  $\text{Mo/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero la  $T_{\text{max}}$  se observa entre  $407$  y  $437^\circ\text{C}$  y es atribuible al método de preparación del soporte, el cual es diferente. Estas diferencias también son atribuibles a que la fuerte interacción  $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$  provoca la formación de más de una especie de  $\text{Mo}^{6+}$ .

En el caso de los catalizadores de NiMo, Damyanova y col. obtienen dos picos de reducción, a  $200-240^\circ\text{C}$  y  $300-420^\circ\text{C}$ . El primero es asignado a la reducción de especies de Ni y el segundo a especies de Mo. Además se observa un hombro a alta

temperatura, al lado del primer pico, el cual es asociado a la formación de  $\text{NiMoO}_4$ , por el decremento de acidez observado. Los resultados de TPR muestran que el  $\text{CH}_2$  para NiMo se incrementa a medida que aumenta la cantidad de titania en el catalizador. Un mayor  $\text{CH}_2$  para los catalizadores de NiMo que para los de Mo demuestra que el Ni influye significativamente sobre la reducibilidad del Mo, lo cual es congruente con el decremento observado en la  $T_{\text{max}}$  de reducción de las especies de Mo. Además, la variación de la actividad para HDS de tiofeno correlaciona adecuadamente con el grado de reducción y el contenido de titania, en correspondencia con la reducción de polimolibdatos en coordinación octaédrica.

Todos estos resultados muestran un papel importante del soporte sobre la reducibilidad de las especies presentes en el catalizador, algunas de las cuales son precursoras de la fase activa sulfurada. Por lo tanto, se observa que la incorporación de la titania al soporte favorece la reducibilidad de las fases de Mo y que la técnica de TPR aporta información importante sobre el grado de interacción Mo-soporte, así como de las diferentes especies oxidadas presentes en el catalizador. A continuación se revisará lo concerniente a la caracterización por técnicas de temperatura programada de los sistemas sulfurados.

**Referencias Bibliográficas**

- Abart J., Delgado E., Ertl G., Jeziorowski H., Knozinger H., thiele N., Wang X. and Taglauer E., Appl. Catal., 2 (1982) 155.
- Arnoldy P., De Jonge M. and Moulijn J., J. Phys. Chem., 89 (1985) 4517-4526.
- Arnoldy P., Franken M., Scheffer B. and Moulijn J., J. of Catal., 96 (1985) 381-395.
- Arnoldy P. and Moulijn J., J. of Catal., 93 (1985) 38-54.
- Arnoldy P., Van Den Heijkant J., De Bok G. and Moulijn J., J. of Catal., 92 (1985) 35.
- Brito J. and Laine J., J. of Catal., 139 (1993) 540-550.
- Burch R. and Collins A., Appl. Cat., 18 (1985) 373-387.
- Burch R. and Collins A., Appl. Cat., 18 (1985) 389-400.
- Damyanova S., Spojakina A. and Jiratova K., Ap. Catal. A:General, 125 (1995) 257-269.
- Chung K. and Massoth F., J. of Catal., 64 (1980) 320.
- Garcia-Fierro J., Soria J. and Lopez-Agudo A., Appl. Cat., 3 (1983) 117.
- Kadkhodayan A. and Brenner A., J. of Catal., 117 (1989) 311-321.
- Laine J., Brito J. and Severino F., Appl. Cat., 15 (1985) 333.
- Lopez-Cordero R., Lazaro J., Garcia-Fierro J. and Lopez-Agudo A., Actas del XI S. Iberoamericano de catálisis, (1988) 563-570.
- Lopez-Cordero R., Gil F. and Lopez-Agudo A., Appl. Catal., 74 (1991) 125-136.
- Nag N., Fraenkel D., Moulijn J. and Gates B., J. of Catal., 66 (1980) 162-170.
- Quincy r., Houalla M. and Hercules D., J. of Catal., 106 (1987) 85.
- Rajagopal S., Marini H., Marzari J. and Miranda R., J. of Catal., 147 (1994) 417-428.
- Ramirez J., Castillo P., Cedeño L., Cuevas R., Castillo M., Palacios J. and Lopez-Agudo A., Appl. Catal. A: 132 (1995) 317-334.
- Ratnasamy P., Ramaswamy A., Banerjee K., Sharma D. and Ray N., J. of Catal., 38 (1975) 19.
- Scheffer B., Dekker N., Mangnus P. and Moulijn J., J. of Catal., 121 (1990) 31-46.
- Thomas R., De Beer V. and Moulijn J., Bull. Soc. Chim. Belg., 90 (1981) 1349.
- Thomas R., Van Oers E., De Beer V., Medema J. and Moulijn J., J. of Catal., 76 (1982) 241-253.
- Thomas R., Van Oers E., De Beer V. and Moulijn J., J. of Catal., 84 (1983) 275-287.
- Yao H. C., J. of Catal., 70 (1981) 440.
- Zhaobin W., Qin X., Xiexian G., Grange P. and Delmon B., Ap. Catal., 75 (1991) 179-191.



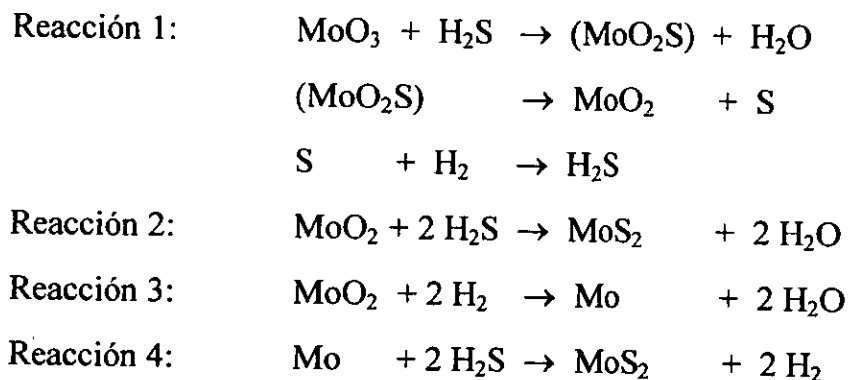
## 2. Estudio de la sulfuración de catalizadores y su reducción.

La sulfuración de los catalizadores de HDT representa una etapa primordial en su conformación, dado que durante esta etapa se forma la fase activa del catalizador. Comercialmente se tiene a los precursores de los catalizadores en su estado oxidado, por ejemplo  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , el cual es activado por medio de un proceso de reducción-sulfuración para formar la fase activa del catalizador ( $\text{MoS}_2$ ).

La reducibilidad de los precursores de los catalizadores ha sido ampliamente estudiada como un parámetro relacionado con la reactividad global. Algunos resultados muestran que es posible correlacionar su reducibilidad con la actividad catalítica en HDS de los catalizadores sulfurados. La interpretación de esta correlación es difícil debido al desconocimiento del proceso de formación de sulfuros a partir de las diferentes especies oxidadas. Muchos de los estudios realizados para comprender el proceso de sulfuración han sido realizados en condiciones isotérmicas, analizando el azufre global por medio de una microbalanza (Massoth, 1975 y De Beer y col., 1976). Sin embargo, a condiciones isotérmicas no es posible mostrar con suficiente detalle la reactividad de las diversas especies de Mo, ya que algunas especies se sulfurán rápidamente, mientras que otras lentamente y su transformación dependiendo de la temperatura seleccionada, puede no ser completa (Arnoldy y col., 1985).

Cuando la activación es realizada con un programa de temperatura, el procedimiento normal de sulfuración puede ser simulado y la reactividad de las especies de Mo puede ser registrada, en forma similar a la caracterización de reducibilidad por TPR. Los termogramas de sulfuración a temperatura programada (TPS) dan información cualitativa de la velocidad y mecanismo de sulfuración, como una función de la temperatura. Esta es una técnica que nos permite describir las reacciones de sulfuración en detalle.

El mecanismo de reducción de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$  másicos ha sido razonablemente descrito por varios autores (Arnoldy y col., 1985, Gautherin y col., 1974 y Grange P., 1980), el Esquema 1 de reacciones lo representa:



#### Esquema 1. Mecanismo de sulfuración de $\text{MoO}_3$ .

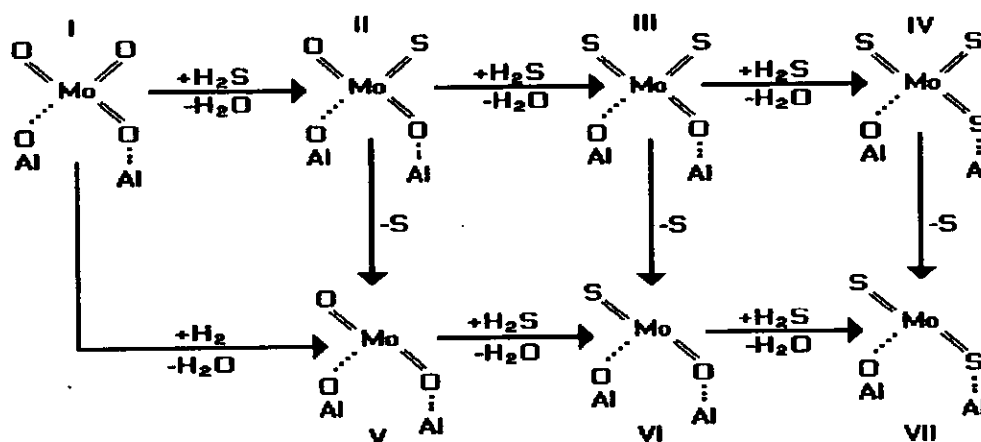
La reducción de  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoO}_2$  es más rápida con  $\text{H}_2\text{S}$  como agente reductor en ausencia de  $\text{H}_2$ , esto a sido demostrado en estudios de TPS con mezclas de  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ . El hecho de que el  $\text{H}_2\text{S}$  sea mas reactivo que el  $\text{H}_2$  muestra que el intercambio de oxígeno por azufre es mas viable que la ruptura de enlaces  $\text{Mo-O}$  en la reducción con  $\text{H}_2$ . Arnoldy propone que las especies de  $\text{MoO}_2\text{S}$  propuestas no existen en forma másica, sino únicamente como intermediarios inestables a escala molecular.

El mecanismo de sulfuración de  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  para la formación de monocapas bien dispersas de  $\text{MoS}_2$  ha sido descrito por Arnoldy y col. (1985) y se representa en el Esquema 2.

La sulfuración de catalizadores de  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  es completamente diferente a la de los compuestos másicos. En los catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  la sulfuración se inicia prácticamente a temperatura ambiente, con la sulfuración de una capa superficial. En esta etapa no se observa consumo de  $\text{H}_2$ , asociado al consumo de  $\text{H}_2\text{S}$  y a la producción de  $\text{H}_2\text{O}$ , esto muestra que la sulfuración se lleva a cabo por intercambio de grupos  $-\text{O}$  por  $-\text{S}$  sobre  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ .

Posteriormente, cuando se incrementa la temperatura, el azufre es formado por la ruptura de enlaces  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-S-Mo}^{\text{VI}}$  para obtener  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  en una sola etapa. La presencia de S libre ha sido reportado como especies paramagnéticas observadas en ESR (Khulbe y col., 1978) y su formación parece ser catalizada por la presencia de Mo (Arnoldy y col., 1985). Esta aseveración es producto de los resultados obtenidos con diferente carga de Mo, donde se observa un desplazamiento, a menores temperaturas, en el pico del termograma asociado a la producción de  $\text{H}_2\text{S}$  (alrededor de  $220^\circ\text{C}$ ).

Finalmente a mayores temperaturas se lleva a cabo la sulfuración completa.



Esquema 2. Mecanismo de sulfuración de  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Se han encontrado algunas contradicciones en la literatura sobre la valencia del Mo después de la sulfuración, pero la mayoría propone la presencia de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  después de la sulfuración a  $400^\circ\text{C}$  y únicamente una cantidad pequeña de  $\text{Mo}^{\text{III}}$  y  $\text{Mo}^{\text{V}}$ . La presencia de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  es termodinámicamente estable en un amplio intervalo de temperaturas y de relaciones de  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ , en cristalitas de  $\text{MoS}_2$ .

Durante el estudio de la sulfuración, se obtiene que el consumo de  $\text{H}_2\text{S}$  por Mo superficial (relación S/Mo) en algunos casos resulta menor a dos, esto puede deberse a la estabilidad de los óxidos correspondientes.

Debido a que a contenidos bajos de Mo la relación S/Mo es pequeña, y es cercana al valor estequiométrico de dos para altos contenido de Mo, parece ser que existe dificultad de sulfurar al Mo fuertemente interaccionando con el soporte para contenidos menores de la monocapa.

El esquema de sulfuración (Esquema 2) parte de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  interactuando con el soporte, el cual se ha propuesto en algunos casos como una estructura con dos dobles enlaces  $\text{Mo}=\text{O}$  y dos  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Al}$ . Sin embargo, dado que a partir del óxido de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  se forma un sulfuro de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  se requieren tres oxígenos por Mo, por lo cual Arnoldy y col. (1985) proponen una estructura con tres dobles enlaces  $\text{Mo}=\text{O}$  (los cuales pueden no ser equivalentes) y un cuarto oxígeno interactuando fuertemente con el Al (estructura I). Este tipo de estructura aunque no representa satisfactoriamente la realidad, ayuda a interpretar el mecanismo de sulfuración de éstos catalizadores.

La ruta  $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{IV}$  (del Esquema 2) muestra el intercambio de -S en  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , mientras que la ruta  $\text{V} \rightarrow \text{VI} \rightarrow \text{VII}$  el intercambio en  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ .

Las reacciones;  $\text{II} \rightarrow \text{V}$ ,  $\text{III} \rightarrow \text{VI}$  y  $\text{IV} \rightarrow \text{VII}$ , muestran la reducción de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  a  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  por la ruptura de un enlace  $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{S}$ .

La ruta normal de sulfuración no involucra la estructura V, dado que esta especie (que corresponde a  $\text{MoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es sulfurable únicamente a altas temperaturas.

Arnoldy propone por lo tanto, como mas viable la ruta  $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{VII}$ , con las estructuras IV ó VI como intermediarios del proceso de sulfuración. Esta propuesta es apoyada con los estudios realizados por Schrader y Cheng (1983) con espectroscopia Raman *in situ* de catalizadores sulfurados de  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde muestran la presencia de oxisulfuros intermediarios durante la sulfuración del catalizador.

En general la TPS es una técnica que nos permite estudiar el mecanismo de sulfuración como una función de la temperatura. El mecanismo propuesto por Arnoldy se inicia con el intercambio de oxígeno por azufre del  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  seguido de su reducción con ruptura de enlaces  $\text{Mo}-\text{S}$ .

En el paso de reducción del Mo<sup>VI</sup> se produce S elemental, el cual es reducido catalíticamente (por el Mo) a H<sub>2</sub>S. Por lo tanto, el H<sub>2</sub>S juega un papel predominante en la sulfuración a baja temperatura.

En apoyo a lo anterior se observa que la sulfuración de un catalizador de MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se lleva a cabo a temperaturas menores en comparación con la reducción de este catalizador en estudios TPR, lo cual demuestra que estos procesos no son equivalentes y por lo tanto, la importancia de realizar el estudio de la sulfuración de los catalizadores.

#### *Reducibilidad de catalizadores sulfurados*

La presencia de H<sub>2</sub> durante la reacción puede causar cambios drásticos en los catalizadores. En particular, el hidrógeno generará las vacantes de azufre o sitios de coordinación insaturados (CUS) que forman parte de los sitios activos de HDS, por ello resulta necesario estudiar la reducibilidad de los catalizadores en su estado sulfurado. Para distinguir la TPR, de la reducción a temperatura programada de los catalizadores en su estado sulfurado se le denomina, TPR-S.

Los primeros estudios de TPR-S, aplicados a catalizadores de MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Scheffer y col, 1989), se realizaron a bajas temperaturas (hasta 600K) y se determinó un bajo grado de sulfuración del Mo (10-20%). Sin embargo, dado que las especies activas se forman a baja temperatura (menos de 300 °C) es fácil evaluar la cantidad de estas, así como relacionar su reactividad química durante el proceso de reducción con la actividad catalítica. Si se quiere evaluar la reducibilidad de todas las especies es necesario realizar el TPR-S a temperaturas más altas.

En un TPR-S, además de la señal obtenida por el detector de termo conductividad (TCD) para cuantificar el consumo de H<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>), se tiene adicionalmente un espectrofotómetro UV para evaluar el H<sub>2</sub>S intercambiado en el proceso.

En algunos equipos más sofisticados de TPR-S, se tiene también acoplado en línea, un detector de ionización de flama (FID) o un espectrometro de masas, para comprobar la presencia de los diferentes componentes y en particular, la de hidrocarburos.

Scheffer y col. (1994) proponen la existencia de diferentes procesos en la TPR-S:

- (i) Desorción de  $H_2S$  (señal de UV sin señal de TCD).
- (ii) Hidrogenación de -S- (señal de UV y TCD).
- (iii) Hidrogenación de -O- (señal de TCD sin señal de UV).
- (iv) Hidrogenación de C (señal de TCD y de FID, sin señal de UV).

Estas reacciones se presentan en tres regiones características del intervalo de temperatura (Sheffer y col., 1990 y 1994);

la región I a temperaturas menores de 200-300°C,

la región II de 200-300°C hasta 600-700°C y

la Región III a temperaturas mayores 600-700°C.

Las temperaturas son definidas de acuerdo a los picos de reducción de las diferentes especies que se presentan y para las diferentes formulaciones de catalizadores.

Sheffer y col. (1990) estudiaron catalizadores de  $Mo/Al_2O_3$  y definen que la reducción del Mo sulfurado se presenta en la Región III. Esto se corrobora debido a que el pico de reducción que se obtiene, es similar a la reducción de  $MoS_2$  másico y a que el tamaño del pico se incrementa cuando se aumenta la carga de Mo en el catalizador, indicando que la reducción de  $MoS_2$  presente en el catalizador de Mo/alúmina es similar al precursor másico.

En la Región II se propone la hidrogenación de grupos -SH. En esta región también se presenta un pico de reducción, sin producción de  $H_2S$ , que es asignado a la reducción de óxidos de Mo, cuando la sulfuración ha sido incompleta.

En la Región I se presenta la hidrogenación de especies de S, que no corresponden a S elemental, porque este es catalíticamente hidrogenado por catalizadores de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en atmósfera de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> a 280°C durante la sulfuración (Arnoldy y col., 1985) y por lo tanto, es denominado como especies S<sub>x</sub>. Consistentes de S quimisorbido, en las orillas y esquinas de cristalitos de MoS<sub>2</sub>. Cuando este tipo de S es removido, genera los sitios de coordinación insaturados (CUS), pero no involucra la reducción a Mo<sup>IV</sup>. La quimisorción de S puede ser por lo tanto, usada para calcular la dispersión de especies de Mo sulfurado.

La posición del pico debido a la reducción de S<sub>x</sub> de la Región I, puede indicar la fuerza de la quimisorción, dado que no solamente la dispersión sino también la naturaleza de las especies sulfuradas cambia con la carga de Mo. Este cambio puede ser debido a un efecto del tamaño de los cristalitos o puede ser resultado de la interacción con el soporte, dado que es conocido que la interacción es mayor para bajas cargas de Mo.

Dado que las especies S<sub>x</sub> consisten de S adsorbido en los CUS y estos son esenciales para la actividad catalítica, es importante buscar una correlación entre el número de CUS y la actividad. En el pasado, se ha obtenido una correlación entre la cantidad de H<sub>2</sub>S producido en TPR-S a temperaturas menores de 500°C, con la actividad para HDS de tiofeno en catalizadores comerciales de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Burch y Collins, 1985).

Scheffer y col. (1990) realizaron un estudio similar, pero con catalizadores de Mo y CoMo soportados en alúmina, encontrando también una correlación entre la cantidad de S<sub>x</sub> y la actividad en HDS de tiofeno. Además obtuvieron que, la actividad catalítica correlaciona linealmente con la T<sub>max</sub> del pico de la Región I. Donde es importante observar que ésta temperatura representa el poder hidrogenante del catalizador sobre S<sub>x</sub> o sobre la formación de CUS.

El resultado anterior es interesante y congruente con la formación de especies  $S_x$  en mezclas de  $H_2S/H_2$  y su hidrogenación con  $H_2$ , que se llevan a cabo a temperaturas en las cuales la reacción de HDS es catalizada. Es probable que el  $S_x$  actúe como un veneno al adsorberse en los CUS y por lo tanto, es razonable pensar que la velocidad de hidrogenación de  $S_x$  influya fuertemente sobre la velocidad de HDS.

En general, los catalizadores que presentan la menor  $T_{max}$  son los más activos y esto también se cumple, cuando se comparan estos catalizadores con los catalizadores no promovidos. Los resultados anteriores de TPR-S para los catalizadores de CoMo muestran que la hidrogenación de  $S_x$  es esencial para entender el proceso de HDS, ya que esta técnica permite evaluar la cantidad de CUS y la dispersión de Mo en los catalizadores en su estado sulfurado.

Hasta hoy esta técnica se ha utilizado para el estudio de catalizadores después del proceso de sulfuración. Sin embargo durante la reacción el catalizador sufre alteraciones, por lo que será más informativo analizar los catalizadores mediante esta técnica después de someterlos a la reacción de HDS de tiofeno.

**Referencias bibliográficas.**

- Arnoldy P., Van Den Heijkant J., De Bok G. and Moulijn J., *J. of Catal.* 92 (1985) 35-55.  
Bachelier J., Tilette M., Duchet J. and Cornet., *J. of Catal.* 76 (1982) 300.  
Burch R. and Collins A., *Appl. Catal.* 18 (1985) 373-387.  
De Beer V., Bevelander C., Van Sit Fiet T., Werter P and Amberg C. H., *J. of Catal.* 43 (1976) 68.  
Gautherin J., Le Boete F. and Colson J., *J. Chim. Phys.* 71 (1974) 771.  
Grange P., *Catal. Rev.*, 21 (1980) 135.  
Khulbe K. and Mann R., *J. of Catal.* 51 (1978) 364.  
Massoth F. E., *J. of Catal.* 36 (1975) 164.  
Mangnus P., Bos A. and Moulijn J., *J. of Catal.* 146 (1994) 437-448.  
Nag N., Fraenkel D., Moulijn J. and Gates B., *J. of Catal.* 66 (1980) 162-170.  
Schader G. and Cheng C., *J. of Catal.* 80 (1983) 369.  
Scheffer B., Mangnus P. and Moulijn J., *J. of Catal.* 121 (1990) 18-30.  
Scheffer B., Dekker N., Mangnus P. and Moulijn J., *J. of Catal.* 121 (1990) 31-46.  
Tauster S., Pecararo T. and Chanelli R., *J. of Catal.* 63 (1983) 515.



### 3. Caracterización de catalizadores por adsorción de NO

El desarrollo de nuevas formulaciones de catalizadores para HDS y el conocimiento de las existentes, se ha basado en el conocimiento a fondo de sus características superficiales, pero a pesar de tantos años de estudio la naturaleza del sitio activo permanece aún en discusión. Sin embargo, son limitadas las técnicas que nos dan información de dónde el reactivo está en íntimo contacto con el catalizador.

Para estudiar este problema usualmente se emplea la adsorción de moléculas sonda sobre el catalizador y estos resultados se correlacionan con la actividad catalítica para determinar la importancia del sitio de adsorción en el proceso catalítico. El NO es una de las moléculas usadas más frecuentemente para catalizadores de HDT porque proporciona información acerca de la dispersión, estado de oxidación, simetría de coordinación o grado de insaturación de la fase activa, a través de los cambios observados en sus propiedades (Kung y col., 1985). Su uso es debido a que se adsorbe únicamente en la fase activa de este tipo de catalizadores y no sobre el soporte catalítico, además de que, los sitios de adsorción son considerados los sitios activos.

El NO es una molécula con número impar de electrones. La energía de los tres orbitales moleculares (MO) de N y O se compensa parcialmente por la existencia de un electrón impar en el MO de antienlace  $\pi$  ( $\pi^*$ ). La interacción entre los electrones desapareados de dos moléculas de NO probablemente ayuda a la estabilización del grupo. Esta puede ser la razón por la cual dos moléculas de NO se adsorben usualmente en cada sitio (Kung y col., 1985). Se ha discutido si el par de moléculas de NO adsorbidas están como un dímero o dinitrosilo. Rosen y col. (1984), Kasuzaka y Howe (1980) y Topsoe y col. (1982) proponen la formación de un complejo Mo-dinitrosilo. Ellos sugieren que los dos grupos de dinitrosilo se adsorben fuertemente en un solo sitio de Mo, y que son estables hasta 400°C.

La amplitud de la banda de adsorción de NO en IR puede ser atribuida principalmente a dos causas: 1) a la distribución de sitios de adsorción por diferentes grados de interacción con las moléculas adsorbidas, ó 2) a la interacción entre moléculas adyacentes adsorbidas. Este puede tener influencia sobre la intensidad relativa de las bandas y se reflejaría en un cambio en el ángulo de NO adsorbido.

Una de las principales razones por la cual es frecuentemente usado el NO como molécula sonda para caracterizar catalizadores para HDT soportados, es que el NO se adsorbe selectivamente sobre la fase activa y no sobre el soporte (Topsoe y col., 1982).

En general se reporta que el NO no se adsorbe sobre un catalizador de  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinado recientemente, donde el Mo tiene un grado de oxidación VI, de acuerdo con Topsoe y col., la electrodonación de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  a NO no ocurre dado que el Mo tiene una configuración  $d^0$  y la adsorción no se favorece como en otros grados de oxidación. Sin embargo dado que el Mo soportado, de alguna manera se encuentra parcialmente reducido (Portela y col., 1995), éste presenta un doblete característico de adsorción de NO en el espectro de IR. En estado oxidado la banda de stretching simétrico se presenta en  $1800\text{-}1815\text{ cm}^{-1}$  y la antisimétrica en  $1700\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$  (Topsoe y col., 1982 y 1983, Kung y col., 1985 y Millman y Hall, 1979). En estado sulfurado las bandas se desplazan un máximo de  $40\text{ cm}^{-1}$  a una menor longitud de onda.

Topsoe y col. (1982) estudiaron un catalizador de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinado en condiciones de vacío (con calentamiento) y obtuvieron bandas similares a la del catalizador reducido con hidrógeno. Los autores atribuyen la capacidad de adsorción del catalizador a la formación de sitios de coordinación insaturados (CUS) asociados a átomos de Mo. Esto puede ser debido a un estado de valencia menor de VI y se favorece con un incremento en la temperatura de evacuación. De las posibles estructuras del Mo presentes en el catalizador calcinado, Topsoe y col. atribuyen la adsorción de NO sobre Mo octaédrico (dimérico o polimérico) debido a la alta reducibilidad observada y no excluyen la presencia de  $\text{MoO}_3$  segregado, que puede

producir el mismo efecto. Cáceres y col. (1985) observaron que la relación de NO/Mo decrece cuando la carga de Mo se incrementa (para Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con contenidos de Mo mayores al 8 wt%) y que ésta relación es prácticamente constante cuando al catalizador se le realiza una extracción con amoníaco. Como es conocido, solo el Mo octaédrico es removido con extracciones amoniacaes, quedando sólo las especies tetraédricas las cuales son las predominantes cuando se tiene una monocapa de Mo sobre el soporte. Este resultado muestra que para contenidos mayores de la monocapa, el tipo de Mo disperso en interacción con el soporte es el mismo, independientemente de la carga de Mo.

Cuando los catalizadores son sulfurados se observa un desplazamiento a longitudes de onda menores, en la banda de adsorción de NO. Para un MoO<sub>2</sub> soportado con respecto al MoS<sub>2</sub> han sido reportados desplazamientos de 3-10 cm<sup>-1</sup> (Vaylon y col., 1984) y de 20-40 cm<sup>-1</sup> (Anderson y col., 1993 y Okamoto y col. 1981). Estas diferencias pueden ser consecuencia de los métodos de preparación y activación. La diferencia de electronegatividad entre el O y el S también ha sido propuesta como la causa de este desplazamiento (Okamoto y col. 1981 y Topsøe y col., 1983). La baja electronegatividad del S puede inducir una mayor densidad electrónica del Mo e incrementar la retrodonación del Mo al orbital π\* del NO, disminuyendo el orden de enlace y la frecuencia de la vibración. Arteaga y col. (1987) han reportado que es posible distinguir entre un NO adsorbido sobre dióxido y sulfuro de Mo, cuando ellos están presentes simultáneamente en la superficie de un catalizador activado.

Okamoto y col (1980) proponen que para alta carga de Mo (mayor del 20 wt% de MoO<sub>3</sub>), éste esta presente en especies octaédricas poliméricas, similares a MoO<sub>3</sub> másico, las cuales son fácilmente reducibles y sulfurables (Zingg y col., 1980 y Li y col., 1984). A baja carga, se presentan especies de Mo<sup>VI</sup> tetraédrico en fuerte interacción con la alúmina. Los autores proponen que estas especies tetraédricas pueden ser monoméricas o diméricas. Las monoméricas son difíciles de reducir o sulfurar e

incapaces de adsorber NO, mientras que las diméricas pueden ser sulfuradas-reducidas a Mo<sup>IV</sup> y esto permite la adsorción de NO.

La reactividad de los agentes sulfurantes esta fuertemente influenciada por la interacción de la fase activa con el soporte y depende de las especies inicialmente formadas sobre la superficie (Portela y col., 1995). Por lo tanto, la capacidad de adsorber NO puede ser modificada cuando se cambia el soporte. La diferencia en el comportamiento observado en la adsorción de NO sobre catalizadores de Mo soportados en sílica y carbón muestran que la sensibilidad de la técnica permite evaluar la diferencia en la dispersión de la fase activa.

En general se observan desplazamientos en las bandas de adsorción de NO debidos a cambios en la dispersión del Mo, cuando se usan otros soportes (Anderson y col., 1993). El primer efecto es debido a un cambio en la densidad electrónica del Mo debido a la diferencia de interacción con el soporte, y que induce una diferencia en la interacción de Mo-NO, que se observa como un desplazamiento en la banda de adsorción.

La caracterización de catalizadores para HDT en su estado sulfurado, ha evolucionado considerablemente gracias a la información que proporciona el NO como molécula sonda. Esta técnica permite evaluar bajas concentraciones de sitios específicos en fases soportadas, los cuales están relacionados con los centros catalíticos. Así mismo la adsorción de NO permite evaluar cambios en la concentración de los sitios de adsorción, cuando el catalizador es sometido a varios tratamientos de reducción-sulfuración, lo que permite inferir el grado de recubrimiento del soporte con la fase activa y evidenciar cambios en la dispersión de la misma.

El método es ampliamente empleado para realizar estudios del proceso de sulfuración, dado que permite distinguir entre sitios oxidados y reducidos cuando el catalizador no esta totalmente sulfurado.

Cuando se tiene un catalizador bimetálico (por ejemplo, CoMo), los resultados de actividad catalítica no son la suma de las contribuciones individuales de los catalizadores mono metálicos. Por lo tanto, las características de los procesos que tienen lugar en los sitios activos de los catalizadores bimetálicos son diferentes, debido a la sinergia que presentan éstos y que es evidente en el incremento de actividad y selectividad. El estudio de Portela (1995) con soportes diferentes a la alúmina confirma estas aseveraciones.

Topsoe (1983) realizó estudios de adsorción de NO en catalizadores sulfurados de Co, Ni, Mo, CoMo y NiMo soportados en alúmina para conocer el tipo de estructuras superficiales presentes. Las bandas de IR observadas fueron muy diferentes para NO adsorbido sobre Co, Ni o Mo y éstas son sensibles a la concentración superficial del elemento, la naturaleza de la fase superficial y al grado de sulfuración o reducción. En el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el NO se adsorbe en los bordes y esquinas de las estructuras de MoS<sub>2</sub> y por lo tanto, la adsorción de NO representa la dispersión de estas estructuras. En el caso de los catalizadores promovidos, el estudio por IR proporciona información simultánea del NO adsorbido sobre el promotor Co o Ni y sobre Mo, y se obtiene que al adicionar el promotor decrece la banda de adsorción sobre Mo, lo cual indica que el promotor ocupa las posiciones del borde de MoS<sub>2</sub> y son relacionadas a la presencia de la fase CoMoS (o NiMoS). Debido a que estos sitios de adsorción son considerados los sitios activos para HDS, Topsoe busco correlacionar la cantidad total de NO adsorbido y la cantidad adsorbida sólo sobre Mo, con la actividad catalítica en HDS de tiofeno sin obtener buenos resultados. Sin embargo, obtuvo una buena correlación de la actividad con la cantidad de NO adsorbida sobre Co o Ni, acorde con el modelo de la fase CoMoS en el cual el papel primario del promotor es crear sitios nuevos, con una mayor actividad intrínseca que los sitios de los catalizadores no promovidos.

Para corroborar la sensibilidad de la técnica, Topsoe estudió el envenenamiento parcial de los catalizadores con piridina, la cual es conocida como un veneno de estos catalizadores sobre la actividad en HDS, y se obtuvo un decremento drástico en las bandas de adsorción de NO sobre Co y Mo, debido a la pérdida de sitios de adsorción.

La revisión sobre las técnicas de caracterización presentes en este capítulo, nos permiten visualizar que el estudio de los catalizadores de Mo, CoMo y NiMo soportados en titania-alúmina debe estar fundamentado en la especiación de las fases precursoras y activas, sin menospreciar el papel de la titania en el soporte catalítico y su efecto sobre la actividad catalítica.

### **Referencias Bibliográficas**

- Anderson J., Pawelec B., Garcia Fierro J., Arias P., Duque F. and Cambra J., *Appl. Catal., A:General*, 99 (1993) 55-70.
- Arteaga A., Garcia Fierro J., Grange P., and Delmon B., *Appl. Catal.*, 34 (1987) 89-107.
- Caceres C., Garcia J., López A., Blanco M. and Thomas H., *J. Catal.*, 95 (1985) 501-511.
- Kazusaka A. and Howe R., *J. Catal.*, 63 (1980) 447-455.
- Kung M. and Jung H., *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 27(3), (1985) 425-460.
- Li C. and Hercules D., *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 456-464.
- Millman W. and Hall W., *J. Phys. Chem.*, 83(3), (1979) 427-428.
- Peri J. B., *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 1615-1622.
- Portela L., Grange P. and Delmon B. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 37(4), (1995) 699-731.
- Okamoto Y., Katoh Y., Mori Y., Imanaka T. and Teranishi S., *J. Catal.*, 70 (1981) 445-448.
- Okamoto Y., Tomioka H., Katoh Y., Mori Y., Imanaka T. and Teranishi S., *J. Phys. Chem.*, 84(14), (1980) 1833-1840.
- Rosen R., Segawa K., Millman W. and Hall K., *J. of Catal.*, 90 (1984) 368-370.
- Topsoe N. and Topsoe H., *J. of Catal.*, 75 (1982) 354-374.
- Topsoe N. and Topsoe H., *J. of Catal.*, 84 (1983) 386-401.
- Vaylon J., Schneider R. and Hall W., *J. of Catal.*, 85 (1984) 277-283.
- Zingg D., Makovsky L., Tisher R., Brown F. and Hercules D., *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 2898-2906.

---

*Trabajo Experimental,*

*Resultados y*

*Discusión*

## **1. Preparación de soportes y catalizadores.**

En esta sección se hace una descripción del método utilizado para la síntesis de los soportes catalíticos, los cuales fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman y texturalmente, evaluando su área específica y volumen de poros. Además, se describe el método de preparación de los catalizadores y los resultados de su caracterización superficial obtenidos de las isothermas de adsorción de nitrógeno y de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).

### **1.1 Preparación de los soportes catalíticos y su caracterización por difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia Raman.**

Soportes mixtos de titania y alúmina con diferentes relaciones molares [ $R = \text{TiO}_2 \times 100 / (\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 00, 20, 50, 80, 90, 95 \text{ y } 100$ ] fueron preparados a partir de isopropóxido de titanio (IPT) y de aluminio (IPA), por el método descrito por Carturan y col. (1984) y Wognier y col. (1988), y el cual fue modificado por Nava R. (1990). De acuerdo con este método, el IPA se disuelve en alcohol n-propílico y posteriormente se agrega el IPT, con agitación constante durante seis horas. Se agrega agua (14 veces la estequiométrica para realizar la hidrólisis de los isopropóxidos) acidulada (pH de 2 a 3) y se continúa la agitación por 24 horas más, después se filtra, se seca a 100 °C durante 24 h y finalmente, se calcina a 500 °C por 24 horas. De esta forma se obtienen los soportes catalíticos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , alúmina y titania. En estudio previo (Nava R., 1990) las variables de síntesis de estos materiales fueron estudiadas, para obtener óxidos mixtos con áreas específicas grandes.

Los soportes obtenidos y sus resultados de área específica ( $S_g$ ) y volumen de poros ( $V_g$ ), obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  en un equipo ASAP 2000 (Micromeritics), se muestran en la Tabla 1.1.



En la tabla I se puede observar que los soportes con 80% o menos de titania, tienen áreas específicas mayores a la de la alúmina, mientras que cuando el contenido de titania es mayor al 80% se obtiene un decremento importante del área específica, obteniéndose bajos valores característicos de la titania.

**Tabla 1.1. Resultados de área específica(Sg) y volumen de poros (Vg) de los soportes catalíticos.**

R= TiO <sub>2</sub> x100/TiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Sg (m <sup>2</sup> /g)	Vg(cc/g)
teórico	análisis químico*		
0	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	224	1.10
20		258	0.85
50		273	0.55
80		289	0.80
90		148	0.60
95		150	0.90
100	(TiO <sub>2</sub> )	29	0.65

\*Obtenido por ICP

Estos soportes fueron caracterizados por difracción de Rayos X (DRX), para comprobar la presencia de especies cristalinas, en un equipo Siemens D500 con filtro de Fe y radiación de CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) con una rapidez de giro de 2°/min., y los difractogramas obtenidos se presentan en la Figura 1.1. En esta figura se puede observar que los soportes mixtos conteniendo 80% o menos de titania son completamente amorfos, mientras que la alúmina (gama) presenta pequeños picos de difracción característicos de ella, debidos a los planos de difracción (h k l) 4 4 0, 4 0 0 y 3 1 1 en  $2\theta = 67, 46$  y  $38^\circ$  respectivamente (ficha JCPDS-10-0425), y los cuales desaparecen completamente al incorporar la titania. Sólo el soporte mixto R=95 y titania (R=100) presentan los patrones de difracción de los planos h k l característicos de la titania fase anatasa, los cuales se muestran en la tabla 1.2 para los picos de mayor intensidad. Estos resultados nos muestran que en los soportes mixtos (R $\leq$ 90) posiblemente se presenta la incorporación de titania en la red de la alúmina amorfa.

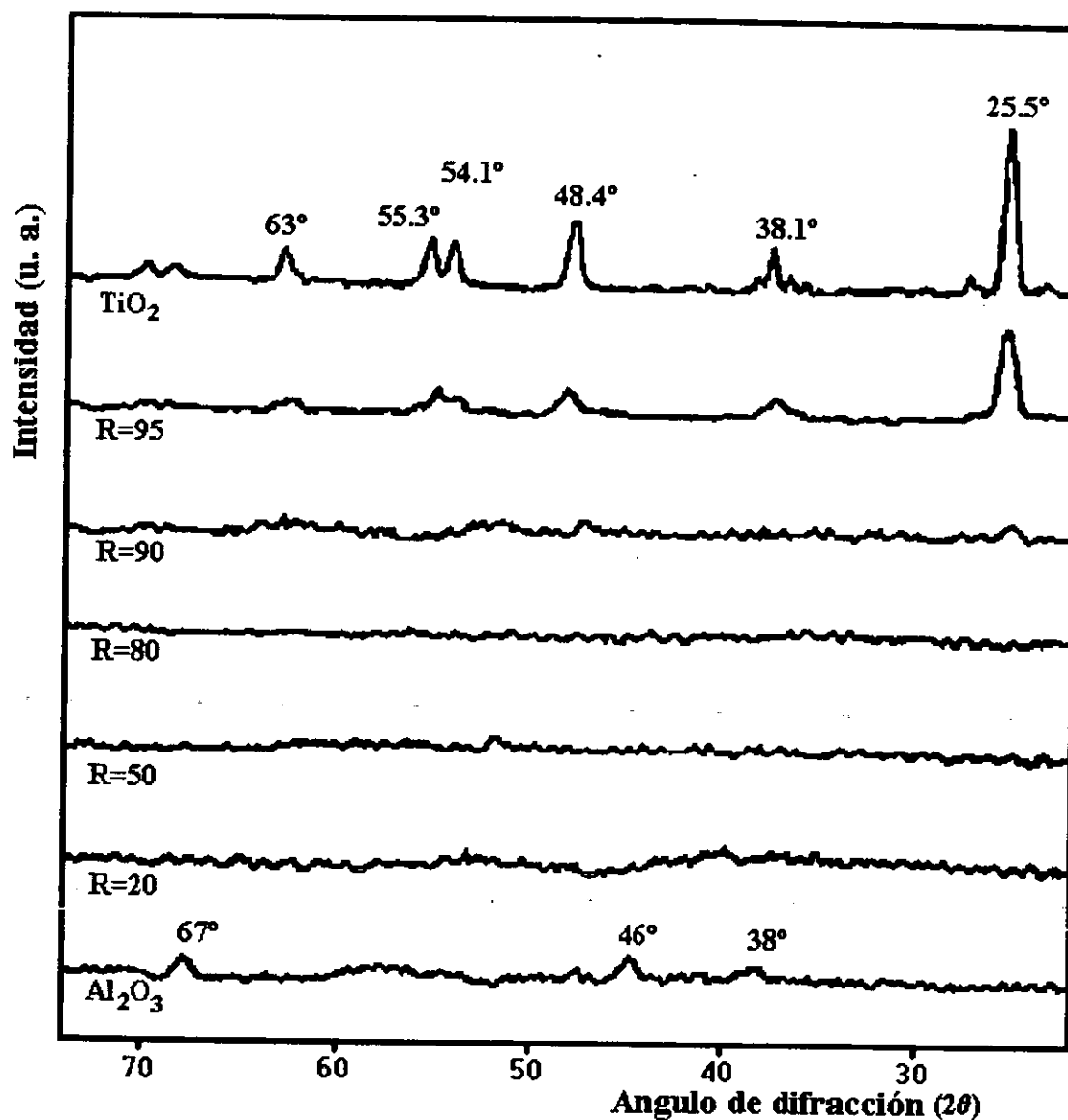


Figura 1.1. Difractogramas de DRX de los soportes catalíticos.

Tabla 1.2 Parámetro de DRX para la titania fase anatasa (JCPDS-21-1272).

Angulo de difracción ( $2\theta$ )	Espaciamiento (d)	Planos h k l	Intensidad
25.5°	3.52 Å	1 0 1	100
38.1°	2.38 Å	0 0 4	20
48.4°	1.89 Å	2 0 0	35
54.1°	1.70 Å	1 0 5	20
55.3°	1.66 Å	2 1 1	20
63.0°	1.48 Å	2 0 4	14

*Espectroscopia Raman.*

Adicionalmente se realizó la espectroscopia Raman de todos los soportes catalíticos, en un equipo Nicolet 950 FT con detector de InGa As con una fuente de láser He-Ne. En las Figuras 1.2 y 1.3 se presentan los resultados obtenidos, donde la segunda figura representa sólo un acercamiento de la primera. De acuerdo con Quincy y col. (1987) las bandas principales de Raman observadas corresponden a la titania fase anatasa, las cuales corresponden a 144, 197, 396, 516 y 638  $\text{cm}^{-1}$ . Así como la presencia de una banda débil alrededor de 800  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al primer sobretono del modo 396  $\text{cm}^{-1}$  de la anatasa. Para la alúmina, Cheng y Schrader (1979) reportan la inexistencia de modos activos en Raman y sólo una moderada fluorescencia la cual es normalmente disminuida por la incorporación de especies que presentan modos activos.

Las figuras 1.2 y 1.3 presentan, para  $R=100$ , las bandas características de la titania, así como para el soporte mixto  $R=95$ , pero de menor intensidad. Para todos los demás soportes ( $R \leq 80$ ) no se observa claramente estas bandas. Por lo tanto, resultados de Raman y de DRX, muestran que los soportes con contenidos de 80% de titania o menores, tienen características similares a la de la alúmina y sólo, a altos contenidos de titania el soporte tiene las características superficiales de la titania. Resultados adicionales de espectroscopia DRS UV-visible (Ramírez y col., 1993) de los soportes mixtos, corroboran esta aseveración. Los espectros muestran un desplazamiento en el borde de absorción hacia altas frecuencias, a medida que disminuye el contenido de titania en el soporte, atribuible a la incorporación de Ti en la red de la alúmina. Gutiérrez y col. (1998) obtuvieron también, que en soportes mixtos de alúmina-titania, no se presenta titania superficial y que las características químicas de los óxidos mixtos son similares a la superficie de la alúmina.

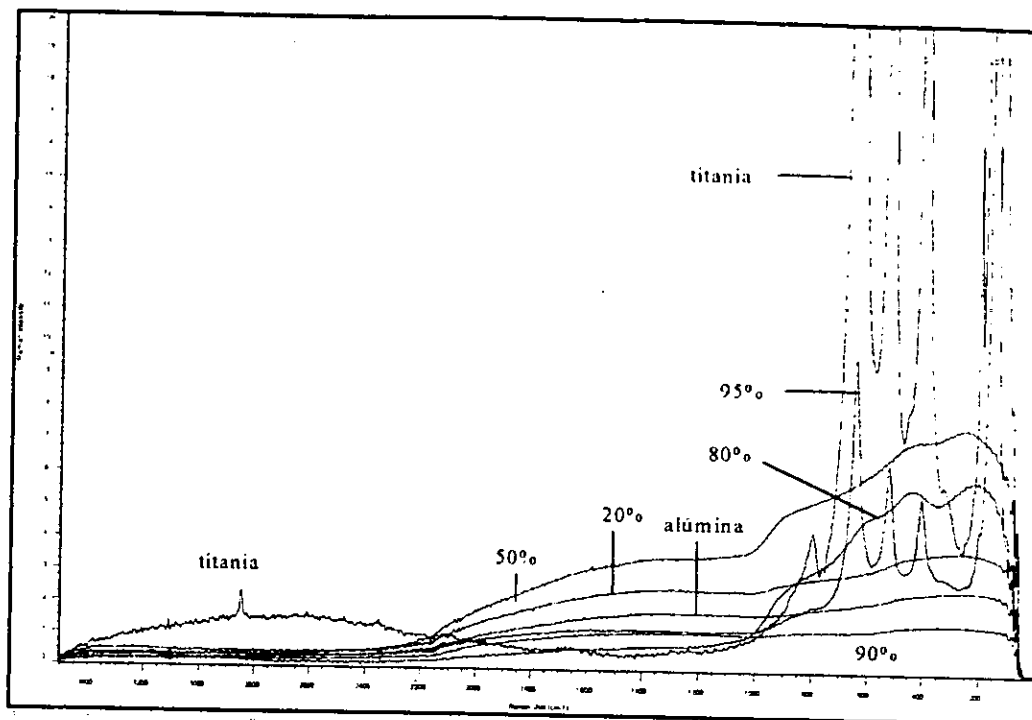


Figura 1.2 Espectroscopia Raman de los soportes catalíticos.

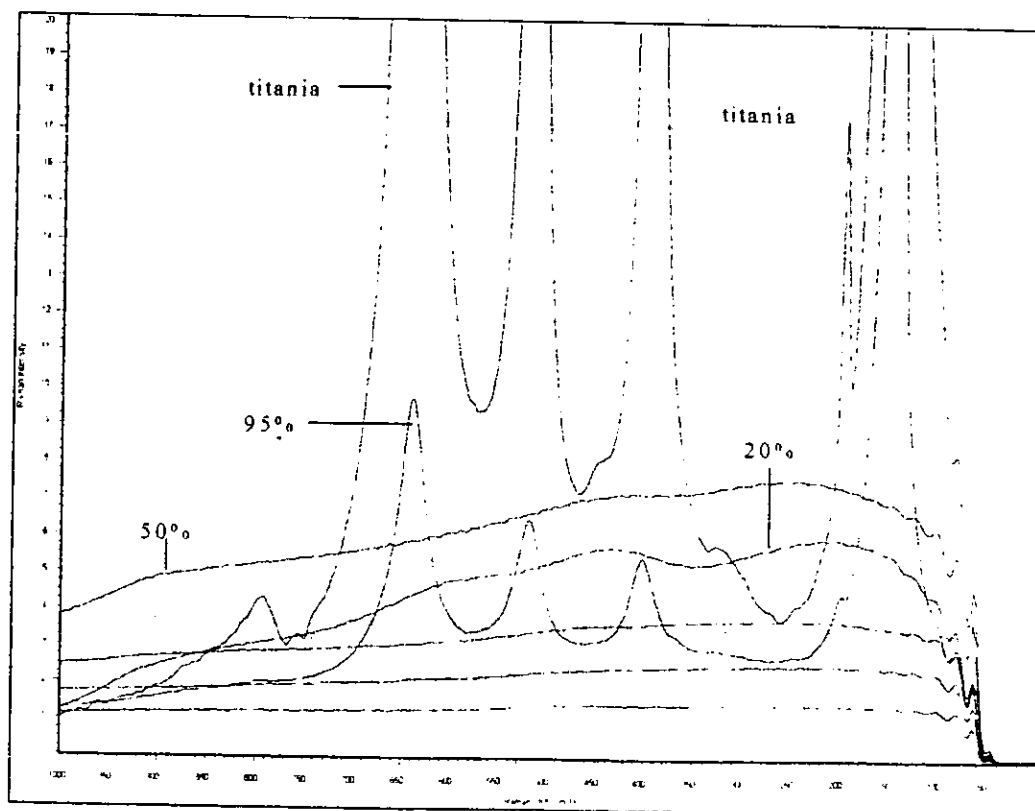


Figura 1.3 Espectroscopia Raman de los soportes catalíticos.

## 1.2 Preparación de catalizadores y su caracterización por DRS.

Se prepararon tres series de catalizadores; la serie Mo/R, la CoMo/R y la de NiMo/R, cada una sobre los diferentes soportes preparados. Todos los catalizadores fueron preparados por impregnación de volumen de poro con soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio, conteniendo la cantidad necesaria para obtener una carga constante 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>. Los catalizadores promovidos con Co ó Ni fueron preparados por impregnación sucesiva de volumen de poros con soluciones acuosas de nitrato de Co ó Ni, conteniendo la cantidad necesaria para obtener una relación de promotor igual a 0.3 (promotor/ promotor + Mo). Después de cada impregnación los catalizadores se dejaron madurar por dos horas, fueron secados a 100 °C durante 12 horas y calcinados a 400°C por cuatro horas. Los contenidos de Mo y de promotor seleccionados representa las cargas óptimas de estos elementos para catalizadores de HDT, de acuerdo con estudio previo realizado por Ramírez y col. (1992).

En la Tabla 1.3 se muestran los resultados de caracterización superficial por adsorción de N<sub>2</sub> para los catalizadores de Mo/R, en la cual se puede observar que la incorporación del Mo provoca un decremento en el área específica y del volumen de poro (Vg) del soporte catalítico (Tabla 1.1), pero el diámetro promedio de poro (a) es relativamente grande, lo cual muestra que la pérdida de porosidad pudo ser debida solo al bloqueo de los poros más pequeños.

**Tabla 1.3. Resultados de área específica(Sg), diámetro promedio de poro (a) y volumen de poro (Vg) de Mo/R.**

R	Mo (% peso)	Sg (m <sup>2</sup> /g)	Vg(cc/g)	a (Å)
00	10.28	237	0.38	54
20	11.84	160	0.24	61
50	12.52	183	0.23	51
80	13.26	234	0.38	65
95	6.88	116	0.25	87
100	1.32	24	0.07	124

*Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).*

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores en su estado oxidado fueron obtenidos en un espectrofotómetro Varian DMS 100S, usando BaSO<sub>4</sub> como referencia.

**Serie CoMo/R.** Para el estudio de los catalizadores de CoMo/R se prepararon catalizadores de CoMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con una carga de 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> y diferentes contenidos de promotor [0.18 y 0.33= Co/(Co + Mo)], y un catalizador más, sin Mo y la cantidad de Co equivalente a una relación de promotor de 0.33. Para esta serie de catalizadores se obtuvo el triplete característico de aluminato de cobalto (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) asociado a Co(II) tetraédrico (th) entre 500 y 700 nm., identificándose los máximos correspondientes en 550, 580 y 640 nm (Gajardo y col, 1980), estos espectros se presentan en la Figura 1.4. En la literatura también se menciona la presencia de Co(III) octaédrico asociado a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a una longitud de onda máxima de 400 y 700 nm.

Seleccionada una longitud de onda de 580 nm. para Co(th) y de 400 y 700 nm. para Co(oh) se midió la intensidad de la banda para cada uno de los catalizadores de la serie CoMo/R, los resultados se muestran en la Figura 1.5. Estos resultados muestran que la intensidad de las bandas es considerablemente afectada por la composición del soporte, a medida que el contenido de Ti se incrementa la intensidad de la banda también crece, obteniéndose un máximo para el catalizador CoMo/50. Observándose que la contribución de Co(th) es más importante en una superficie más amorfa (de acuerdo a los resultados de DRX) del soporte catalítico, probablemente esta superficie altamente desorganizada es más reactiva con el Co. Para los catalizadores ricos en titania, la probabilidad de incorporar Co en la alúmina formando CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> disminuye, obviamente por el bajo contenido de alúmina. De manera tal que en los soportes mixtos, que son los más amorfos, se tiene una alúmina altamente reactiva y capaz de reaccionar con el cobalto.

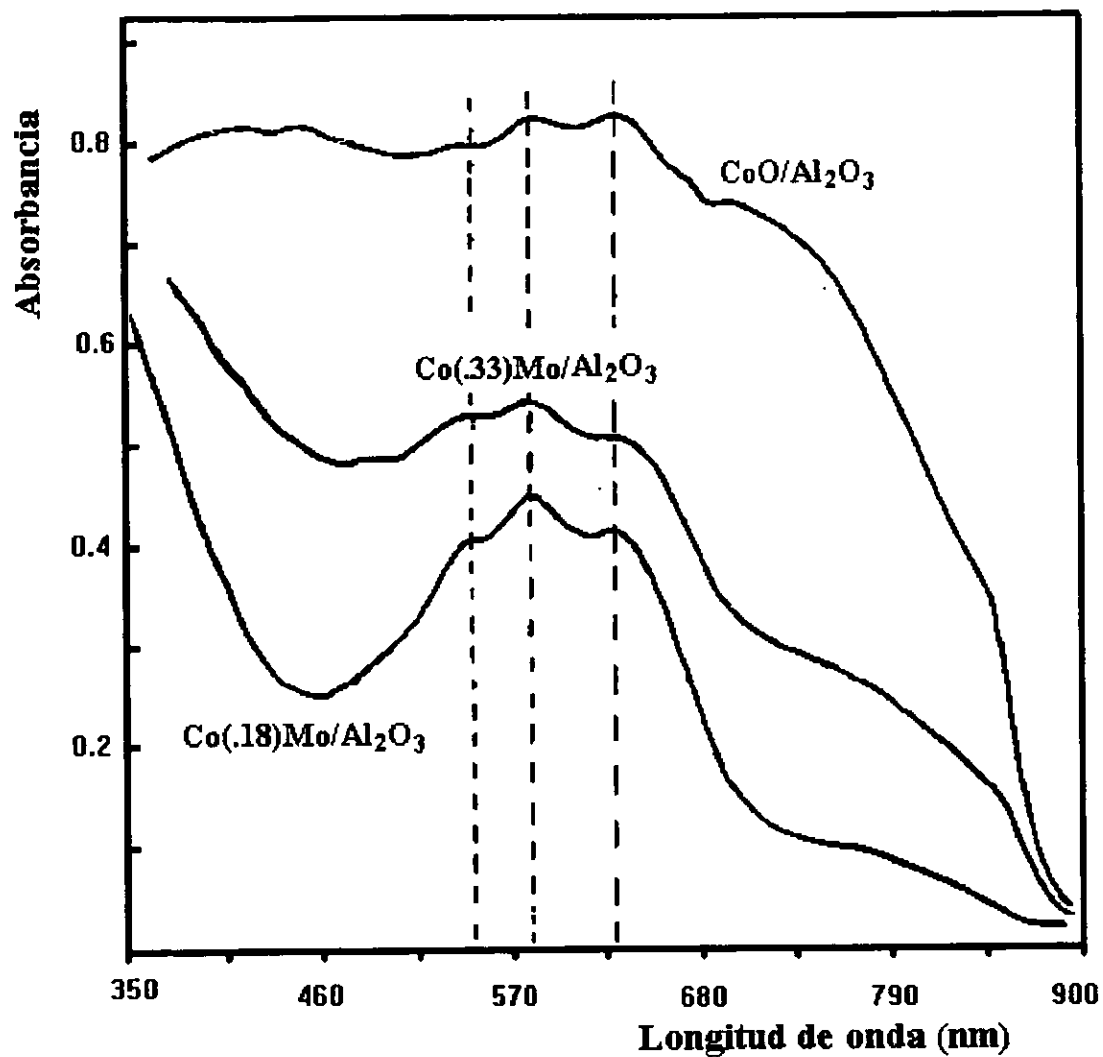


Figura 1.4 DRS de UV-visible de  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Co}(x)\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
 $x = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0.18$  y  $0.33$ .

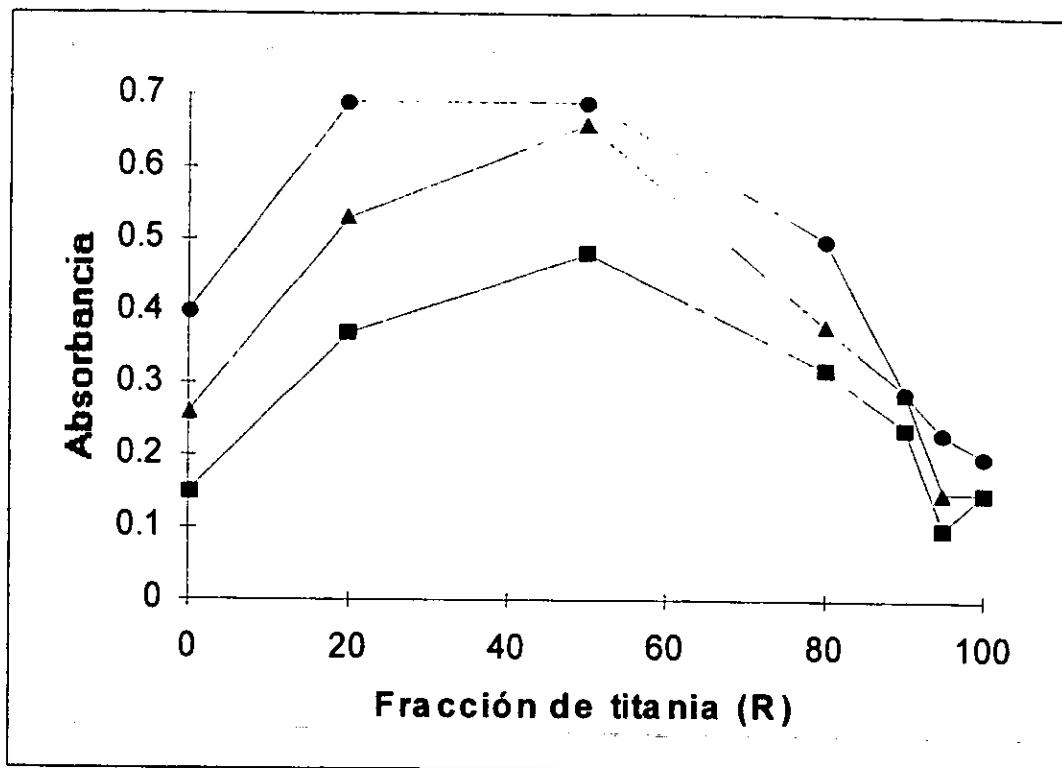


Figura 1.5 Intensidad de las bandas de Co en CoMo/R.  
 (●) Co(oh) 400, (▲) Co(th) 580, (■) Co(oh) 700.

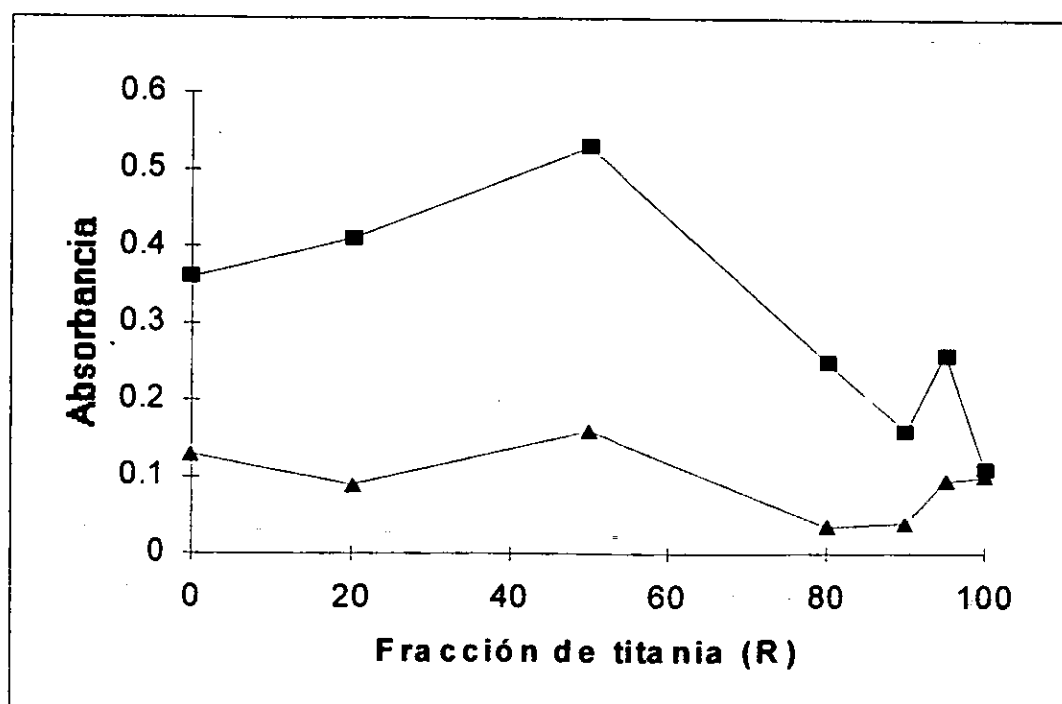


Figura 1.6 Intensidad de las bandas en NiMo/R. (■) Ni(oh), (▲) Ni(th).



Serie NiMo/R. Para la serie de catalizadores de NiMo/R se realizó un trabajo similar al de cobalto, donde se seleccionó la banda de 395 nm. para Ni(oh) asociado a NiO y la banda de 635 nm. para Ni(th) asociado a aluminato de níquel. En la Figura 1.6 se presentan los resultados de intensidad de la banda para las especie de Ni. En general, estos resultados en forma similar a los de los catalizadores de CoMo nos muestran que para los soportes mixtos se tiene una mayor pérdida del promotor, por la formación del aluminato en la red del soporte, debido a que la alúmina es altamente reactiva y capaz de reaccionar con el promotor.

#### **Referencias Bibliográficas**

- Carturan G., Facchin G., Gottardi V. and Navazio G., *J. of Non-Crystalline Solids* 63 (1984) 273-281.  
Cheng C. and Scrader G., *J. of Catal.* 60 (1979) 276-294.  
Gajardo P., Grange P. and Delmon B., *J. of Catal.*, 63 (1980) 201.  
Gutiérrez A., González M., Trombeta M., Busca G. and Ramirez J., *Microporous and Mesoporous Materials*, 23 (1998) 265-275.  
Nava R., "Desarrollo y caracterización del soporte catalítico titanato de aluminio sintetizado por la ruta sol-gel", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1990.  
Ramírez J., Harle V., Ruiz-Ramírez L., Cedeño L., Vrinat M. y Breysse M., *Actas del XIII Simposio Iberoamericano de catálisis*, I, (1992) 151-154.,  
Ramírez J., Harle V., Ruiz-Ramírez L., Cedeño L., Vrinat M. y Breysse M., *Appl. Catal.* 93 (1993) 163-180.  
Quincy R., Houalla M. and Hercules D., *J. of Catal.* 106 (1987) 85-92.  
Woignier T., Lespade P., Phalippou J. and Rogier R., *J. of Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 325-329.

## **2. Caracterización por técnicas de temperatura programada.**

Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por las siguientes técnicas de temperatura programada (TP); desorción de amoníaco (TPD de amoníaco), reducción (TPR) de los catalizadores en su forma oxidada, sulfuración (TPS) y reducción de los catalizadores sulfurados (TPR-S). Todas estas técnicas fueron realizadas en un equipo construido *ex profeso*.

### **2.1 Descripción del equipo de caracterización por técnicas a temperatura programada.**

Se construyó un equipo convencional para TPR, el cual cuenta con un detector de termo conductividad (TCD) para cuantificar el consumo de H<sub>2</sub> debido a las reacciones de reducción (TPR) o para la desorción de amoníaco en TPD de amoníaco. Adicionalmente permite realizar caracterizaciones de catalizadores en su forma sulfurada, por el acoplamiento de un espectrofotómetro UV-visible para la detección de H<sub>2</sub>S. Un esquema simplificado del equipo se muestra en la Figura 2.1.

### **2.2 Desorción de amoníaco a temperatura programada.**

Con el propósito de evaluar la acidez superficial de los soportes catalíticos una muestra de 0.15 g se pretrató *in situ* con aire y posteriormente con He a 500°C por 2 horas, se enfrió a temperatura ambiente con flujo continuo de He y se impregno con un flujo continuo de una mezcla de NH<sub>3</sub>/He (10/90) por una hora. A continuación se llevó a cabo la desorción a una velocidad de 10°C/min. con un flujo continuo de 25 mL/min. de He, hasta 500°C.

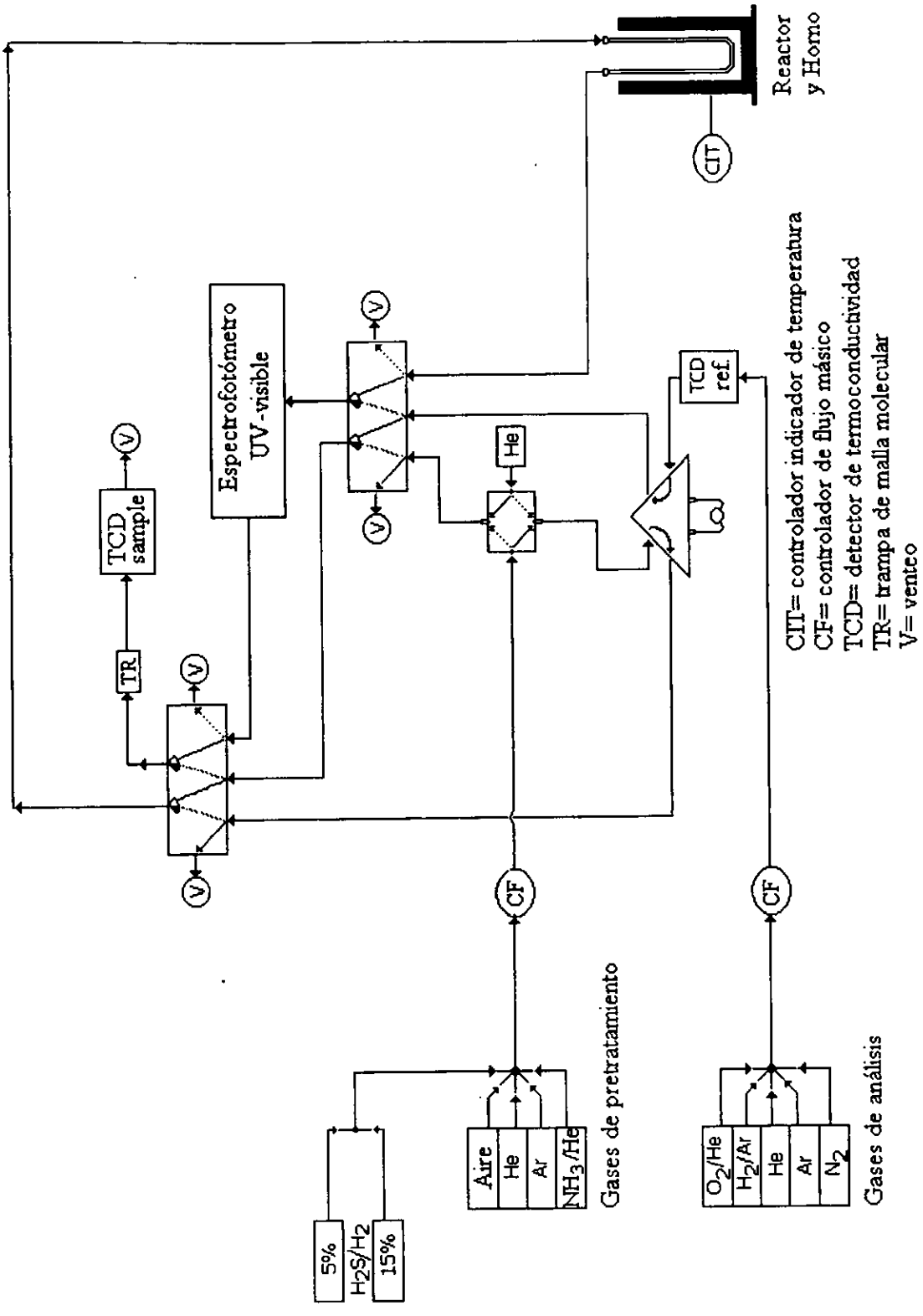


Figura 2.1 Diagrama de flujo del equipo TPR

El área bajo la curva obtenida para los termogramas de los soportes mixtos fue dividida para su estudio en tres secciones; acidez débil de 25 a 200°C, acidez de fuerza media de 200 a 350°C y acidez fuerte de 350 a 500°C. Los termogramas correspondientes se muestran en la Figura 2.2, así como los resultados cuantitativos en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1. Resultados de acidez para los soportes catalíticos.**

Soporte	Acidez (mmol de NH <sub>3</sub> /g)				
	R	fuerte	media	débil	total
00		0.16	0.63	1.37	2.16
20		0.31	0.81	1.69	2.81
50		0.30	1.23	1.88	3.41
80		0.22	1.35	1.65	3.22
95		0.16	0.90	1.25	2.31
100		0.14	0.65	0.78	1.57

Estos resultados muestran que los soportes mixtos, en comparación a los soportes puros de alúmina o titania, presentan la mayor acidez y son estos también los de mayor área específica (Tabla 1.1), por lo que es más conveniente expresar la acidez por unidad de superficie, como la densidad de sitios ácidos (DSA). En la Tabla 2.2 se presentan los resultados de DSA para los soportes catalíticos. En esta tabla se puede observar, en general, un incremento importante de la acidez con el contenido de titania.

**Tabla 2.2. Densidad de sitios ácidos de los soportes catalíticos.**

R (%)	Densidad de sitios ácidos (μmol de NH <sub>3</sub> /m <sup>2</sup> )			
	fuerte	media	débil	total
00	0.94	2.50	5.22	9.37
20	1.20	3.14	6.55	10.89
50	1.09	4.50	6.88	12.52
80	0.76	4.67	5.71	11.69
95	1.06	6.00	8.33	16.33
100	4.82	22.41	26.89	54.14

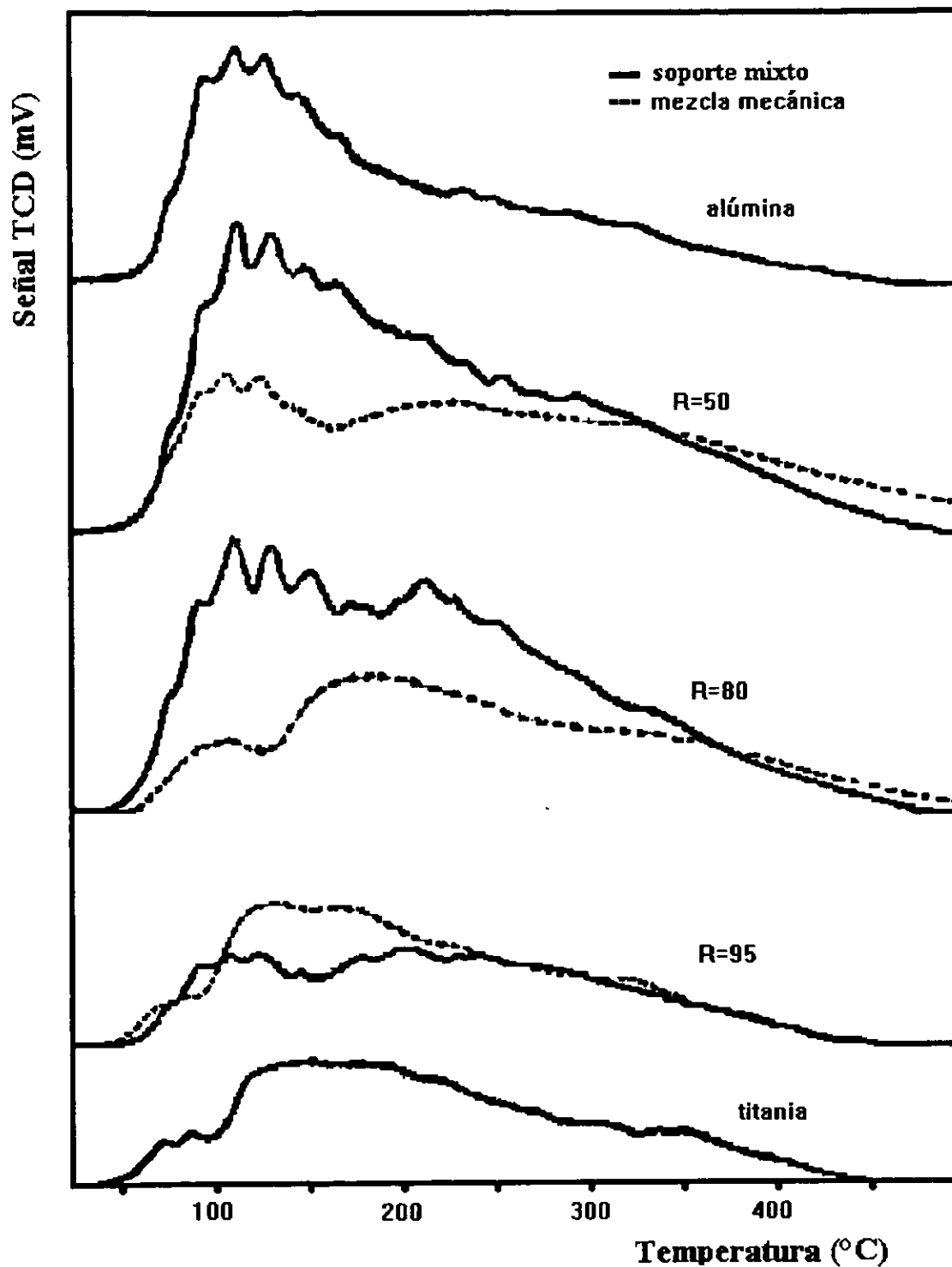


Figura 2.2. Termograma de desorción de amoniaco para los soportes.

En la Figura 2.2, además de los termogramas de desorción de los soportes preparados por hidrólisis de los isopropóxidos precursores (soportes mixtos) se presentan también los resultados para las correspondientes mezclas mecánicas (MM) de alúmina y titania. Estas mezclas presentan características superficiales diferentes a las de los soportes mixtos. Principalmente es notoria la presencia de los picos de baja temperatura debidos a la alúmina, para los soportes mixtos, y que se obtienen claramente hasta altos contenidos de titania en el soporte. Mientras que para la MM de 50% se observa la contribución tanto de la alúmina como de la titania, y para contenidos mayores de titania los termogramas son similares a ésta. Es notoria la diferencia para el soporte mixto con 95% de titania, en el cual a pesar del bajo contenido de alúmina se observan unos pequeños picos de desorción debidos a la alúmina.

Estos resultados nos muestran que los soportes mixtos (preparados por coprecipitación) presentan sitios superficiales, que definen la acidez de estos, con propiedades similares a las de la alúmina. Estos resultados concuerdan con los obtenidos (Cedeño y col., 1992) con estos soportes mixtos con la técnica de titulación con n-butyl amina (Cid and Pecchi, 1985), donde la acidez intrínseca (expresada por unidad de superficie, DSA) para los soportes mixtos es prácticamente la misma que para la alúmina. Mientras que para la titania la acidez observada es del orden de tres veces, con respecto a la de los otros soportes.

#### **Referencias Bibliográficas**

- Cedeño L., Ramírez J., Estrada R., Cuevas R. y Castillo P., "Efecto del soporte sobre la actividad HDS de catalizadores NiMo/titania-alúmina", *Avances en Ing. Q.* 1992, 2, 45-48.  
Cid R. and Pecchi G., *Appl. Catal.*, 14 (1985) 15-21.

### 2.3 Reducción a temperatura programada (TPR).

#### *Descripción de la técnica.*

Con el propósito de evaluar la reducibilidad de los catalizadores, una muestra de 0.25 g. se pretrató *in situ* con un flujo continuo de aire a 500°C por 2 horas, se enfrió con flujo de Ar y posteriormente, se inicio la TPR con una mezcla de H<sub>2</sub>/Ar (70/30) a 25 mL por minuto, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. hasta 1000°C. El agua producida en la reducción se retuvo en una trampa de malla molecular. El consumo de hidrógeno (CH<sub>2</sub>) registrado por el TCD, se evaluó cuantitativamente por integración de la señal correspondiente a la termo reducción de los catalizadores y de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Peña, 1993), que se uso como estándar, en las mismas condiciones experimentales.

#### *Catalizadores Mo/R.*

En la Figura 2.3.1 se presentan los termogramas correspondientes a la serie de catalizadores de Mo/R. En esta Figura se puede observar la presencia de diferentes especies reducibles al incorporar titania al soporte. Para interpretar este termograma fue necesario realizar varios estudios adicionales, dado que sólo es conocida la reducibilidad del Mo soportado en alúmina. Sin embargo como se puede observar en ésta figura, donde se presenta el termograma de Mo soportado en la alúmina sintetizada y sobre una alúmina comercial, hay diferencias apreciables en los termogramas.

Los resultados típicos de TPR de Mo/alúmina, que también se presenta en las Figuras 2.3.2 y 2.3.3, muestran la presencia de diferentes especies reducibles de Mo (López Cordero y col., 1988); Mo<sup>VI</sup> octaédrico (oh), el cuál se reduce a Mo<sup>IV</sup> a bajas temperaturas (de 300 a 550°C), la reducción de Mo<sup>IV</sup>(oh) a temperaturas mayores (entre 800-1000°C) junto con la reducción de Mo tetraédrico (th) y la reducción de especies de reducibilidad intermedia, asociadas a especies poliméricas o segregadas (MoO<sub>3</sub>) que se reducen entre 550 y 800°C.

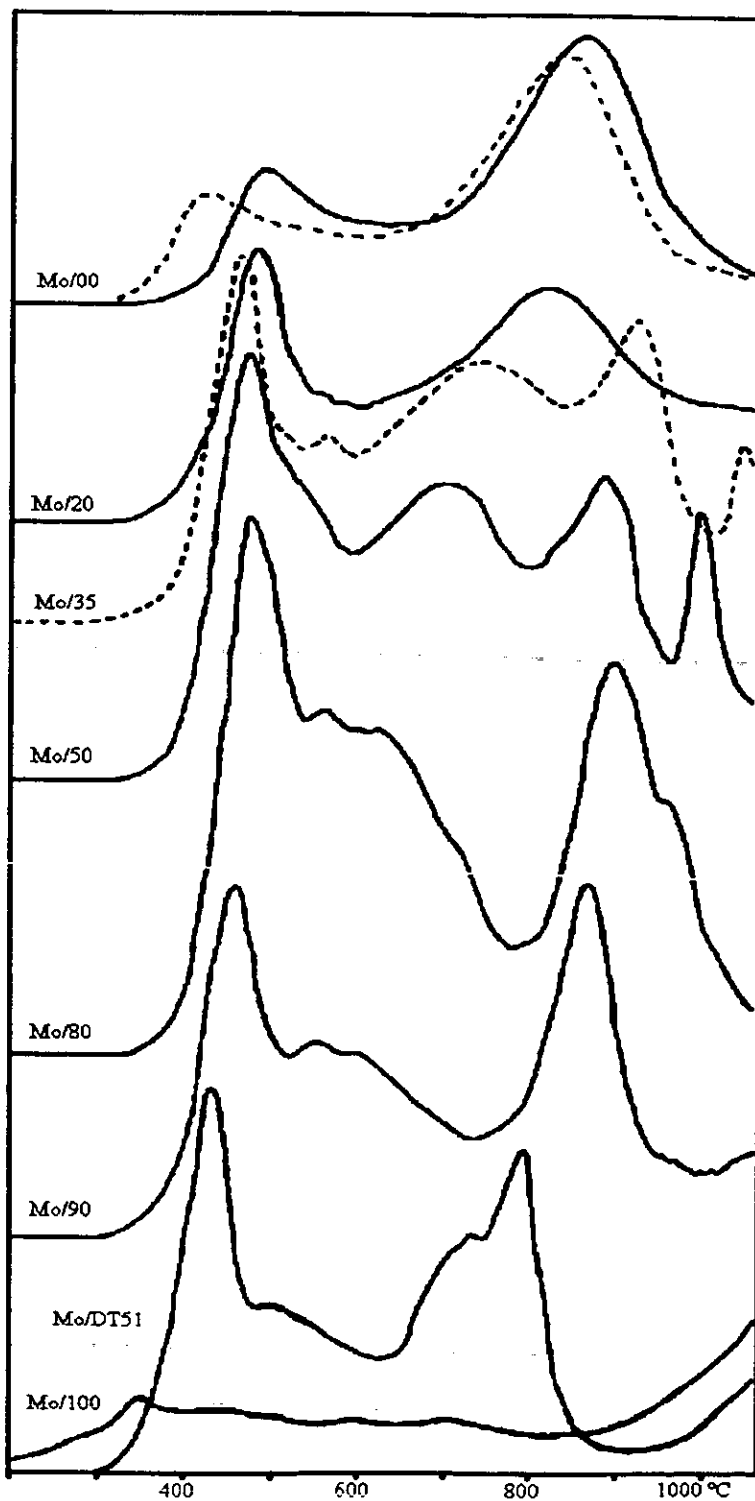


Figura 2.3.1. Termogramas de la serie Mo/R.



En la Figura 2.3.2 se presentan los termogramas de reducción de un catalizador soportado en alúmina comercial (Gilder, de  $188 \text{ m}^2/\text{g}$ ) con diferentes contenidos de Mo (1.4, 2.8 y 4.2 átomos de Mo/ $\text{nm}^2$ ). Alrededor de  $475^\circ\text{C}$  se obtiene la  $T_{\text{max}}$  (temperatura a la cual la velocidad de reducción es máxima) de  $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{oh})$  y se puede observar, un incremento en la cantidad de estas especies reducibles al incrementar la carga de Mo. Para baja carga de Mo, el Mo(oh) es menor a la cantidad de Mo(th), que se presenta con una  $T_{\text{max}}$  alrededor de  $850^\circ\text{C}$ . Con alta carga, la cantidad de Mo(oh) es mayor, dado que la cantidad de Mo(th) es invariable una vez que se alcanza el recubrimiento teórico de una monocapa, pero se observa un ensanchamiento de este pico, a temperaturas entre  $700\text{-}800^\circ\text{C}$ , asociado a la reducción de  $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{oh})$ . Para alta carga de Mo, alrededor de los  $570^\circ\text{C}$  se observa la presencia de un pico asociado a  $\text{MoO}_3$  o especies segregadas de éste.

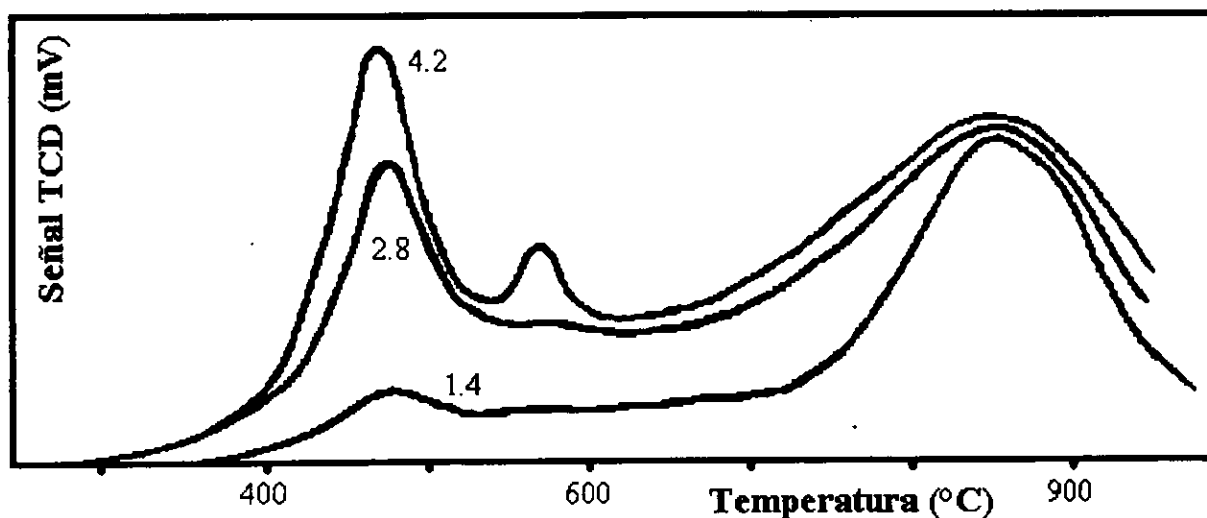


Figura 2.3.2. Termogramas de catalizadores de Mo(x)/ alúmina comercial Gilder,  $x= 1.4, 2.8$  y  $4.2$  átomos de Mo/ $\text{nm}^2$ .

Los resultados de reducción de los catalizadores de Mo sobre los soportes mixtos muestran que, al aumentar el contenido de Ti en el soporte (Figura 2.3.1); se presenta un aumento en la presencia de especies de reducibilidad intermedia, un

incremento considerable del Mo(oh) en comparación al tetraédrico y un desplazamiento, a temperatura menores (de 480 a 360°C), en la Tmax del primer pico debido a Mo(oh).

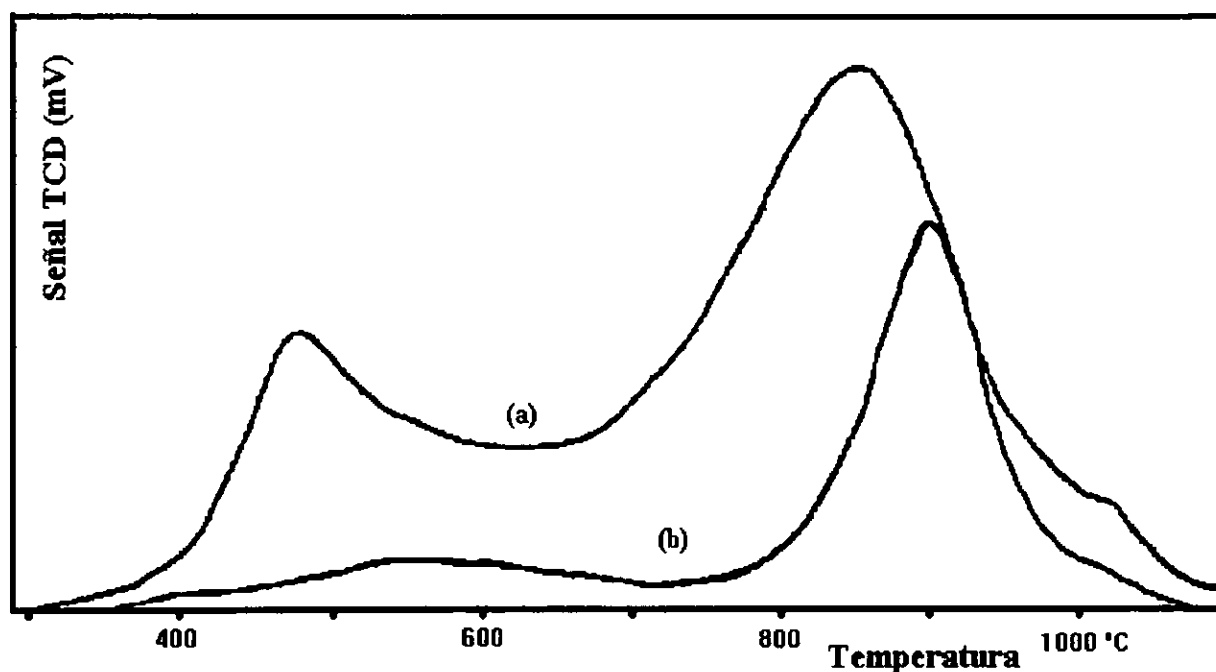
Es particularmente interesante la presencia de más especies reducibles en los catalizadores con 35 % o más, de titania en el soporte. Se observa la presencia de dos picos, en lugar del ancho pico de alta temperatura obtenido para Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mo/20, uno de ellos con una Tmax alrededor de los 900°C y el otro entre 600 y 800°C para Mo/35 y Mo/50 y el cual va perdiendo definición a medida que se incrementa el contenido de Ti. Estas dos picos parecen ser las contribuciones al pico de alta temperatura para Mo/00 y Mo/20, debidas a la reducción de Mo(th) y a la segunda reducción de Mo(oh).

Para discernir éstas dos contribuciones, al Mo/00 (soportado en alúmina) se le realizó una extracción con una solución acuosa de NH<sub>3</sub> al 3%. El TPR de éste catalizador se muestra en la Figura 2.3.3 y se obtuvo que, con el lavado con la disolución de NH<sub>3</sub>, el Mo(oh) que se reduce en el primer pico (de 300 a 550°C) desaparece y disminuye apreciablemente el pico de alta temperatura, debido a la ausencia de Mo<sup>IV</sup>(oh), observándose claramente la reducción de Mo(th) que no puede ser removido por la disolución de amoníaco, a una Tmax de 900°C.

En los catalizadores de Mo sobre los soportes mixtos, se observa un desplazamiento en la Tmax del pico de alta temperatura. Para Mo/00 se presenta con una Tmax de 830°C y para Mo/35 a 870°C, pero a medida que se incrementa el contenido de Ti la Tmax disminuye hasta 790°C, para Mo/100. Este desplazamiento puede ser atribuido a la pérdida de sitios tetraédricos en el soporte a medida que se incrementa el contenido de Ti y por lo tanto, a la presencia de Mo(th), dado que éste posiblemente no se presenta sobre titania, la cual es octaédrica.

En el catalizador con 35 % de titania en el soporte, se presenta un pico adicional a alta temperatura (1050°C), el cual va disminuyendo su Tmax a medida que es mayor

el contenido de Ti en el soporte (1000°C para Mo/50, 950°C para Mo/80, a 850°C para Mo/90 y 775°C para Mo/TiO<sub>2</sub>) y el cual puede ser debido al cambio de fase de la titania, de anatasa a rutilo. Esto fue confirmado por un estudio de TGA/DTA realizado por López Cordero, el cual indica la presencia de dos picos de cristalización; uno pequeño a 763°C y otro a 936°C, los cuales de acuerdo a los resultados de DRX corresponden a la cristalización de anatasa a rutilo. Proponiéndose que la presencia de alúmina en los soportes mixtos, estabiliza la fase anatasa.



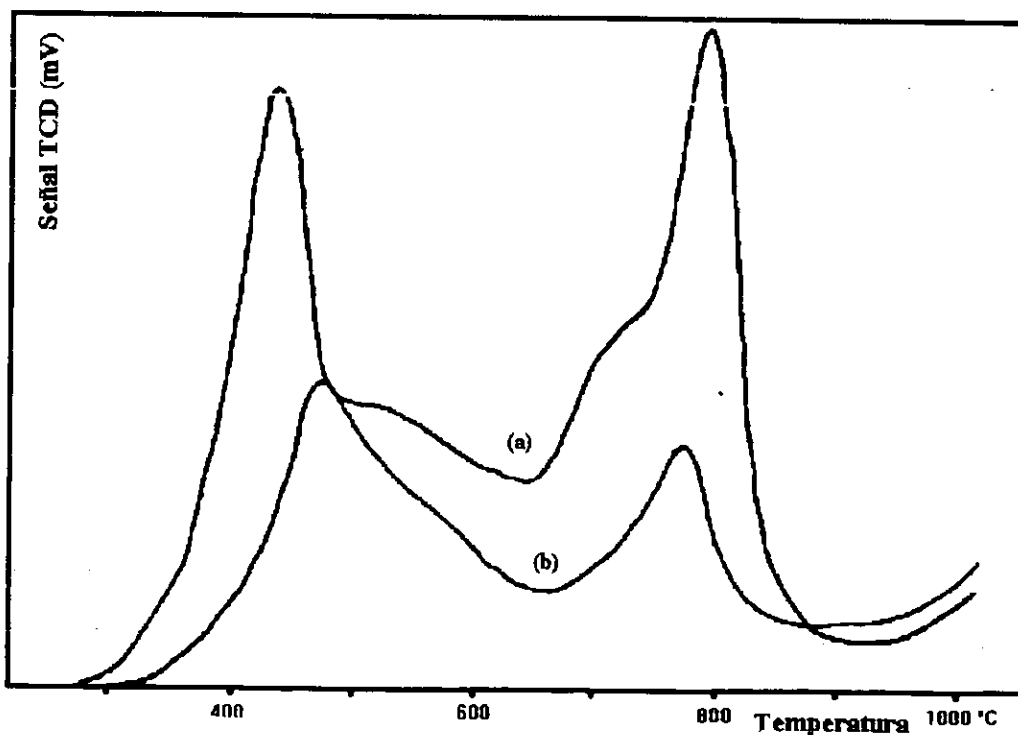
**Figura 2.3.3. Termograma de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (a) antes y (b) después de la extracción con amoníaco al 3%.**

En la Figura 2.3.1 se presentan los termogramas para Mo sobre dos tipos de titania: la sintetizada de baja área específica (29 m<sup>2</sup>/g) y a la cual corresponde una señal muy pequeña y una comercial (DT51 de Rhone Poulanc, 90 m<sup>2</sup>/g) de alta área específica. Esta última presenta claramente un comportamiento congruente con la serie de catalizadores sobre los soportes mixtos de titania-alúmina. También se presenta una

disminución de la Tmax del pico de alta temperatura para Mo/titania, la cual puede ser asociada a una disminución en la interacción Mo-soporte.

Este desplazamiento de la Tmax también puede ser debido al efecto reductor del Ti sobre el Mo, cuando se tiene el Ti en forma de partículas de titania y no como óxido mixto, que es más estable.

Con el propósito de discernir la contribución debida a las diferentes especies de Mo presentes sobre titania DT51, se realizó una extracción amoniacal a este catalizador y los resultados obtenidos se presentan en la Figura 2.3.4, donde se aprecia una disolución apreciable de todas las especies. Pero con una cantidad apreciable del primer pico con una Tmax alrededor de 475°C, que parece que no es debido a la reducción de  $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{oh})$ , si no posiblemente a la reducción de la titania. Para corroborar esto se realizó el TPR de la titania DT51, la reducción de ésta se inicia en 320°C obteniéndose un pico agudo con una Tmax de 400°C y finaliza su reducción en 480°C.



**Figura 2.3.4. Termograma de  $\text{Mo}/\text{TiO}_2(\text{DT51})$ , (a) antes y (b) después de la extracción con solución amoniacal (3%).**

A temperaturas mayores de 850°C, también se observa una reducción menor que no concluye con el programa de temperatura.

En la Figura 2.3.4 también se presenta, un segundo pico con T<sub>max</sub> alrededor de 770°C asociado a la segunda reducción de las especies de Mo(oh) y una zona de reducibilidad intermedia entre ambos picos, debido a la reducción de especies poliméricas. Estos resultados nos muestran la posible ausencia de especies tetraédricas, dado que los dos picos disminuyen proporcionalmente cuando se realiza el lavado con la solución amoniacal y por lo tanto, el segundo pico puede ser asignado a la segunda reducción de especies de Mo(oh).

Para confirmar las aseveraciones anteriores se realizó el estudio con disolución de NH<sub>3</sub> para Mo/50 y el resultado se presenta en la Figura 2.3.5, donde para obtener una mejor interpretación fue necesario realizar dos extracciones, una con solución al 1% y la otra al 3% de NH<sub>3</sub>. En este termograma se presentan 4 picos; el primero con una T<sub>max</sub> de 480°C debido a la reducción de Mo<sup>VI</sup>(oh). El segundo con una T<sub>max</sub> de 700°C, debido a la reducción de Mo<sup>IV</sup>(oh), como ya había sido discutido anteriormente y por lo tanto, el pico con una T<sub>max</sub> de 900°C debido a Mo<sup>VI</sup>(th). Finalmente la reducción del pico de alta temperatura (1000°C) debido a la titania.

Por otro lado, se observa que para Mo/alúmina (Figura 2.3.1) el contenido de Mo(oh) es mucho menor que el de Mo(th), resultado que contrasta con catalizadores soportados en alúmina comercial Gilder (Figura 2.3.2) y que parece indicar la presencia de una alúmina muy reactiva. Esto se confirma al cuantificar el grado de reducción total de ambas alúminas, dado que éste es mucho menor para la alúmina sintetizada en comparación a la alúmina Gilder.

En general estos resultados muestran la presencia de una superficie altamente heterogénea en los catalizadores sobre soportes mixtos, la cual es fácilmente alterada por la presencia de la titania en el soporte.

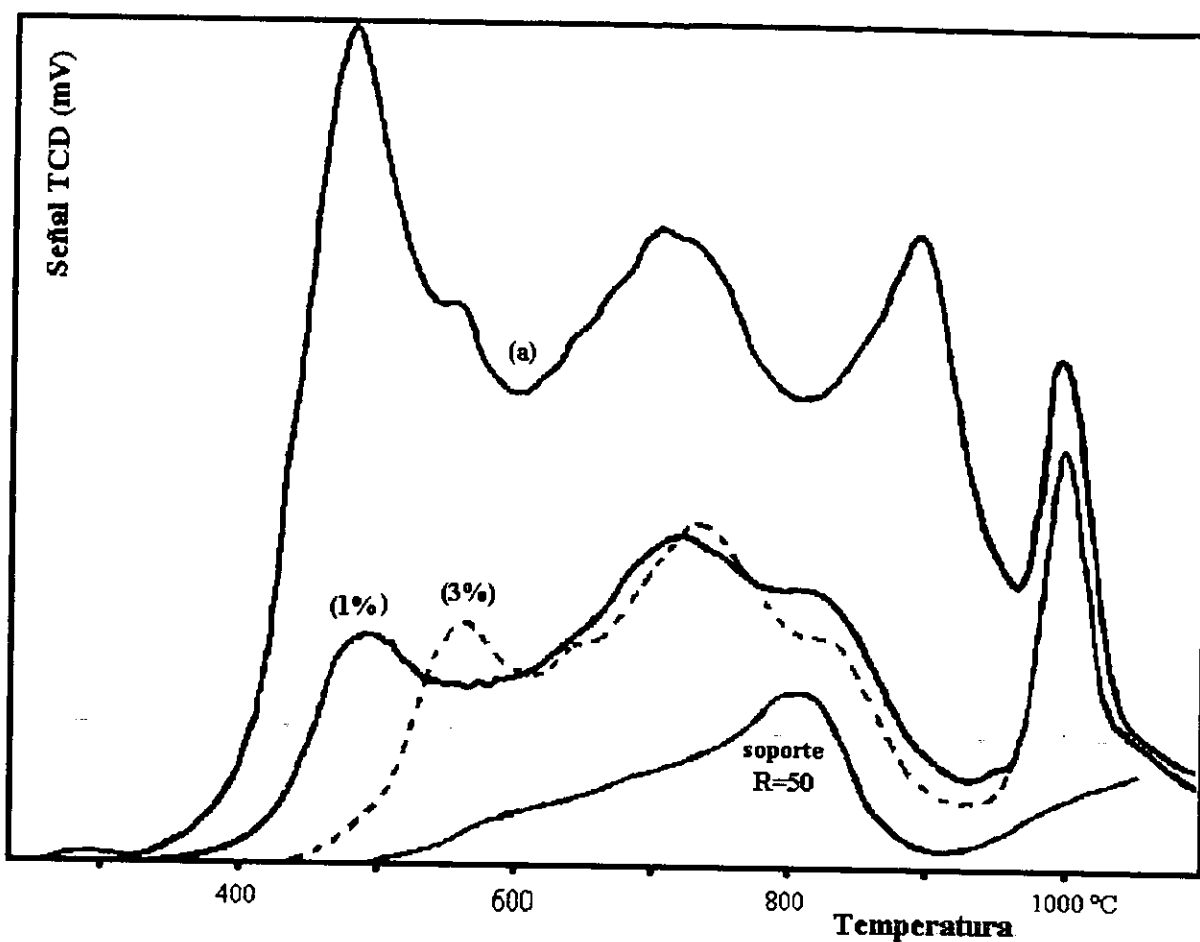


Figura 2.3.5. Termograma de Mo/50, (a) antes y después de la extracción con la solución amoniacal de 1 y 3%.

En la Tabla 2.3.1 se presentan los resultados cuantitativos de los termogramas correspondientes a la serie de catalizadores de Mo/R. En esta tabla se presentan los resultados de consumo de  $H_2$  ( $CH_2$ ) por mol de  $MoO_3$ , que representa el coeficiente estequiométrico de la reacción de reducción del  $MoO_3$ :



y los cuales muestran un importante aumento del grado de reducción (GR) del Mo, al incorporar la titanía en el soporte.

**Tabla 2.3.1. Resultados de TPR para los catalizadores de Mo/R.**

Catalizador	CH <sub>2</sub> (mmol)	CH <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (=b)	GR* (%)
Mo/00	0.2918	0.929	30.94
Mo/20	0.4265	1.188	39.60
Mo/50	0.6631	1.662	55.40
Mo/80	0.6443	1.785	59.46
Mo/90	0.4459	1.755	58.14
Mo/100	0.1570	4.115	137.17
Mo/DT51	0.4313	4.668	156.27

\*GR = mol de Mo reducido/mol de Mo inicial.

De todos estos resultados es importante discernir cual es la contribución del soporte, dado que como se puede observar en la tabla anterior el GR para los catalizadores soportados en titania, es mayor al 100%. Específicamente ha sido reportado por Zhaobin y col. (1990, 1991) una reducción superficial de la titania, entonces para evaluar la contribución de ésta se realizó la TPR de los soportes catalíticos.

### **Soportes catalíticos.**

Los resultados de TPR se muestran en la Figura 2.3.6 donde los termogramas correspondientes muestran un pico asimétrico con una temperatura máxima ( $T_{max}$ ) entre 600 y 800°C, variable con el contenido de titania en el soporte. Este pico se reduce a temperaturas menores a medida que se incrementa el contenido de Ti, y para una R=90 se obtiene un segundo pico con una Tmax alrededor de los 800°C, y de 900°C para una R=95. Estos resultados muestran, como ya se había propuesto anteriormente, que la alúmina estabiliza la fase anatasa de la titania dificultando la transformación de ésta.

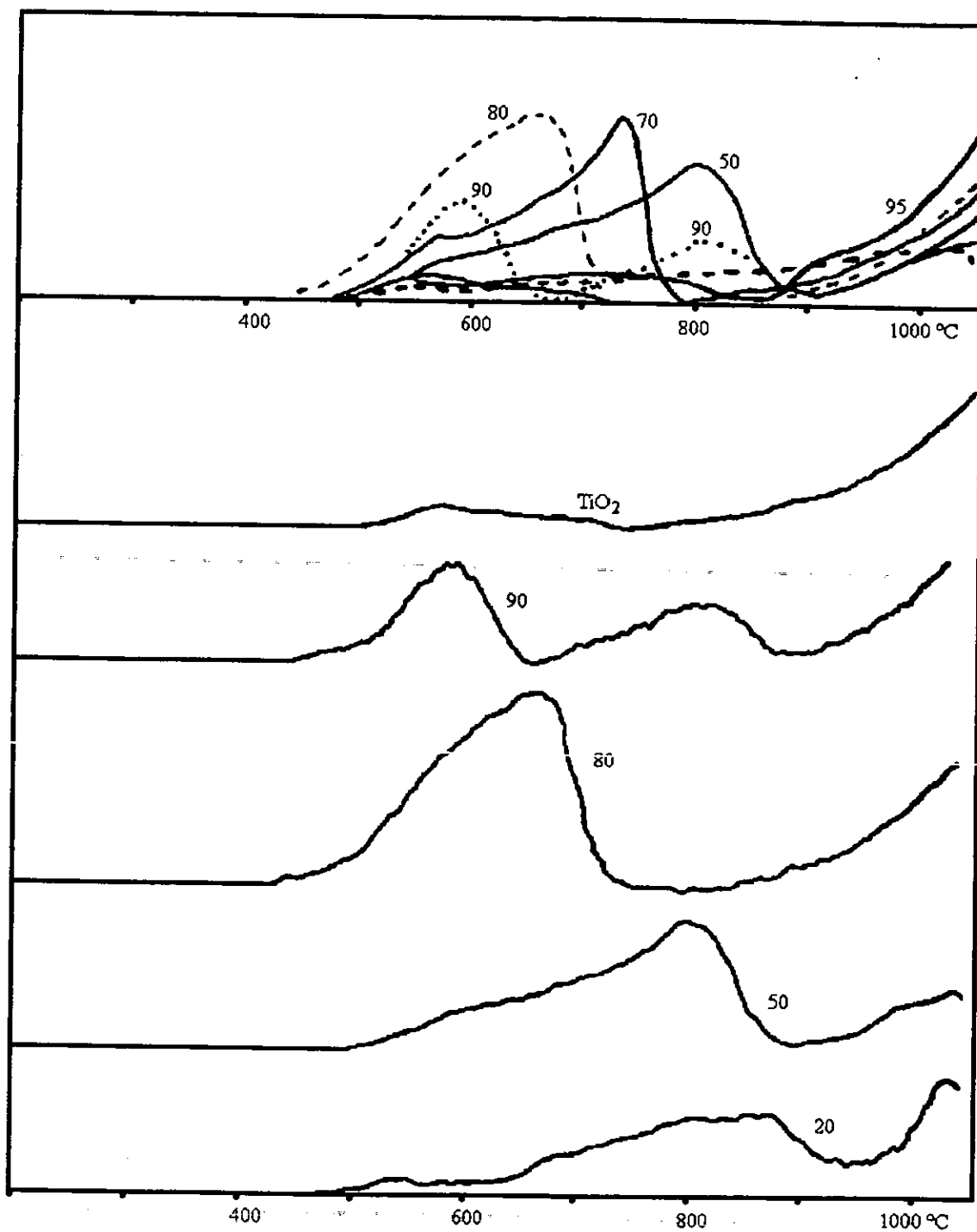
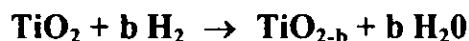


Figura 2.3.6. Termogramas de los soportes mixtos de titania-alúmina.



Los resultados cuantitativos de TPR para los soportes catalíticos se muestran en la Tabla 2.3.2 como CH<sub>2</sub>, así como los resultados normalizados por mol de titania presente en el soporte (CH<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>). Esta relación representa el coeficiente estequiométrico (b) de la reacción de reducción de la titania y por lo tanto, es una medida del grado de reducibilidad de ésta:



**Tabla 2.3.2. Resultados de TPR de los soportes catalíticos.**

R (%)	CH <sub>2</sub> (mmol)	b = CH <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> /Sg
00	0.0000	0.0000	0.00
20	0.0250	0.0488	0.97
50	0.0407	0.0299	1.49
80	0.0522	0.0221	1.80
95	0.0282	0.0096	1.88
100	0.0208	0.0066	7.18

Los resultados de CH<sub>2</sub> y b, que se muestran en la Tabla 2.3.2, parecen indicar un incremento en la reducibilidad de la titania para los soportes mixtos, sin embargo dada la diferencia considerable en el área específica y al relacionar esta con el CH<sub>2</sub>, se obtiene que el grado de reducción (CH<sub>2</sub>/Sg) se incrementa con el contenido de titania en el soporte catalítico. Dado que los resultados de la Tabla 2.3.1, normalizados por mol de Mo presentan una tendencia creciente con el incremento en el contenido de Ti en el soporte, estos resultados muestran que la reducibilidad del Mo se ve favorecida por la presencia de la titania.

#### **Catalizadores promovidos, CoMo/R y NiMo/R.**

En las Figuras 2.3.7 y 2.3.8 se presentan los termogramas obtenidos para las series de catalizadores; CoMo/R y NiMo/R. A partir de éstos termogramas podemos visualizar prácticamente las mismas especies reducibles de Mo, presentes en la serie Mo/R (Figura 2.3.1), pero la intensidad de los picos así como las T<sub>max</sub> muestran variaciones, debidas posiblemente al efecto del promotor.

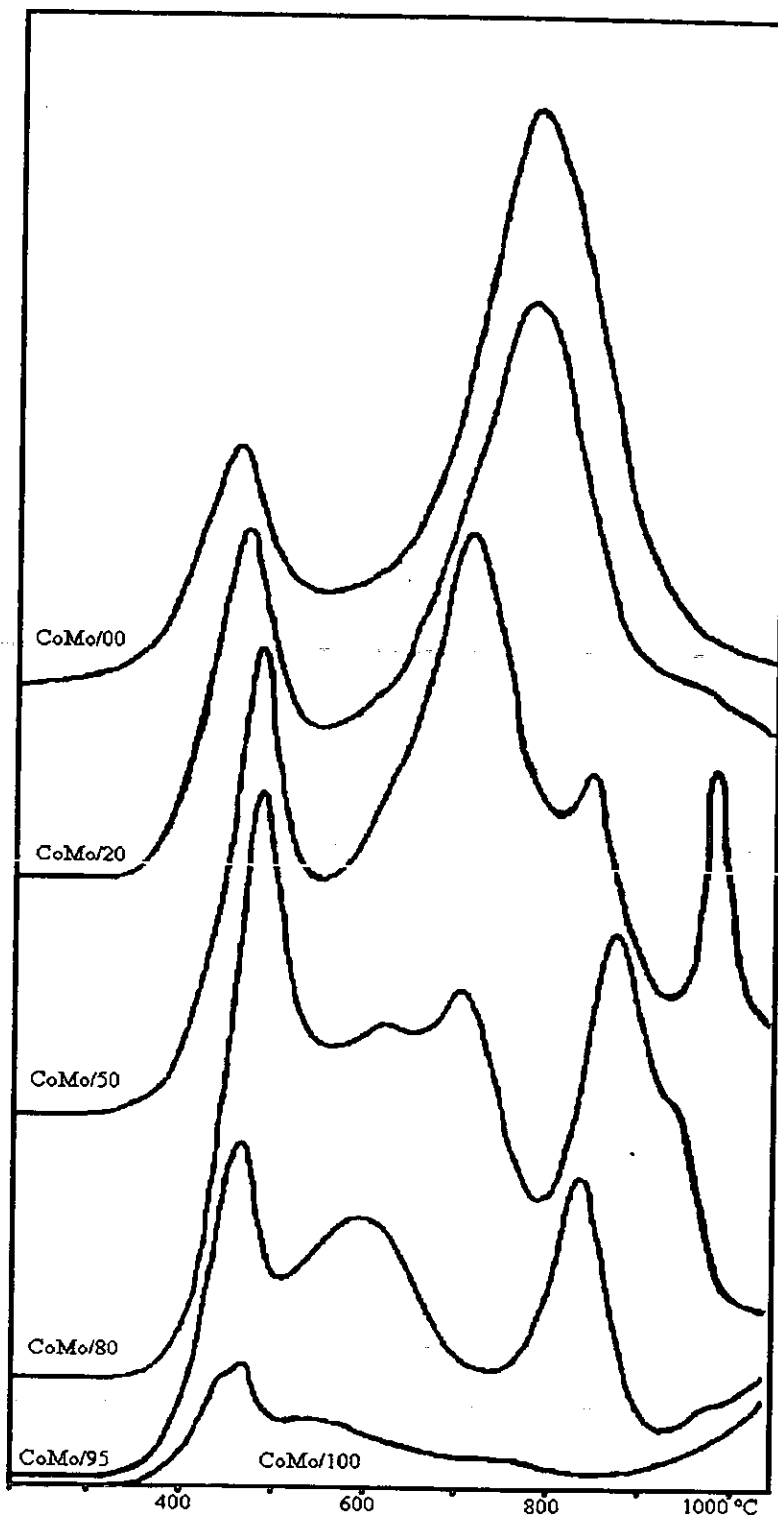


Figura 2.3.7. Termogramas de la serie CoMo/R.

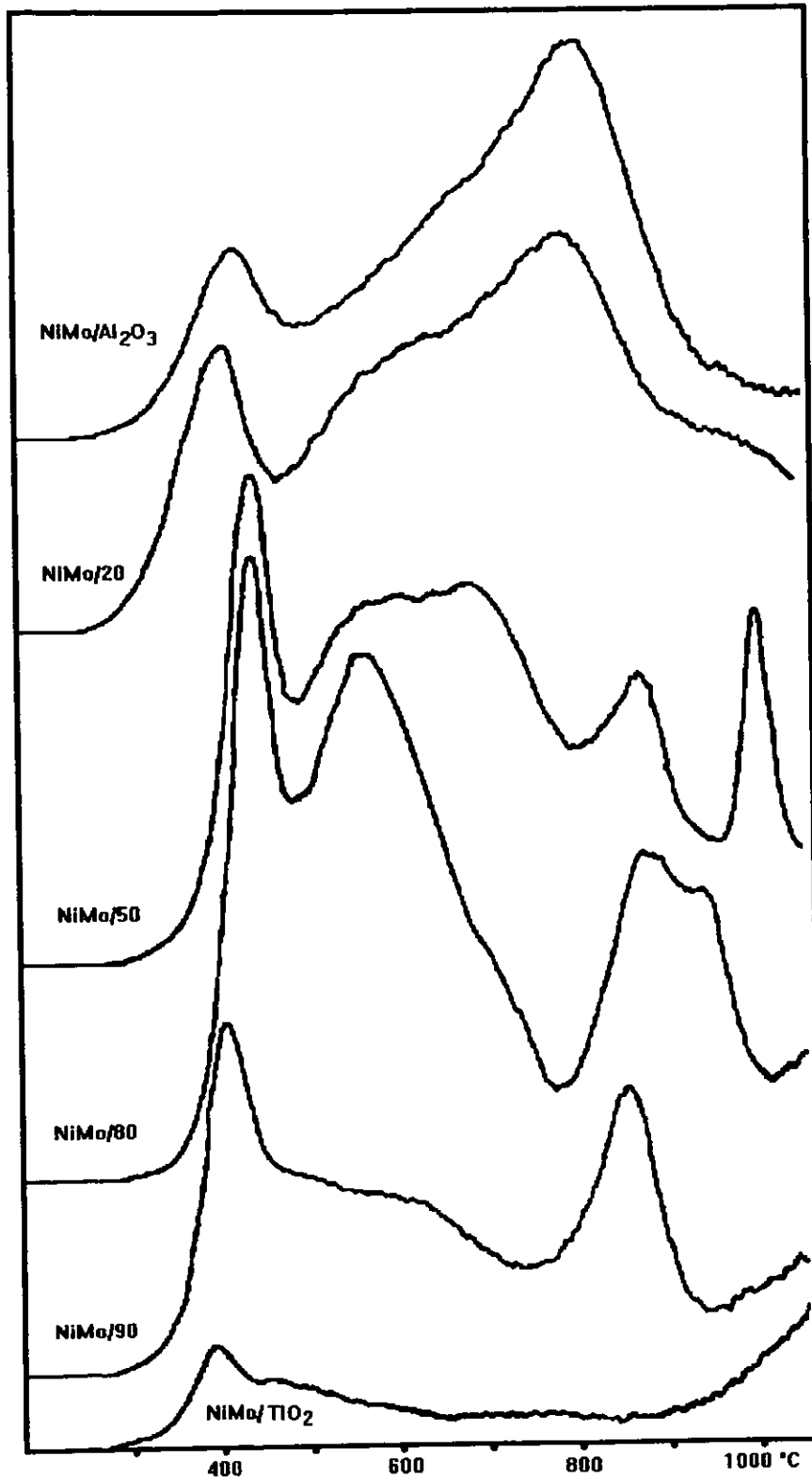


Figura 2.3.8. Termogramas de la serie NiMo/R.

Para el análisis de estos catalizadores se prepararon catalizadores de CoMo y NiMo sobre alúmina Gilder, así como de Co, Ni y Mo sobre ésta alúmina y se realizaron los correspondientes TPR, sus resultados se muestran en la Figura 2.3.9 para Co y en la Figura 2.3.10 para Ni.

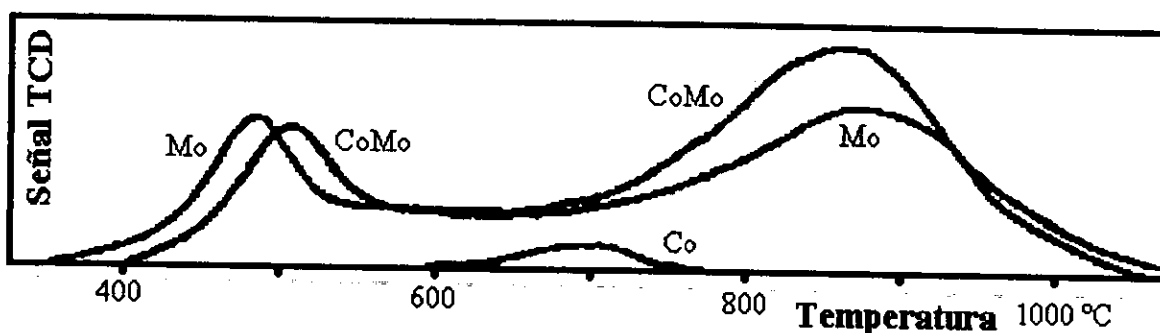
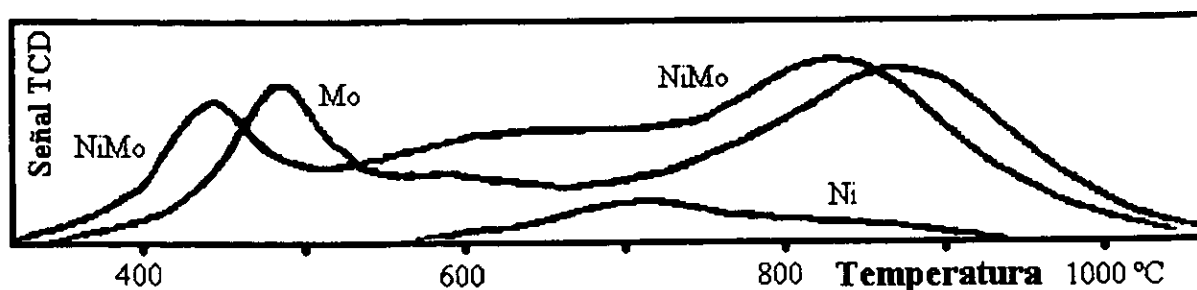


Figura 2.3.9. Termogramas de catalizadores de CoMo, Mo y Co, sobre alúmina comercial (Gilder).

En la Figura 2.3.9 se observa que al incorporar Co, la  $T_{max}$  de la reducción de  $Mo^{VI}(oh)$  se da a una temperatura mayor, pero sin modificar apreciablemente la cantidad de estas especies. El segundo pico ( $T_{max} = 850^{\circ}C$ ) se ve incrementado apreciablemente, debido posiblemente a la presencia de especies más dispersas o que el Co promueve la reducción de  $Mo^{IV}(oh)$ .

En la Figura 2.3.10 se observa que cuando se agrega Ni, el termograma es desplazado a temperaturas menores sin modificar apreciablemente la cantidad de especies reducibles de Mo, de tal forma que el Ni favorece la reducibilidad del Mo por una menor interacción de éste con el soporte. Se observa también en esta Figura, la reducción de Ni, entre 500 y 700°C.



**Figura 2.3.10. Termogramas de catalizadores de NiMo, Mo y Ni, soportados en alúmina comercial (Gilder).**

Por lo tanto en los termogramas de las Figuras 2.3.7 y 2.3.8, en la zona de reducibilidad intermedia (alrededor de los 700 °C), se podrá presentar también la reducción de los promotores Co y Ni. En general el efecto del soporte sobre los catalizadores promovidos es similar a los resultados discutidos para los catalizadores sin promotor: al aumentar el contenido de Ti en el soporte, se obtiene un aumento en la presencia de especies de reducibilidad intermedia (que puede ser debida a la contribución del promotor) y un incremento considerable del Mo(oh) en comparación al tetraédrico. Para estos catalizadores se obtiene también un desplazamiento en la Tmax (a temperaturas mayores) del pico asociado a Mo(oh), y para los que contienen 50% o más de titanía en el soporte; se presenta el desdoblamiento del pico de alta temperatura debido a las contribuciones individuales de la segunda reducción de Mo(oh) y la reducción de Mo(th), así como también se observa, la reducción de la titanía.

En las Figuras 2.3.11 a la 2.3.14 se presentan los termogramas para los catalizadores de CoMo, NiMo y Mo, soportados en alúmina y sobre soportes mixtos con 20, 80 y 95% de titanía, respectivamente. Con el propósito de observar más detenidamente, sólo el papel del promotor en estos catalizadores.

En la Figura 2.3.11, si comparamos los catalizadores promovidos con el catalizador sin promotor, se observa que el promotor incrementa la cantidad de Mo(oh) y de Mo(th).

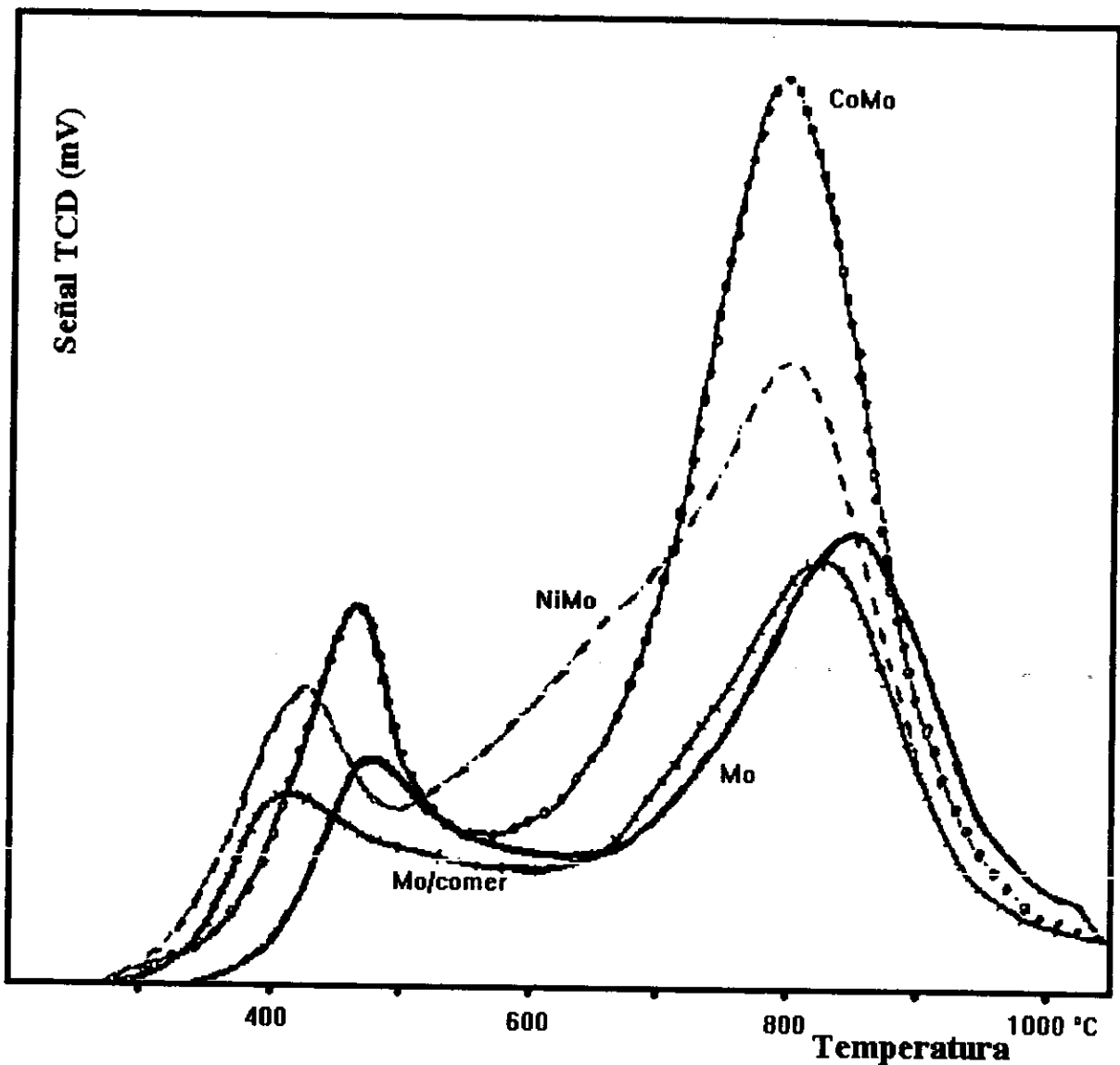


Figura 2.3.11. Termogramas para NiMo/00, CoMo/00, Mo/00 y Mo sobre alúmina comercial.

El Co incrementa considerablemente el tamaño del pico de alta temperatura y este incremento es prácticamente debido a la reducción de  $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{oh})$ , dado que la  $T_{\text{max}}$  es aproximadamente de  $800^{\circ}\text{C}$  y la reducción de  $\text{Mo}(\text{th})$  se da alrededor de  $900^{\circ}\text{C}$ . Se observa también, la existencia de una cantidad apreciable de especies reducibles de Ni (entre  $500\text{-}700^{\circ}\text{C}$ ) y prácticamente, la ausencia de especies reducibles de Co. Así como

un desplazamiento (a temperaturas menores) de la  $T_{\max}$  del primer pico, por efecto del promotor que promueve la presencia de especies más dispersas.

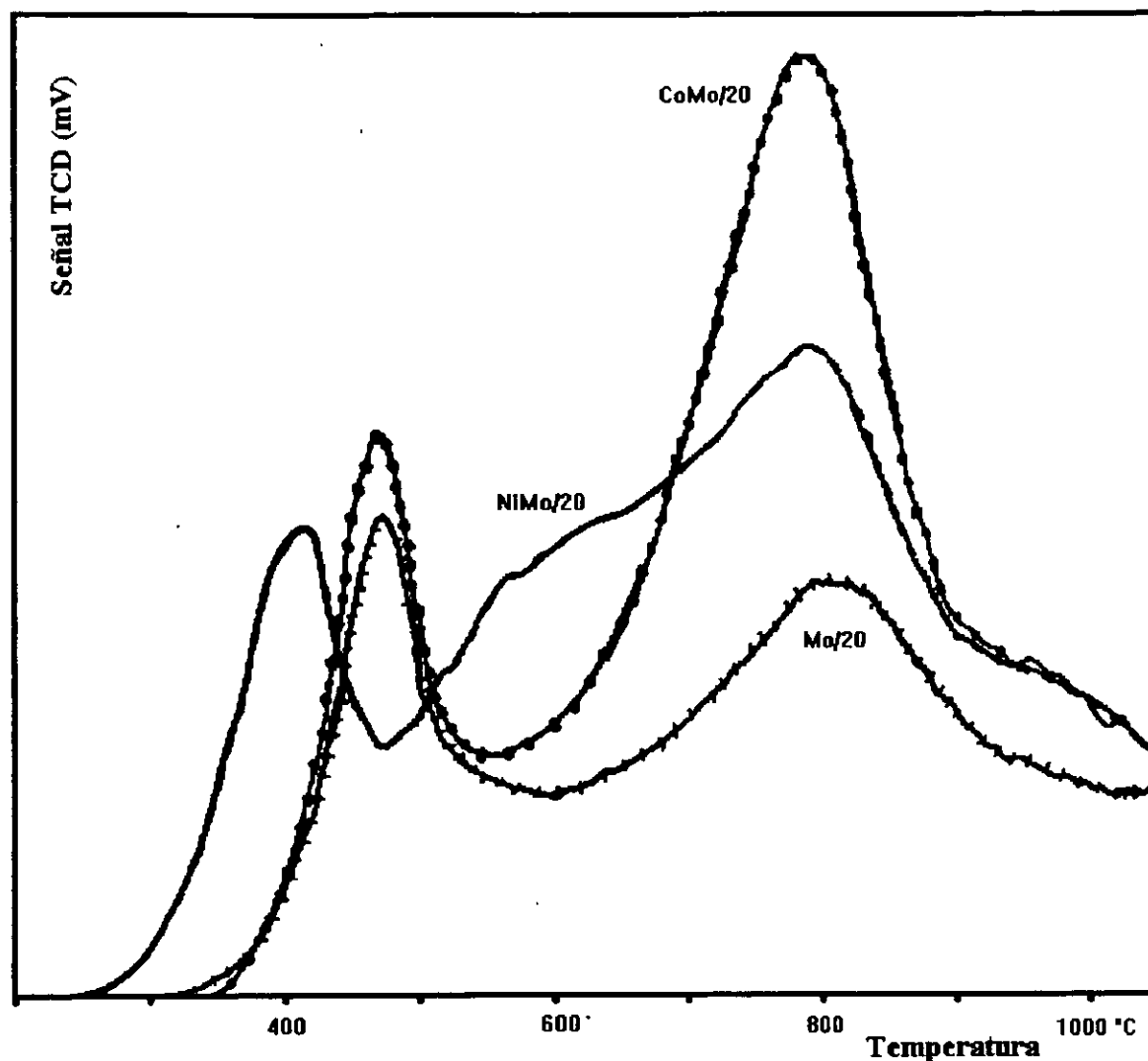


Figura 2.3.12. Termogramas de Mo/20, CoMo/20 y NiMo/20.

En la Figura 2.3.12, para los catalizadores con  $R=20$ , se observa un cambio importante en el catalizador no promovido, donde la cantidad de especies de  $\text{Mo}(\text{oh})$  se incrementa apreciablemente, inclusive superando a la cantidad de  $\text{Mo}(\text{th})$ . Simultáneamente se presenta una disminución en la cantidad de  $\text{Mo}(\text{oh})$  para el

catalizador de CoMo, equilibrándose prácticamente a la cantidad de Mo(oh) del catalizador no promovido y a NiMo. Para NiMo se tiene un comportamiento similar al catalizador sobre alúmina, a excepción de que se hace más evidente el comportamiento del Ni, al disminuir la T<sub>max</sub> para Mo(oh), como se había discutido para los resultados sobre alúmina Gilder de la Figura 2.3.10, y al incrementarse la zona de reducibilidad intermedia (500-700°C).

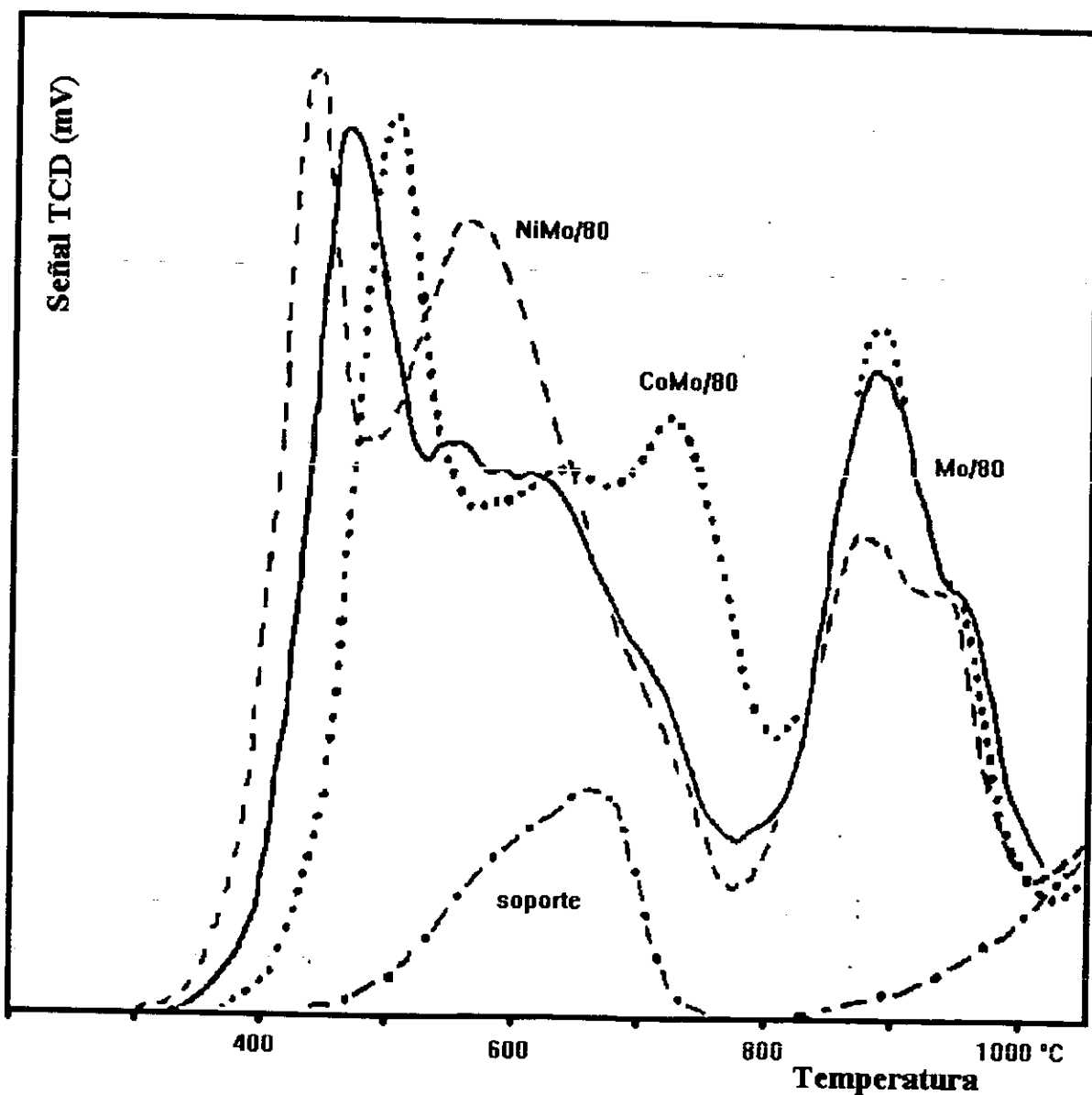


Figura 2.3.13. Termogramas para NiMo, CoMo y Mo sobre el soporte con R=80.



Para los catalizadores sobre 80% de titania (Figura 2.3.13) se observa en general, un incremento importante en la cantidad de especies reducibles de Mo(oh) y un decremento en la cantidad de Mo(th), atribuible al efecto de la titania del soporte y no al promotor, dado que los tres catalizadores muestran la misma tendencia. El Mo(th)/alúmina (Figura 2.3.11) se reduce con una  $T_{max}$  alrededor de los 820°C y en este caso es más difícil su reducción, la cual se lleva a cabo alrededor de los 900°C, y para CoMo se obtiene también un desplazamiento en la  $T_{max}$  para Mo(oh).

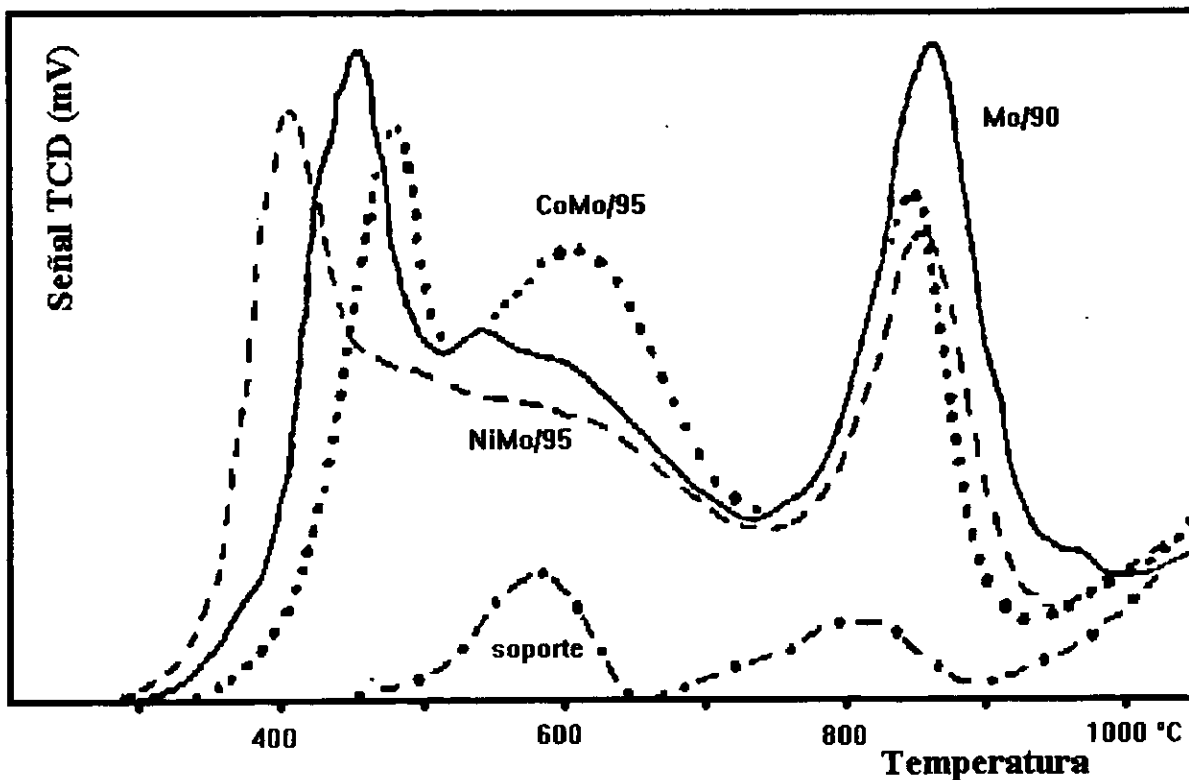


Figura 2.3.14. Termogramas para NiMo/95, CoMo/95, Mo/90 y el soporte R=95.

Para estos catalizadores promovidos se presenta la reducción típica del promotor, tanto para Co como Ni, con una  $T_{max}$  de 650 y 550°C respectivamente. Aunque también se puede presentar en esta región la reducción de MoO<sub>3</sub> cristalino o segregado.

En la Figura 2.3.14 se presentan los catalizadores promovidos sobre el soporte mixto con 95% de titania y Mo/90, donde se obtiene en general un comportamiento similar a los catalizadores anteriores, excepto por la disminución apreciable de especies reducibles de Ni ó de MoO<sub>3</sub> segregado, y de Mo(th) para CoMo, donde se obtiene una cantidad similar al catalizador de NiMo.

Todos estos resultados nos muestran la presencia de diferentes especies reducibles de Mo y de los promotores, sobre una superficie altamente heterogénea y que este comportamiento es debido principalmente a la presencia de la titania.

Por otro lado, en la Tabla 2.3.3 se presentan los resultados cuantitativos, de los termogramas obtenidos para los catalizadores promovidos. En general se observa de estos resultados que el efecto del promotor es poco importante, comparado con el efecto de la titania. Donde se obtiene un comportamiento similar al obtenido para la serie de catalizadores sin promotor, que al incrementar el contenido de Ti la reducibilidad aumenta.

**Tabla 2.3.3. Resultados de TPR para los catalizadores CoMo y NiMo.**

R (%)	CoMo/R			NiMo/R		
	CH <sub>2</sub> *	CH <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub>	GR (%)	CH <sub>2</sub> *	CH <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub>	GR (%)
00	0.517	1.989	66.30	0.484	1.86	62.10
20	0.628	2.100	70.00	0.649	2.17	72.33
50	0.674	2.128	70.53	0.703	2.22	74.00
80	0.692	2.065	68.83	0.677	2.02	67.33
95	0.399	2.293	76.43	0.393	2.26	75.27
100	0.114	3.392	113.07	0.129	3.84	127.97

\* (milimoles)

De los resultados que se presentan en la Tabla 2.3.3 se puede inferir que; al agregar el promotor (Co ó Ni) a los catalizadores de Mo/R la reducibilidad del Mo se incrementa apreciablemente (comparar con los resultados de la Tabla 2.3.1).

**Referencias Bibliográficas**

- Peña L. F., Caracterización de catalizadores por métodos de temperatura programada, Tesis de Licenciatura, 1993, FESC-UNAM.
- Lopez-Cordero R., Lázaro J., García-Fierro J. y Lopez-Agudo A., Actas del XI Simposio Iberoamericano de catálisis, (1988) 563-570.
- Zhaobin W., Qin X., Xiexian G., Grange P. and Delmon B., *Applied Catal.*, 75 (1991) 179-191.
- Zhaobin W., Shaocong J., Qin X., Shishan S. and Guoxing X., *Catal. Letters* 11 (1991) 365-374.

## **2.4 Sulfuración a temperatura programada (TPS) y TPR de los catalizadores sulfurados (TPR-S).**

### *2.4.1 Descripción de la técnica, TPS.*

En el equipo construido para TPR (Figura 2.1), consistente de un reactor de cuarzo, un horno con un controlador de temperatura programada y un espectrofotómetro UV-visible, con una muestra de 250 mg. se realiza el siguiente procedimiento para todos los catalizadores, con el propósito de evaluar el grado de activación de los catalizadores:

1. Limpieza de la muestra, con un flujo continuo de Ar (UAP, Linde) de 50 mL/min durante 20 minutos, a temperatura ambiente.

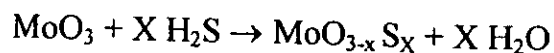
2. Sulfuración del catalizador, se substituye el flujo de Ar por el de una mezcla  $H_2S/H_2$  (5 ó 15% vol., mezcla patrón de calibración, Linde) con un flujo de 10 mL/min. y se hace fluir durante 20 minutos a temperatura ambiente. Al concluir los 20 minutos, se inicia el calentamiento del reactor a una velocidad constante de  $10^\circ/min$ . hasta alcanzar la temperatura de  $400^\circ C$ , esta temperatura se mantiene durante 30 minutos.

3. Registro del TPS. Durante la sulfuración del catalizador, el efluente del reactor es introducido a una celda de flujo del espectrofotómetro, donde se registra el consumo de  $H_2S$  ( $CH_2S$ ) o la producción de  $H_2S$  ( $PH_2S$ ) a una  $\lambda = 200$  nm. En estas condiciones, la concentración de  $H_2S$  es directamente proporcional a la absorbancia, el  $H_2O$  da una absorbancia despreciable y sólo el  $SO_2$  puede interferir con la señal.

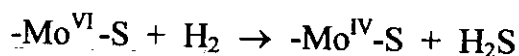
La correlación entre la concentración de  $H_2S$  y la señal del espectrofotómetro (absorbancia) se determinó con diferentes proporciones de las mezclas de  $H_2S/H_2$  al 5 y al 15% e  $H_2$  puro, utilizando controladores de flujo másico previamente calibrados para obtener mezclas del 0 al 15% de  $H_2S$  en  $H_2$  que fueron introducidas a la celda de flujo del espectrofotómetro. Posteriormente se uso  $MoS_2$  y tiotungstato de amonio (reactivos analíticos) para evaluar el  $H_2S$  obtenido de la reducción de estas substancias.

2.4.2 *Análisis de resultados de la TPS de los catalizadores.*

Los termogramas de TPS presentan en general dos regiones principales de CH<sub>2</sub>S (ver Figura 2.4.1); la primera con una T<sub>máx</sub> (temperatura a la cual la rapidez es máxima) alrededor de 160°C. Esta región es atribuida a la sulfuración superficial de Mo<sup>VI</sup> y la cual puede ser representada esquemáticamente por la siguiente reacción:



y en la cual se comprueba la producción de agua, por condensación de ésta en la salida del reactor. Esta región se presenta desde temperatura ambiente hasta que se observa un pico de PH<sub>2</sub>S con una T<sub>máx</sub> de 195 a 225°C, el cual es atribuido a la producción de H<sub>2</sub>S debido a la reducción de los oxisulfuros



En esta región también es posible obtener la desorción de H<sub>2</sub>S fisisorbido (adsorbido preferentemente sobre la alúmina), el cual no fue consumido a esta temperatura y que no esta asociado a CH<sub>2</sub>.

A temperaturas mayores se presenta la segunda región, debida a la sulfuración de Mo<sup>IV</sup> y la cual se complementa en la plataforma de 400°C.

Adicionalmente, para los catalizadores CoMo/50 y CoMo/00 se realizó el TPS hasta 1000°C, en estas condiciones experimentales no se observó CH<sub>2</sub>S ni PH<sub>2</sub>S después de los 400°C, por lo cual el TPS se realizó sólo hasta 400 °C para todos los catalizadores, en la Figura 2.4.1 se presentan los termogramas obtenidos para la serie CoMo/R. En esta se puede observar que la primera región, a medida que se incrementa el contenido de titania en los catalizadores, se lleva a cabo a temperaturas más bajas y que la cantidad de Mo sulfurado es menor, debido a que el Ti promueve la reducción del Mo y se presenta a temperaturas menores la transformación de éste. Inclusive, para el catalizador CoMo/100 (titania) no se presentan las dos regiones.

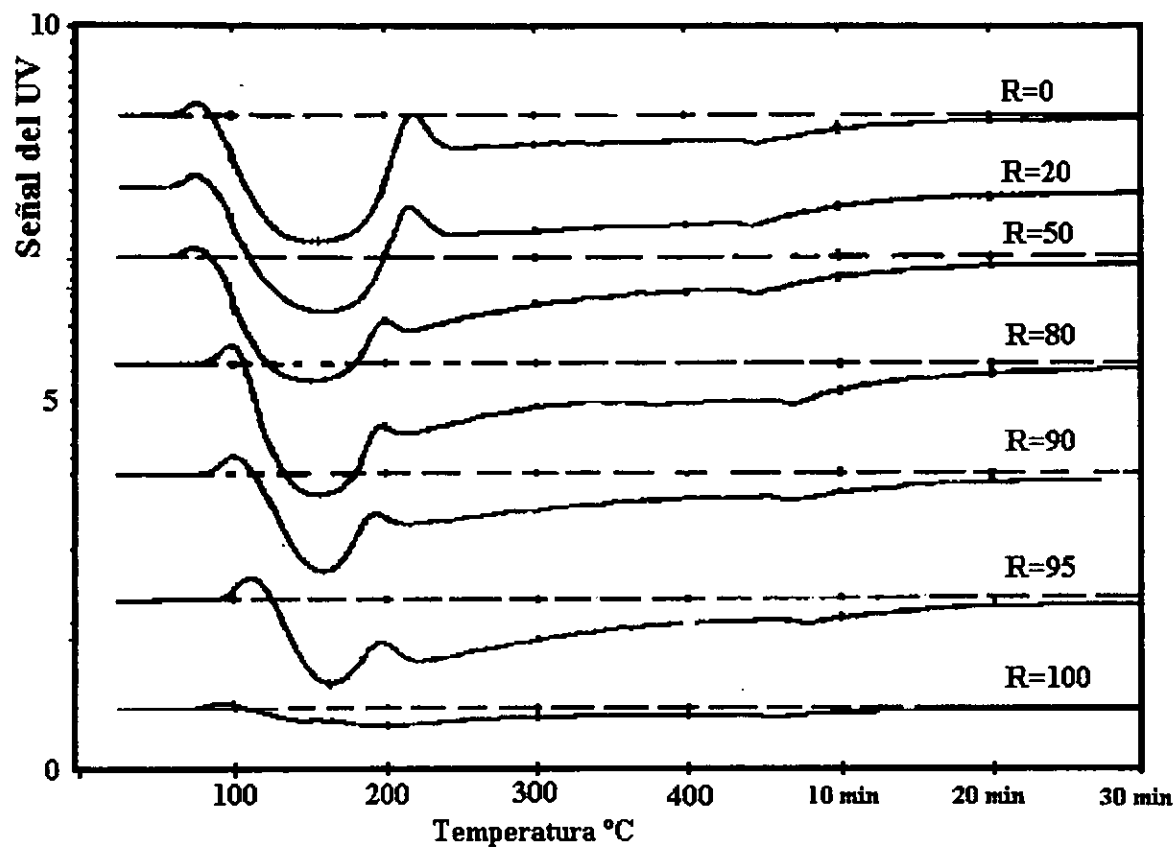


Figura 2.4.1 TPS de los catalizadores CoMo/R

Tabla 2.4.1. Resultados de TPS para CoMo/R.

Catalizador	T <sub>máx</sub> (°C)	Relación CH <sub>2</sub> S (II/I)	CH <sub>2</sub> S (μmol)	CH <sub>2</sub> S/Mo	CH <sub>2</sub> S/Sg	GST
CoMo/00	225	0.83	184	0.835	0.821	0.343
CoMo/20	220	1.20	221	0.893	0.856	0.367
CoMo/50	200	1.63	239	0.923	0.875	0.379
CoMo/80	195	2.12	235	0.867	0.816	0.357
CoMo/90	190	2.65	161	1.053	1.088	0.433
CoMo/95	195	3.48	157	1.009	1.046	0.415
CoMo/100	----	-----	40	1.228	1.379	0.505

El análisis cuantitativo del TPS para los catalizadores CoMo/R se muestra en la Tabla 2.4.1. En la primer columna se presenta la T<sub>máx</sub> del pico de PH<sub>2</sub>S que divide la región I de la II y que representa la reducción del Mo, la cual se ve favorecida por la presencia de Ti. Así como la relación de CH<sub>2</sub>S de la región II a la I corrobora el papel reductor del Ti. Posteriormente se presentan el CH<sub>2</sub>S total obtenido en las dos regiones, el cual es máximo para los catalizadores con contenidos intermedios de titania, dado que a pesar de tener catalizadores con la misma carga, de 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>, su contenido es diferente debido a las diferencias de área específica.

Los valores de CH<sub>2</sub>S normalizados por mol de Mo y por área específica (Sg) muestran que el catalizador se sulfura mejor a medida que se incrementa el contenido de Ti y esto se corrobora con el grado de sulfuración total (GST) que representa la cantidad de especies sulfuradas con respecto a la cantidad teórica.

Para los catalizadores Mo/R y NiMo/R se obtienen resultados similares, mostrando un efecto importante de la titania sobre la sulfuración de los catalizadores. En la Tabla 2.4.2 se presenta los resultados de GST para las tres series de catalizadores para su comparación y en la cuál se puede observar que los catalizadores promovidos presentan considerablemente un mayor GST que los catalizadores de Mo. Así como los de NiMo presentan el mayor grado de sulfuración, el cual puede ser atribuido al papel hidrogenante del Ni.

Tabla 2.4.2. Grado de sulfuración total (GST).

R	Mo/R	CoMo/R	NiMo/R
00	0.176	0.343	0.372
20	0.151	0.367	0.440
50	0.151	0.379	0.443
80	nd	0.357	0.352
90	nd	0.433	0.459
95	0.284	0.415	0.457
100	0.406	0.505	0.502

nd, no determinado

### 2.4.3 *Análisis de resultados para Mo(x) soportado en alúmina ó titania.*

Con la finalidad de buscar una mejor interpretación de los resultados se prepararon catalizadores con diferentes contenidos de Mo (1.4, 2.8 y 4.2 át./nm<sup>2</sup>) sobre alúmina o titania, ambas comerciales. En las Figura 2.4.2 y 2.4.3 se presentan los resultados de TPS para estos catalizadores y en estas se puede apreciar un incremento importante en el CH<sub>2</sub>S con un aumento en el contenido de Mo en el catalizador.

Por otro lado, son claras las diferencias en los perfiles de los termogramas de las Figuras 2.4.2 y 2.4.3. Observándose claramente, para los catalizadores sobre alúmina, la sulfuración de Mo<sup>VI</sup>, la reducción de éste y la sulfuración de Mo<sup>IV</sup> de acuerdo al esquema propuesto por Arnoldy y col. (ver Sección 2 de Antecedentes). Mientras que para los catalizadores sobre titania se presenta una sola región de sulfuración, atribuible principalmente a la sulfuración de Mo<sup>IV</sup> debido a que la titania facilita la reducción del Mo. De tal forma que se puede observar que la reducción del Mo se da a temperaturas menores, que cuando se tiene la presencia de la alúmina.

Los catalizadores de Mo sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o TiO<sub>2</sub> y los correspondientes promovidos con diferente contenido de Ni, una vez realizada la prueba de TPS para su activación, fueron caracterizados por TPR-S, sus resultados se presentan a continuación.



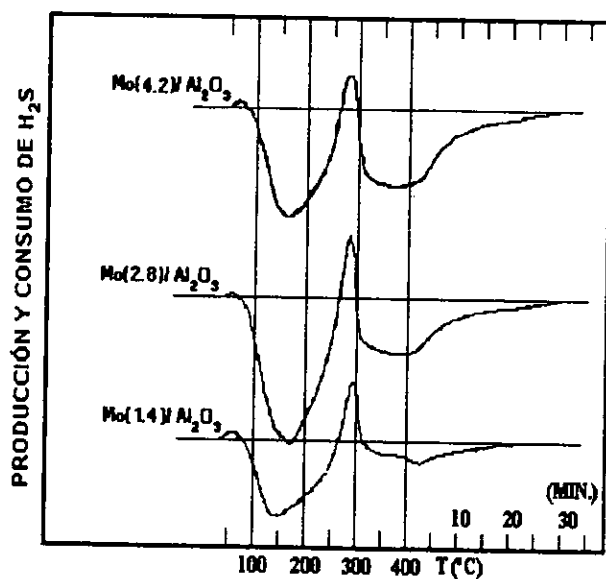


Figura 2.4.2 TPS de Mo(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

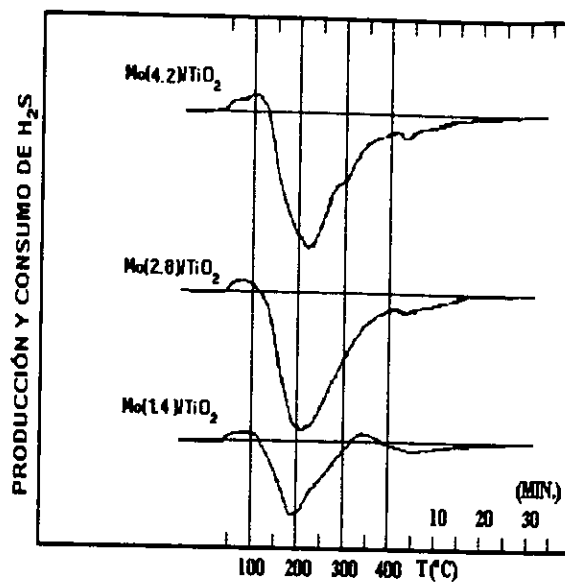


Figura 2.4.3. TPS de Mo(x)/TiO<sub>2</sub>

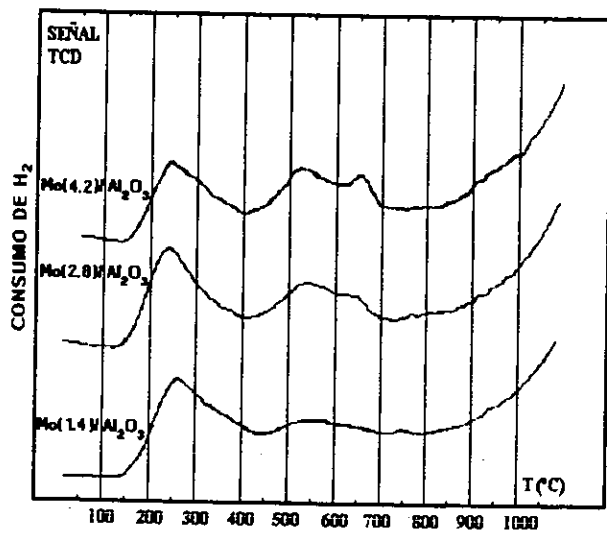


Figura 2.4.4 TPR-S de Mo(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

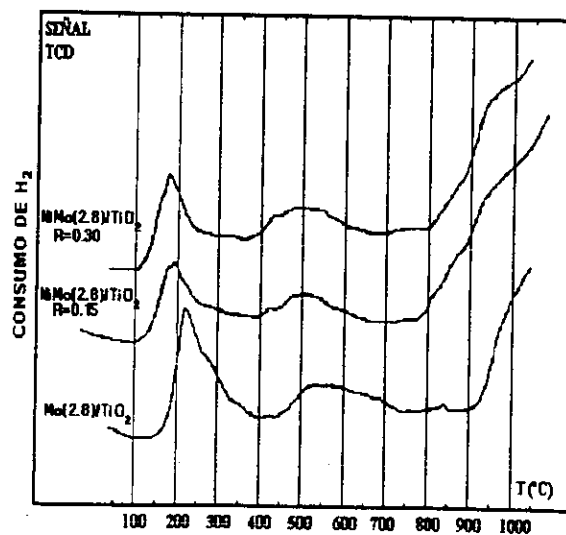


Fig. 2.4.5. TPR-S de Ni(R)Mo/TiO<sub>2</sub>

En la Figura 2.4.4 se presentan los resultados de TPR-S para la serie Mo(x)/alúmina, donde se obtuvo que tanto la señal del UV (PH<sub>2</sub>S) como la del TCD (CH<sub>2</sub>) son similares por lo que solo se presenta ésta última. En esta figura podemos apreciar la presencia de picos característicos ya definidos en la Sección 2 de Antecedentes; el primer pico atribuido a la generación de las vacantes de MoS<sub>2</sub> (CUS) y el segundo a la reducción de oxisulfuros y grupos -S-H, donde también se presenta la reducción de óxidos de Mo y que para estos catalizadores se presenta entre 600 y 700°C para alta carga de Mo. En esta figura es importante apreciar que el pico de la primera región no crece proporcionalmente a la carga de Mo, debido a que con una carga de 2.8 se obtiene la monocapa teórica y el número de CUS no se incrementa proporcionalmente con la carga, acorde a los resultados típicos de actividad catalítica.

Cuando se cambia la alúmina por titania se obtiene un desplazamiento en la Tmax del primer pico (de 240 a 220°C) atribuible al poder hidrogenante de la titania que favorece la generación de vacantes, este desplazamiento se observa en la Figura 2.4.5 donde se tiene el catalizador de Mo(2.8)/TiO<sub>2</sub> comparable con el Mo(2.8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la Figura 2.4.4. Si se incorpora Ni a los catalizadores de Mo(2.8)/TiO<sub>2</sub> (con 0.15 y 0.30 relación de promotor) se observa también un desplazamiento importante en la Tmax, a temperaturas menores de 200°C, atribuible al papel del promotor Ni.

En ambas figuras se observa que el primer pico es asimétrico, debido posiblemente a la presencia de diferentes especies reducibles en esta región, debido a una activación incompleta de los catalizadores (Cedeño y col., 1998a) la cual se completa en condiciones de reacción. De manera tal que si se realiza el TPR-S después de la prueba de actividad catalítica, donde se lleva a cabo un reacomodo de las especies sulfuradas de Mo, se obtiene un pico simétrico y agudo bien definido, el cual correlaciona satisfactoriamente con los resultados de HDS de tiofeno para catalizadores de Mo y NiMo soportados en alúmina o titania y de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ordoñez y col., 1997, Cedeño y col., 1998b y 1998c).

#### 2.4.4 *Análisis de resultados de TPR-S para CoMo/R.*

En las Figuras 2.4.6 y 2.4.7 se presentan los resultados de TPR de los catalizadores en su forma sulfurada (TPR-S). En la Figura 2.4.6 se presentan los resultados de la señal del UV y en la Figura 2.4.7 los de  $\text{CH}_2$  obtenidos del TCD. Si observamos los termogramas correspondientes de CoMo/00 y CoMo/20 en la Figura 2.4.6 y los comparamos con los TPR-S de la serie Mo(X)/alúmina de la Figura 2.4.2, podemos notar la presencia de los dos primeros picos característicos. Este primer pico en la Figura 2.4.6 presenta un desdoblamiento, que corresponde a dos especies diferentes que se están reduciendo (con  $\text{PH}_2\text{S}$ ), uno se reduce a una  $T_{\text{máx}}$  alrededor de  $200^\circ\text{C}$  y el otro cerca de los  $300^\circ\text{C}$  y lo cual puede ser debido a las diferencias en el grado de sulfuración observadas para estos catalizadores.

Para el catalizador CoMo/50 es considerable la presencia del primer pico de baja temperatura ( $200^\circ\text{C}$ ) y la presencia del primer pico de alta temperatura ( $300^\circ\text{C}$ ). En pruebas adicionales se encontró que una alúmina recubierta con titania, exactamente media monocapa, presenta un pico a muy baja temperatura entre  $100$  y  $200^\circ\text{C}$  (esta señal se obtiene en UV y TCD). Mientras que en los catalizadores de CoMo/R; este pico se presenta para  $R=50$  de tamaño considerable y como un pequeño hombro para CoMo/80 y CoMo/95. Estos resultados llevaron a proponer en primera instancia que eran debidos a la titania, sin embargo se obtuvieron resultados similares en un catalizador de CoMo sobre una alúmina comercial (Condea) que también presenta este pico alrededor de  $150^\circ\text{C}$ . Posiblemente se podría proponer dos tipos de vacantes, las debidas a  $\text{MoS}_2$  y de sulfuro de Co, debido a que algunos autores proponen vacantes debidas a la fase CoMoS.

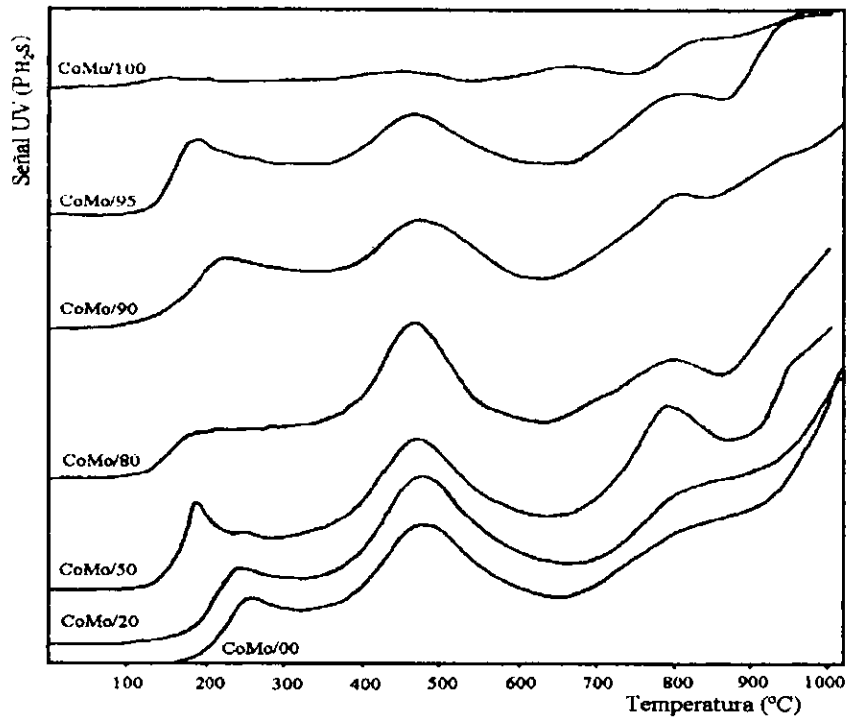


Figura 2.4.6 TPR-S de CoMo/R, señal del UV.

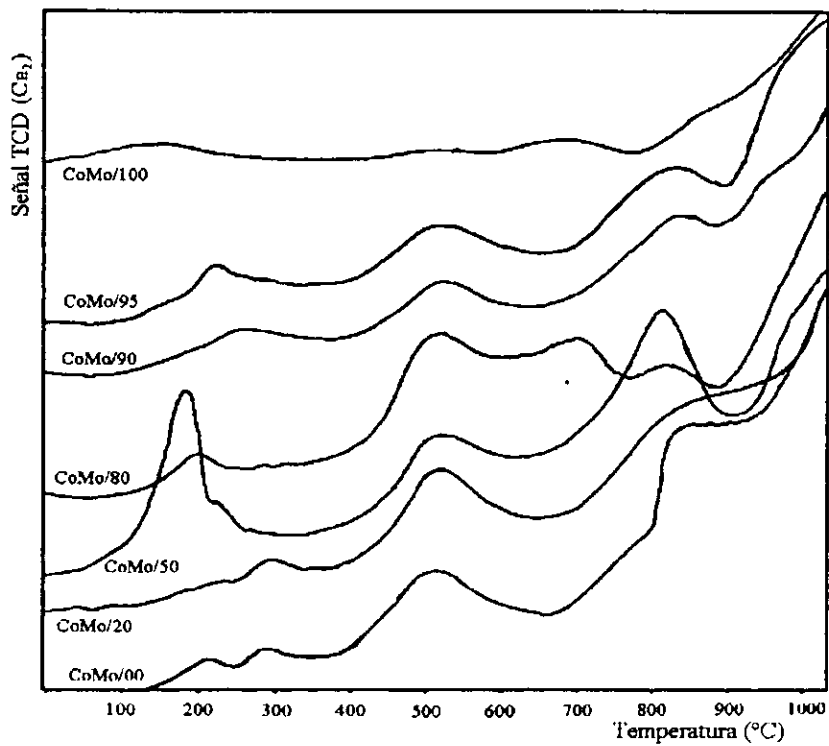


Figura 2.4.7 TPR-S de CoMo/R, señal del TCD.

Por otro lado tenemos la presencia del segundo pico con una  $T_{\text{máx}}$  alrededor de los  $500^{\circ}\text{C}$ . que presenta un comportamiento similar en todos los casos y que es asociado a los oxisulfuros y grupos  $-\text{S}-\text{H}$ . En este caso es importante recalcar el comportamiento de CoMo/80 (este catalizador presenta una tendencia diferente en los resultados de quimisorción de NO por IR, obteniéndose picos muy pequeños y desplazados), que presenta un segundo pico apreciable. Este pico está asociado a los grupos  $-\text{S}-\text{H}$  que son promovidos por la presencia de agua en el catalizador, la cual provee  $\text{H}^+$  para la formación de estos grupos. Como es sabido la presencia de estos grupos se ve fuertemente influenciada por el pretratamiento de las muestras (Arnoldy y col., 1985).

En los termogramas que se presentan en las Figuras 2.4.6 y 2.4.7 se obtiene también un tercer pico, con una  $T_{\text{máx}}$  alrededor de los  $800^{\circ}\text{C}$ , el cual no se obtiene en la Figura 2.4.3 para los catalizadores de Mo(x)/alúmina. Este pico corresponde a la reducción de sulfuro de cobalto ( $\text{CoS}_x$ ) y esta implica  $\text{CH}_2$  y  $\text{PH}_2\text{S}$ . Para el catalizador CoMo/50 se obtiene una cantidad considerable de  $\text{CoS}_x$ , hay que recordar que a pesar del alta Sg de este catalizador este es el que presenta la mayor actividad específica de la serie CoMo/R.

Finalmente tenemos la presencia de un pico más que sólo se presenta para CoMo/80 y es debido a  $\text{CH}_2$  sin  $\text{PH}_2\text{S}$ , con una  $T_{\text{máx}}$  de  $700^{\circ}\text{C}$  en la Figura 2.4.7. Este pico es debido a la reducción de  $\text{MoO}_3$  ó  $\text{MoO}_2$  dado que no se obtiene  $\text{H}_2\text{S}$ , pero en las condiciones de reacción es termodinámicamente factible sólo la presencia de  $\text{MoO}_2$  y no la de  $\text{MoO}_3$ .

Para las dos otras series de catalizadores, Mo/R y NiMo/R, se obtienen termogramas similares resaltan las diferencias discutidas anteriormente debidas a la presencia de la titania y al promotor Co o Ni. Sin embargo, como también ya ha sido discutido estos resultados corresponden a catalizadores parcialmente sulfurados y que

en las condiciones de reacción son resulfurados o el grado de sulfuración se modifica, por lo que es conveniente aplicar esta técnica a los catalizadores después de la prueba de actividad catalítica, para poder evaluar la cantidad de sitios activos o CUS en las condiciones de reacción.

Con esta idea la TPR-S fue aplicada a los catalizadores inmediatamente al finalizar la prueba de actividad catalítica y los resultados obtenidos se discuten junto con los de HDS de tiofeno posteriormente.

#### **Referencias bibliográficas**

- Ordóñez L., Cedeño L., Cuevas R. y Ramírez J. "Estudio del proceso de activación de catalizadores de NiMo", III Seminario de catálisis heterogénea, Guanajuato Gto., (1997).
- Cedeño L., Ordóñez L., Cuevas R. y Ramírez J., Actas del XVI Iberoamericano de Catálisis, Vol. III (1998) 2033-2038.
- Cedeño L., Becerril M., Cuevas R. y Ramírez J., "Estudio de la activación de catalizadores de W/alúmina para HDS, obtenidos a partir de ácido tungstico", XIX Encuentro Nacional de la AMIDIQ, (1998), Ixtapa, Gro.
- Cedeño L., Ordóñez L., Cuevas R. y Ramírez J. "Caracterización de catalizadores para HDT. II Catalizadores de Mo soportados en titania", XIX Encuentro Nal. AMIDIQ, 1998, Ixtapa, Gro.
- Arnoldy P., Van den Heijkant J., de Bok G. and Moulijn J., *J. of Catal.* 92 (1985) 35-55.

### **3. Caracterización de catalizadores sulfurados por adsorción de NO.**

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de espectroscopia de IR de la quimisorción de NO sobre los catalizadores sulfurados de Mo/R, CoMo/R y NiMo/R.

#### **3.1 Descripción de la técnica.**

Una pastilla del catalizador sulfurado (a 400°C por 4 hr.) de 10 mg./cm<sup>2</sup> fue desgasificada a alto vacío (menos de  $5 \times 10^{-5}$  mm de Hg) a 400°C durante dos horas y posteriormente, se agregó un pulso de NO a una presión 4 cm de Hg (presión manométrica) y fue llevada a un espectrómetro IR (Nicolet 510 con FT) para tomar el espectro correspondiente.

#### **3.2 Serie Mo/R.**

En la Figura 3.1 se presentan los resultados para los catalizadores de Mo sobre los soportes mixtos de titania-alúmina. Topsoe (1983) reporta para un catalizador de Mo/alúmina sulfurado, un doblete en una posición de 1780 cm<sup>-1</sup> y 1685 cm<sup>-1</sup> Mientras que si éste se encuentra en forma reducida o calcinada las frecuencias de las bandas se localiza en 1804 y 1693 cm<sup>-1</sup> De tal forma que un desplazamiento en las bandas a frecuencias mayores representa un catalizador menos sulfurado, que puede estar en su estado oxidado o reducido. Normalmente representaría un catalizador reducido pero no sulfurado, a no ser que se observe una disminución apreciable en la intensidad de las bandas. Dado que la intensidad de las bandas para el catalizador calcinado, con respecto al reducido y al sulfurado, son mucho menores.

Para los resultados de la serie de catalizadores Mo/R (Figura 3.1) se observa el doblete del Mo: para la banda de alta frecuencia con una posición en 1783-1799 cm<sup>-1</sup>, donde el desplazamiento de esta banda a números de onda mayores se obtiene conforme se incorpora la titania en el soporte.

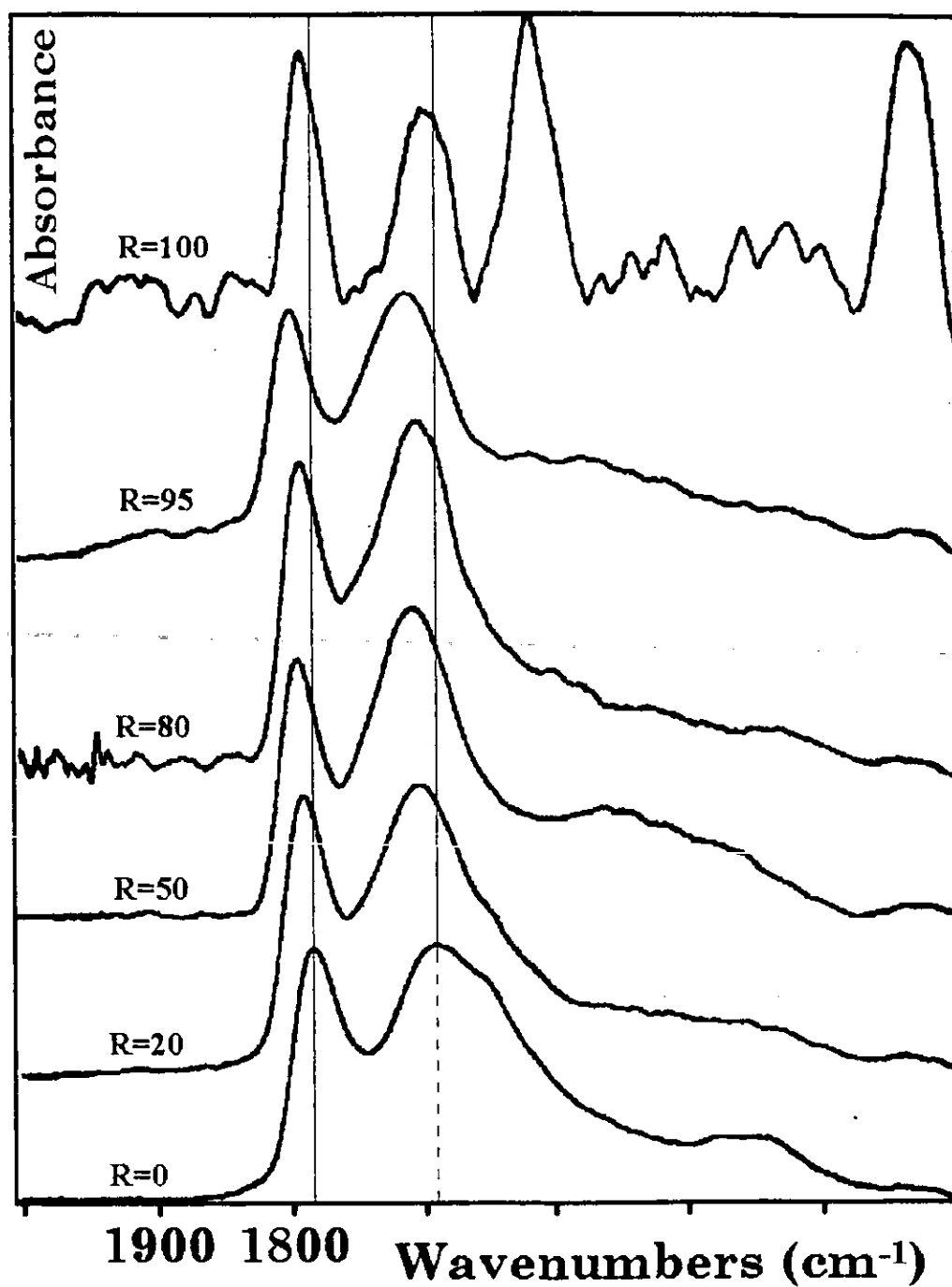


Figura 3.1 Espectros de IR de NO adsorbido sobre los catalizadores Mo/R. El catalizador Mo/100 se presenta en escala ampliada.



La banda de baja frecuencia para los catalizadores Mo/R, se presenta desde 1690  $\text{cm}^{-1}$  para Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hasta 1713  $\text{cm}^{-1}$  para el catalizador con un contenido de 95% de titania en el soporte mixto.

En la Figura 3.2 se presenta la posición del máximo de la banda para cada uno de los picos del doblete de Mo. En ambos casos se observa un desplazamiento hacia números de onda mayores, con el contenido de titania, y obteniéndose el mayor desplazamiento para el catalizador con 95% de titania. Estos desplazamientos son atribuibles a una menor sulfuración del Mo, dado que el incremento en el número de onda de la banda indica un decremento en la densidad electrónica del sitio de adsorción del metal, debido a una mayor cantidad de enlaces débiles N-O.

Por otro lado, en la Figura 3.3 se presenta el área total de cada espectro en función del contenido de titania en el soporte y, el área total normalizada por área específica de cada soporte ( $A/S_g$  por 100). La gráfica del área normalizada presenta una funcionalidad parecida a la de actividad catalítica para HDS de tiofeno (sección 4, de este capítulo), excepto para la titania que presenta en este caso un valor más bajo, pero cabe hacer notar que la señal obtenida en el IR-FT para éste catalizador es muy pequeña y puede no ser comparable. Por lo que en la Figura 3.1 se presenta el espectro de Mo/titania en escala ampliada, para poder compararlo con los demás catalizadores.

Para un mejor comprensión del efecto de la titania sobre estos catalizadores, se prepararon dos series de catalizadores con diferentes contenidos de Mo; soportados en titania Degussa P25 con 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , denominada Serie Mo(x)/titania, y sobre alúmina comercial Gilder de 180  $\text{m}^2/\text{g}$ , denominada Serie Mo(x)/alúmina.

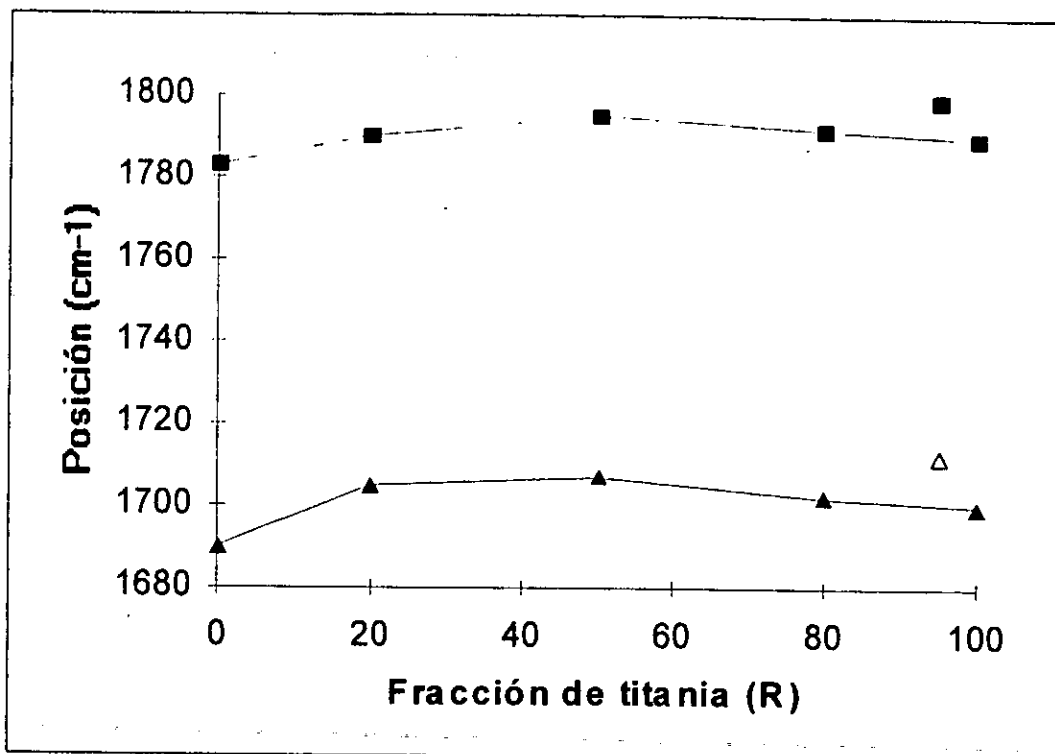


Figura 3.2 Posición de las bandas de Mo en los catalizadores Mo/R.

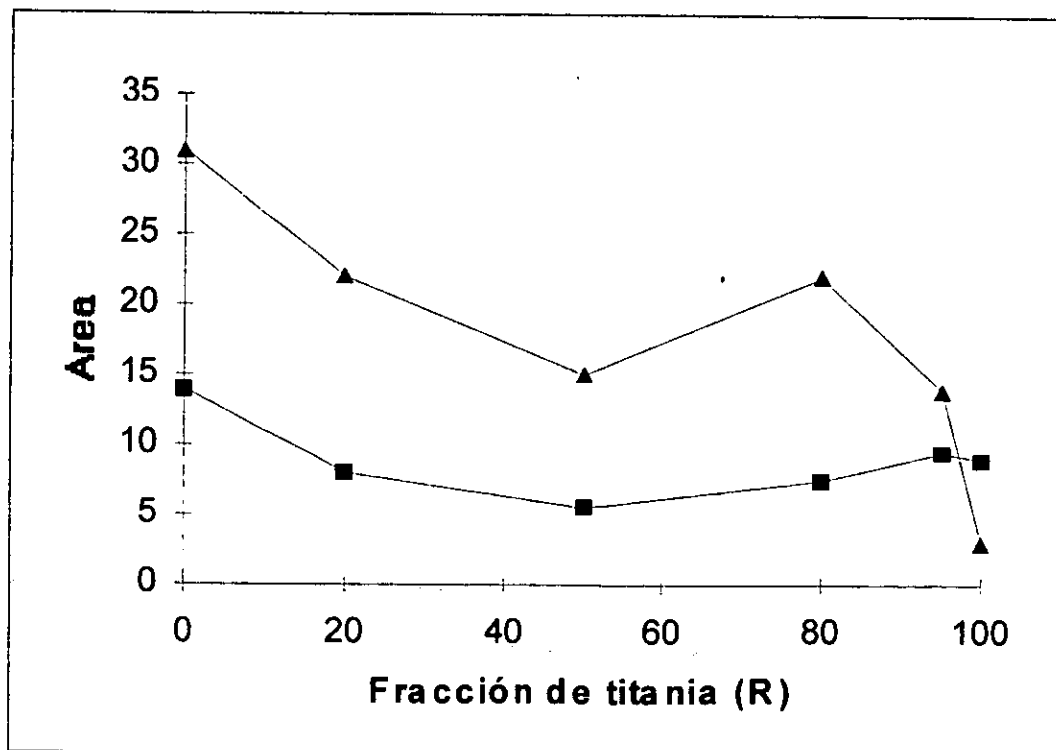


Figura 3.3 Area total (▲) y normalizada [■], por  $Sg \cdot 10^2$  en Mo/R.

### 3.3 Serie Mo(x)/titania.

La Figura 3.4 presenta los espectros correspondientes para la serie Mo(x)/titania, donde se vario la carga de Mo;  $x= 1.4, 2.8$  ó  $4.2$  átomos de Mo/nm<sup>2</sup>. En ésta figura se presenta la banda de alta frecuencia alrededor de  $1794\text{ cm}^{-1}$ , la cual esta mejor definida para 2.8 y 4.2 y la banda de baja, alrededor de  $1699\text{ cm}^{-1}$ , bien resuelta para 2.8. Se presenta una banda más, alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$ , que es debido a la adsorción de NO sobre la titania y el cual es observado cuando se realiza la adsorción de NO sobre el soporte, así como la señal obtenida en  $1325\text{ cm}^{-1}$ .

Para todos estos espectros, así como para los catalizadores soportados en titania (Mo/100) siempre se obtiene una señal muy pequeña, de tal forma que es inevitable la presencia de “ruido” en las señales obtenidas.

En estos se pueden observar las bandas similares a las de  $1795$  y  $1703\text{ cm}^{-1}$  obtenidas para los catalizadores Mo/R, a pesar de ser una titania comercial.

### 3.4 Serie Mo(x)/alúmina.

En la Figura 3.5 se presentan los espectros correspondientes a esta serie para  $x= 1.4, 2.8$  ó  $4.2$  átomos de Mo/nm<sup>2</sup>. Las áreas de cada pico y total se presentan en la Tabla 3.1. Estos resultados muestran un incremento del tamaño del pico y área total con un aumento en la carga de Mo, pero no proporcional a esta. El comportamiento, es más bien, similar a las curvas de actividad catalítica típicas a diferentes cargas de Mo, por lo cuál se puede inferir que son proporcionales a la cantidad de sitios activos presentes (Ramírez y col., 1992).

**Tabla 3.1. Áreas de los espectros de Mo(x)/alúmina.**

Catalizador	A total	A banda $1784\text{ cm}^{-1}$	A banda $1697-1689\text{ cm}^{-1}$
Mo(4.2)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.66	2.54	5.77
Mo(2.8)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.87	2.16	4.62
Mo(1.4)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.27	1.77	4.28

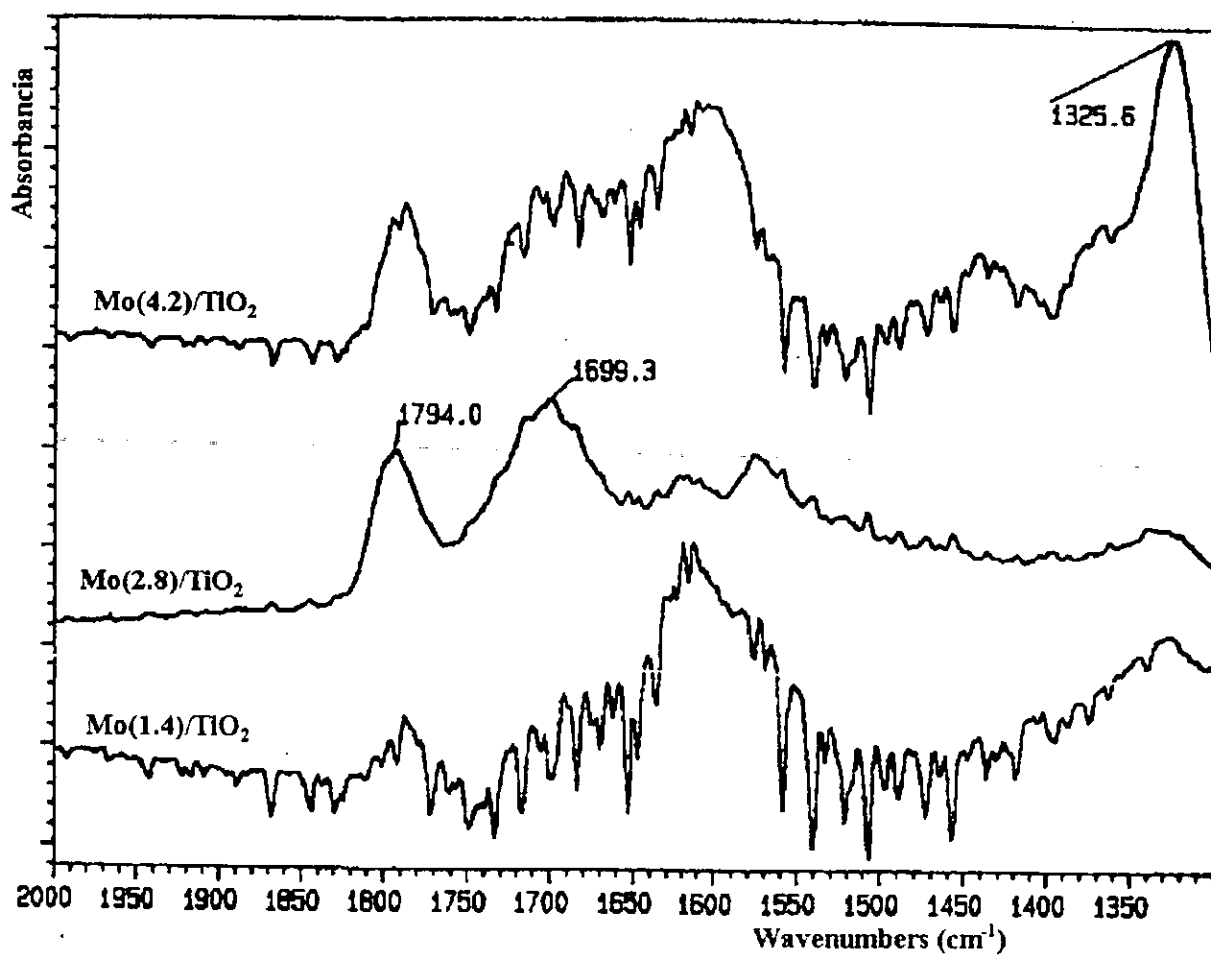


Figura 3.4 Espectros de IR de NO adsorbido sobre catalizadores Mo(x)/TiO<sub>2</sub>

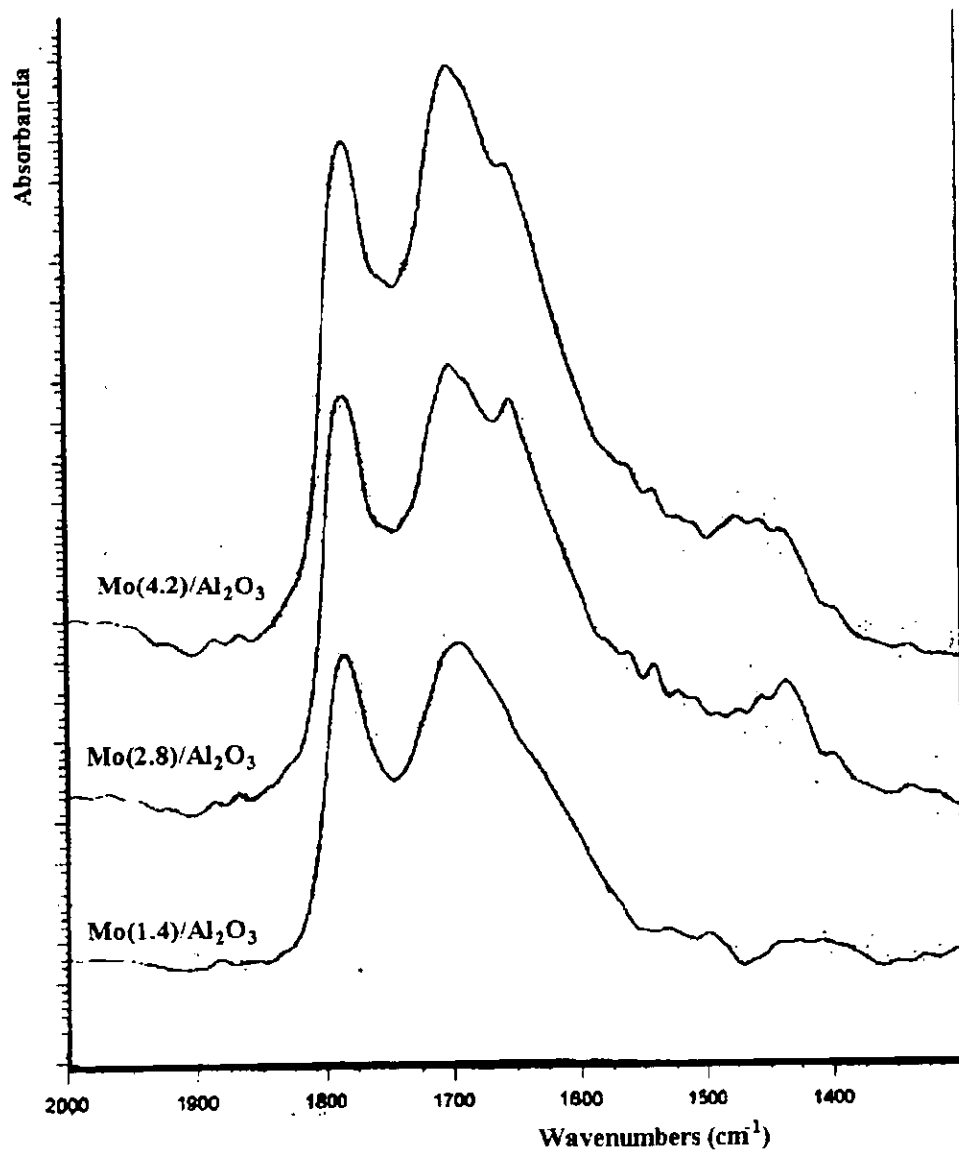


Figura 3.5 Espectros de IR de NO adsorbido sobre catalizadores Mo(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la Figura 3.5 se observan las bandas de Mo a  $1784\text{ cm}^{-1}$  y en  $1697\text{ cm}^{-1}$ . Esta última presenta un pequeño desplazamiento para la carga de 1.4 a  $1689\text{ cm}^{-1}$ , además presenta un hombro alrededor de  $1650\text{ cm}^{-1}$  que se hace más evidente para los catalizadores con 2.8 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>. Este hombro también es apreciable en la Figura 3.1 para Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y no para los catalizadores que contienen titania.

Los resultados anteriores nos muestran un desplazamiento en las bandas del Mo al cambiar la alúmina por la titania, teniendo un desplazamiento de aproximadamente  $10\text{ cm}^{-1}$ . y el cual parece estar asociado a que la titania promueve una mayor reducibilidad del Mo (de acuerdo a los resultados de TPR). Este Mo no necesariamente está menos sulfurado, habría que estudiar si el grado de sulfuración se modifica.

### **3.5 Serie NiMo/R.**

Los resultados anteriores para los catalizadores de Mo/R presentan un doblete asociado al NO adsorbido en una posición alrededor de  $1795\text{ cm}^{-1}$  y  $1705\text{ cm}^{-1}$ . Mientras que el espectro de infrarrojo para catalizadores de Ni ha sido reportado por Topsoe (1982 y 1983) que presenta una banda característica entre  $1836$  y  $1845\text{ cm}^{-1}$  asociada a éste en un entorno de azufre.

Los resultados para esta serie se muestran en la Figura 3.6, donde en general se observa una banda ancha, no bien definida, entre  $1801$  y  $1765\text{ cm}^{-1}$  y un hombro de ésta entre  $1827$  y  $1837\text{ cm}^{-1}$  atribuible a Ni en un entorno de azufre. Sólo el catalizador NiMo/95 presenta el doblete de Mo, obteniéndose la banda de alta frecuencia en  $1704\text{ cm}^{-1}$ .

El catalizador NiMo/90 presenta un hombro alrededor de  $1870\text{ cm}^{-1}$  atribuible a Ni oxidado o poco sulfurado. Sin embargo (aunque más pequeñas), presenta las bandas características en  $1837\text{ cm}^{-1}$  para Ni en un contorno de azufre y la de  $1801\text{ cm}^{-1}$  para Mo, de este catalizador se puede inferir una mala sulfuración.

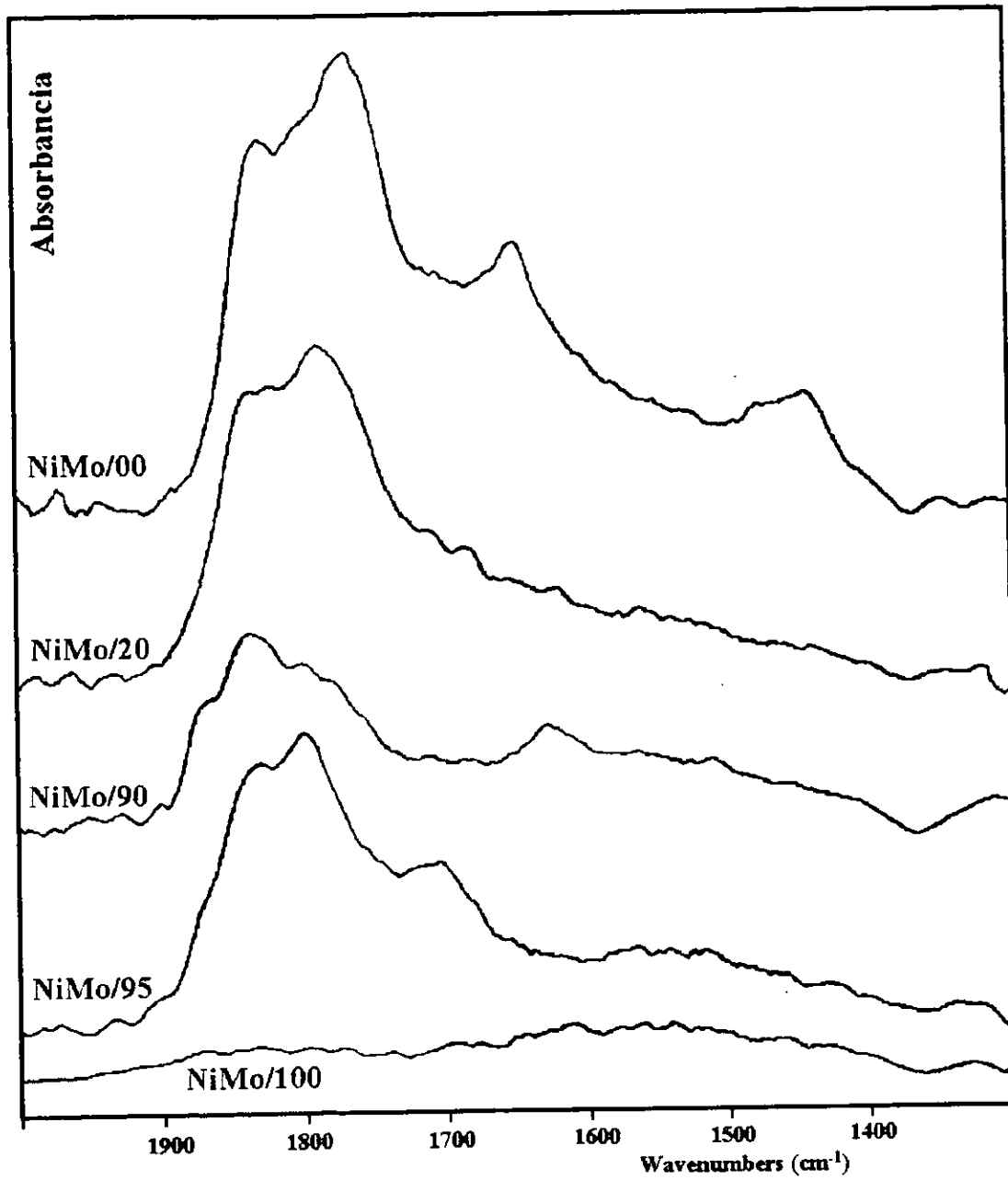


Figura 3.6 Espectros de IR de NO adsorbido sobre catalizadores NiMo/R

El catalizador NiMo/90 presenta también, una banda pequeña alrededor de  $1628\text{ cm}^{-1}$ , similar al que presenta el catalizador NiMo/alúmina en  $1648\text{ cm}^{-1}$ , esta banda se presenta también en los catalizadores de la serie Mo(x)/alúmina; Mo(2.8) y Mo(4.2) de la Figura 3.5.

También es importante mencionar la presencia de otra banda para el catalizador NiMo/alúmina, alrededor de  $1430\text{ cm}^{-1}$ , que se observa en los catalizadores de Mo/alúmina de las Figuras 3.1 y 3.5.

En general estos resultados nos dejan ver que la incorporación de la titania modifica la interacción de las diferentes especies con el soporte y que se tiene una distribución heterogénea de especies.

### **3.6 Serie CoMo/R.**

Los espectros obtenidos y que se presentan en la Figura 3.7, muestran tres bandas características: la primera en una posición de  $1852\text{-}1866\text{ cm}^{-1}$  asignado a Co, la segunda en  $1789\text{-}1797\text{ cm}^{-1}$  asociada a Mo y Co, y la tercera en  $1682\text{-}1705\text{ cm}^{-1}$  asociada a Mo. Dado que la segunda es atribuible a Mo y Co, sólo resulta interesante analizar la de alta frecuencia, asociada a Co y la de baja para Mo. El análisis cuantitativo de éstas se muestra en las Figuras 3.8 y 3.9, las cuales presentan una tendencia suave que presenta el mayor desplazamiento de la banda para los catalizadores con 50 y 80% de titania. Si este desplazamiento se interpreta como una menor sulfuración del catalizador, el catalizador mejor sulfurado corresponde al soportado en alúmina, y el menor grado de sulfuración para los catalizadores sobre soportes mixtos. Si los catalizadores sólo han sido reducidos sin modificar su grado de sulfuración, se observa que los soportados en los óxidos mixtos presentan el mayor grado de reducción, inclusive mayor a la titania sola.



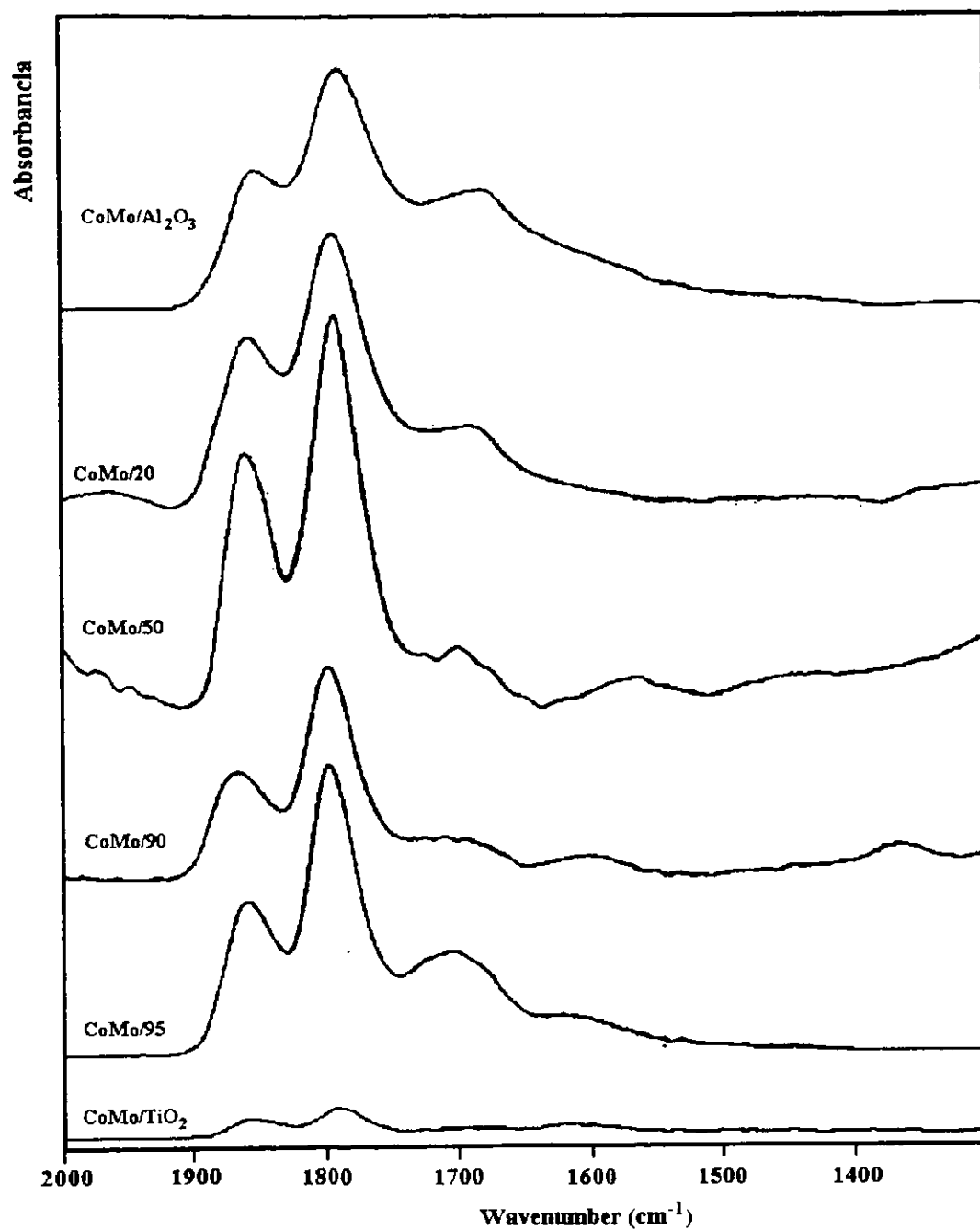


Figura 3.7 Espectros de IR de NO adsorbido sobre catalizadores CoMo/R

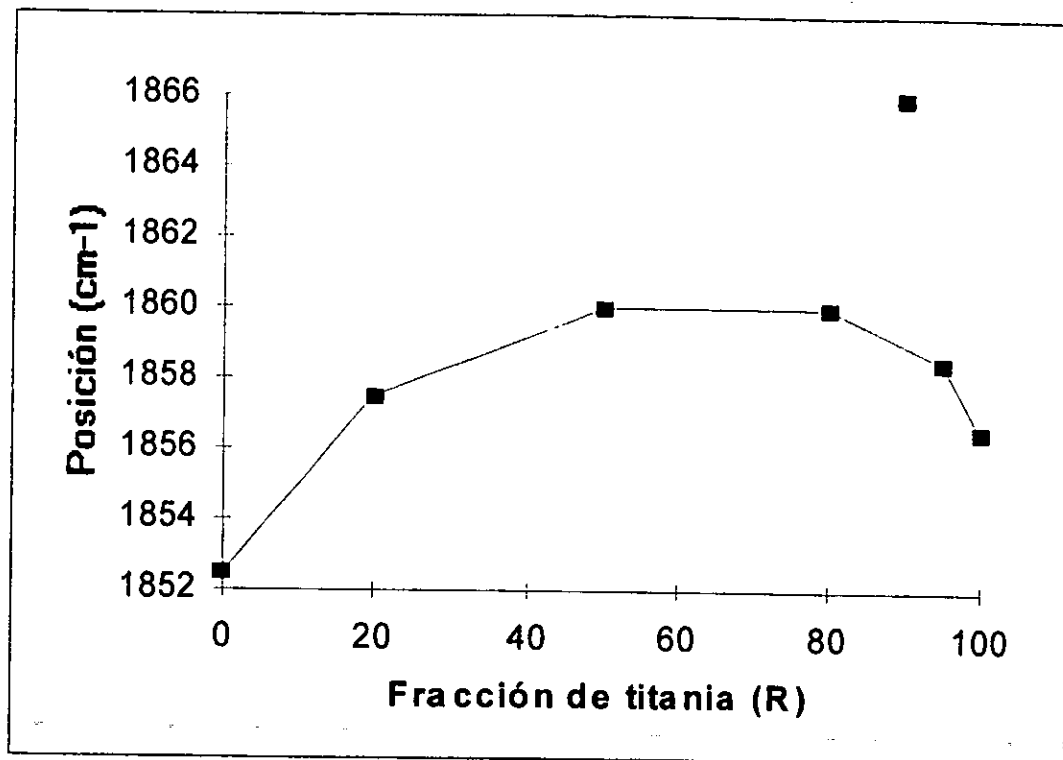


Figura 3.8 Posición de la banda debida a Co en CoMo/R

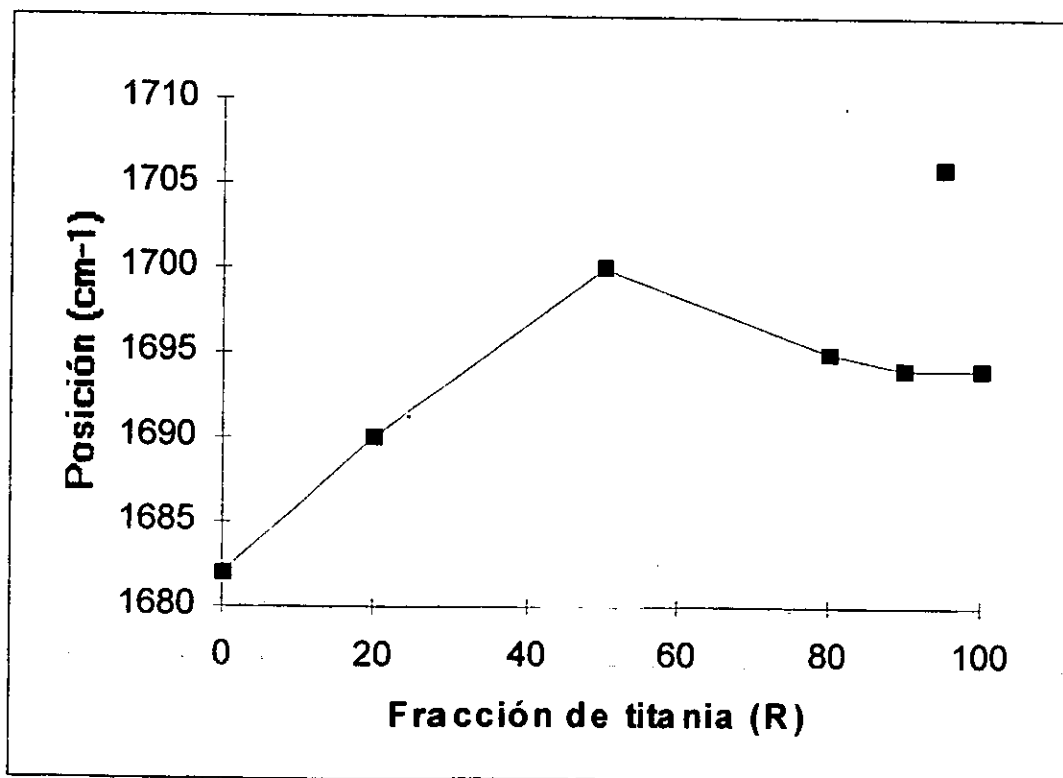


Figura 3.9 Posición de la banda debida a Mo en CoMo/R

En las Figuras 3.10 y 3.11 se presentan los resultados de área para cada banda, las cuales representan la cantidad de cada especie, normalizadas por unidad de superficie (entre área específica,  $S_g$ ) para su comparación. La Figura 3.10 presenta la banda debida a Co, la cual presenta un ligero aumento con el contenido de titania. Mientras que para la banda debida a Mo (Figura 3.11), se observa un decremento importante en la cantidad de especies a medida que se incrementa el contenido de titania, hasta alcanzar un mínimo para un contenido del 80% a partir del cual se obtiene un incremento importante. Nuevamente se observa, como en el caso de catalizadores sin promotor, que se presenta una funcionalidad parecida a la de actividad catalítica para HDS de tiofeno, excepto para la titania que presenta en este caso un valor más bajo, pero como ya se ha discutido la señal obtenida en el IR-FT es muy pequeña y puede no ser comparable.

#### **Referencias Bibliográficas**

- Portela L., Grange P. and Delmon B. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 37(4), 699-731 (1995).  
Ramirez J., Harle V., Ruiz-Ramirez L., Cedeño L., Vrinat M. y Breysse M., *Actas del XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 1 (1992) 151-154.  
Topsoe N. and Topsoe H., *J. Catal.*, 75, 354-374 (1982).  
Topsoe N. and Topsoe H., *J. Catal.*, 84, 386-401 (1983).

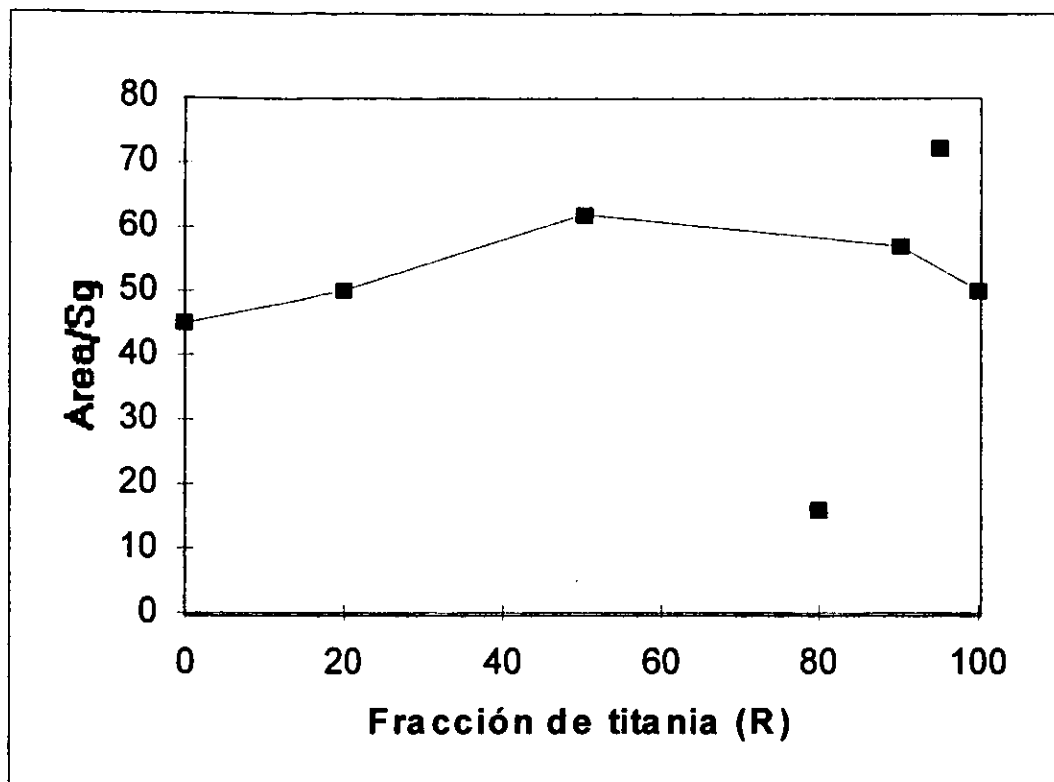


Figura 3.10 Area normalizada de la banda debida a Co en CoMo/R

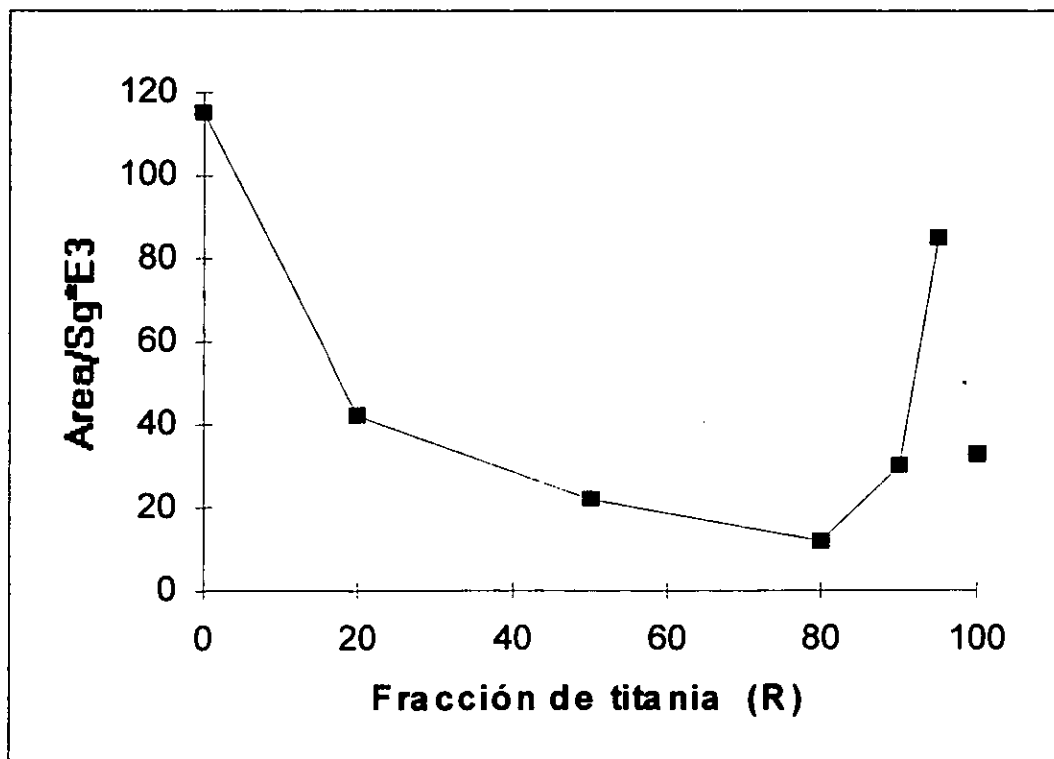


Figura 3.11 Area normalizada de la banda debida a Mo en CoMo/R

#### 4. Resultados de actividad catalítica en HDS de tiofeno

Las series de catalizadores Mo/R, CoMo/R y NiMo/R fueron probadas en un micro reactor continuo para la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, a diferentes temperaturas constantes, 250-350°C. Un flujo constante de 20 mL de H<sub>2</sub> por minuto fue burbujado en dos saturadores con tiofeno a 2°C y la mezcla resultante fue alimentada a un reactor de vidrio con plato poroso el cual contenía al catalizador. El reactor estaba contenido en un horno con un control de temperatura y los productos de la reacción fueron analizados en un cromatógrafo HP-5890, conectado en línea, con una columna capilar Ultra I de 30 metros de longitud que permite la separación de todos los productos de reacción (tiofeno, butano, 1-buteno y *cis* y *trans* 2-buteno), en la figura 4.1 se muestra un diagrama del equipo de reacción.

Los experimentos fueron realizados a bajas conversiones (menores del 10%), para garantizar la operación de un reactor diferencial y obtener directamente los valores de actividad catalítica, como la rapidez o velocidad de reacción específica, cuando el sistema alcanza las condiciones de estado estacionario. De acuerdo con la siguiente ecuación: actividad específica =  $F_0 X / W$ , donde  $F_0$  es el flujo molar de tiofeno,  $X$  es la conversión fraccional de tiofeno y  $W$  es la masa de catalizador (0.25 g).

Los resultados de actividad específica se presentan en la Tabla 4.1. Para la serie Mo/R no se obtuvieron grandes diferencias en actividad, excepto para una R=95 que presenta la mayor actividad y para el catalizador Mo/100 (Mo/TiO<sub>2</sub>) con la menor actividad, la cual puede ser fácilmente atribuida al bajo contenido de Mo con respecto a los demás catalizadores.

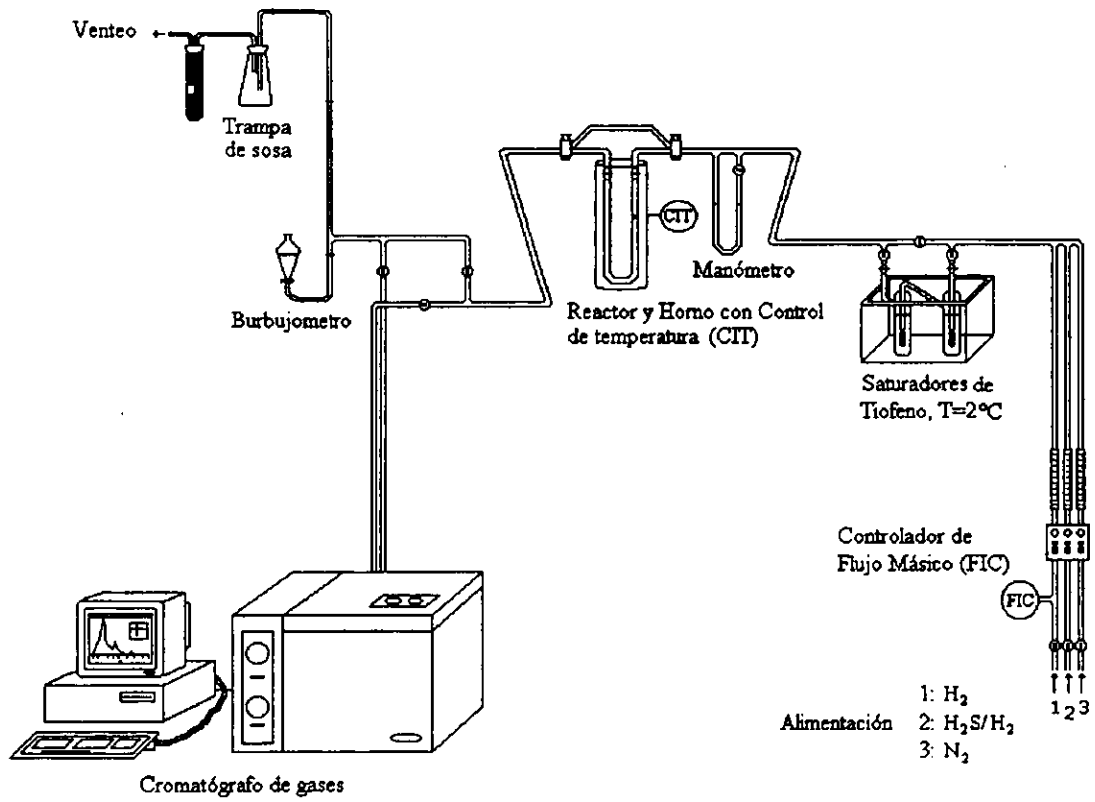


Figura 4.1 Diagrama del equipo de reacción, para HDS de tiofeno.

**Tabla 4.1. Resultados de actividad en HDS de tiofeno a 250°C.**

<b>Catalizador</b>	<b>Actividad especifica (mol s<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> * 10<sup>8</sup>)</b>	<b>Efecto promotor*</b>
Mo/00	5.87	---
Mo/20	6.94	---
Mo/50	6.30	---
Mo/80	5.60	---
Mo/90	5.00	---
Mo/95	7.81	---
Mo/100	2.50	---
CoMo/00	100	17.0
CoMo/20	68	9.8
CoMo/50	25	4.0
CoMo/80	26	4.7
CoMo/90	29	5.8
CoMo/95	40	5.2
CoMo/100	21	8.4
NiMo/00	107	18.0
NiMo/20	83	12.0
NiMo/50	50	8.0
NiMo/90	45	9.0
NiMo/95	57	7.4
NiMo/100	30	12.3

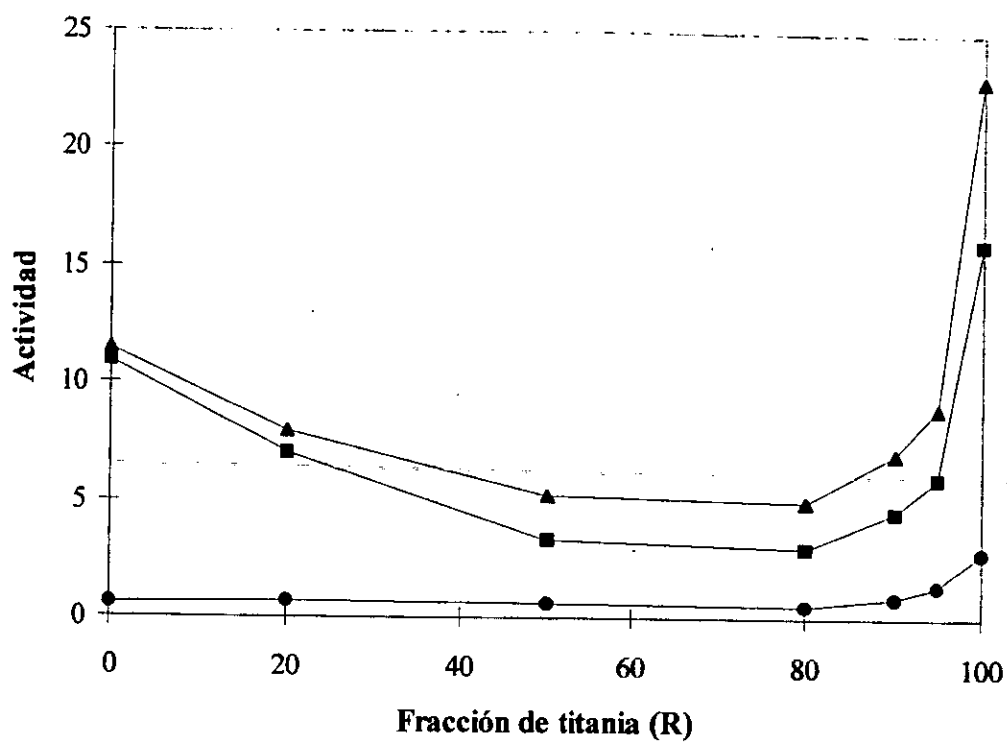
\* Efecto promotor= actividad del catalizador promovido/  
actividad del catalizador de Mo, para el mismo soporte.

Para los catalizadores promovidos, CoMo/R y NiMo/R, el incremento en el contenido de Ti provoca un decremento en la actividad para ambas series de catalizadores. Sin embargo, tomando en cuenta las diferencias en área específica de los soportes, la comparación debe ser significativa si expresamos la actividad por átomo de Mo, debido a que todos los catalizadores fueron preparados con una carga de 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>. Estos resultados de actividad intrínseca en función del contenido de Ti en los catalizadores se presentan en la Figura 4.2, para una temperatura de 280°C. Para los catalizadores sin promotor (Mo/R) se puede observar en la Figura 4.2, que al incorporar titanía al soporte, hasta un 80%, la actividad es prácticamente similar a la de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aunque disminuye ligeramente, y para contenidos mayores de TiO<sub>2</sub> la actividad se incrementa obteniéndose un máximo para Mo/TiO<sub>2</sub>. La actividad para el catalizador Mo/TiO<sub>2</sub> es aproximadamente 3 veces mayor a la de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual está de acuerdo con resultados previos obtenidos por Ramírez y col. (1989).

Al incorporar titanía en el soporte de los catalizadores promovidos la actividad catalítica decrece con respecto a la de los catalizadores soportados sólo en alúmina, alcanzando un mínimo para los catalizadores con 80% de titanía y para contenidos mayores de titanía la actividad se incrementa, obteniéndose que los catalizadores soportados en titanía son los más activos. Para los catalizadores promovidos, la variación de actividad con el contenido de Ti es muy similar para ambas series, pero como es sabido los catalizadores NiMo son más activos que los correspondientes CoMo.

Por otro lado, se obtiene que el efecto promotor de estos catalizadores (Tabla 4.1) decrece drásticamente con el incremento en el contenido de Ti en el soporte, y después se incrementa. Aunque para los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub>, el efecto sinérgico es menor aún al de los catalizadores sobre alúmina.





**Figura 4.2** Actividad de tiofeno (moléc. de tiofeno\*át. de Mo<sup>-1</sup>\*s<sup>-1</sup> \*10<sup>4</sup>) en función de la composición del soporte (R), a 280°C. (▲) NiMo/R, (■) CoMo/R y (●) Mo/R.

Estas últimas observaciones serán después discutidas, cuando se estudie el papel de la titania en estos catalizadores. Antes de eso, con las caracterizaciones realizadas hasta el momento se puede interpretar parcialmente los resultados de actividad catalítica obtenidos.

#### **4.1 Relación entre la reactividad catalítica y las propiedades superficiales.**

En primera instancia los resultados de actividad catalítica de los catalizadores promovidos están relacionados con los resultados de DRS y deben de ser congruentes a las demás caracterizaciones realizadas.

Los espectros de DRS de los catalizadores CoMo/R oxidados indican que un alto contenido de Co(oh), debido a  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , esta presente en los catalizadores con contenidos intermedios de titania ( $R= 0.2, 0.5$  y  $0.8$ ). Acorde con los resultados de actividad, esto puede ser debido a un bajo efecto promotor del Co, asociado a la pérdida de éste en la matriz de una alúmina altamente reactiva. Para los catalizadores de NiMo/R un comportamiento similar se obtiene, observándose la pérdida de Ni en la red de la alúmina para los soportes mixtos.

Por otro lado, los resultados de **desorción de NO** para la serie Mo/R: muestran dos bandas en  $1783\text{-}1799\text{ cm}^{-1}$  y  $1690\text{-}1713\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas corresponden al doblete característico de nitrosilo adsorbido en Mo sulfurado o reducido. Los catalizadores con mayor contenido de alúmina ( $R=0$  y  $20$ ) presentan un hombro en  $1650\text{ cm}^{-1}$ , el cual sugiere la presencia de diferentes especies de Mo sulfurado. Esta afirmación se confirma por los experimentos realizados con diferente carga de Mo sobre alúmina, donde se observa la presencia de ambas bandas características y el crecimiento de un hombro, a medida que se incrementa el contenido de Mo, en  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Así como la banda de  $1690\text{ cm}^{-1}$  que presenta un pequeño desdoblamiento que crece, a medida que se incrementa la carga de Mo y a la presencia de un pequeño hombro en  $1750\text{ cm}^{-1}$ .

En apariencia sobre la alúmina hay una variedad de especies de Mo sulfurado, no bien definidas. A medida que se incrementa el contenido de Ti en los Catalizadores Mo/R las bandas de NO adsorbido se definen mejor indicando la presencia de especies de Mo más homogéneas, asociadas a sitios de adsorción con similar grado de interacción con la molécula adsorbida, y se observa un desplazamiento a números de onda mayores a  $1790\text{ cm}^{-1}$ , indicando que las especies son menos sulfuradas y/o reducidas en comparación a los catalizadores soportados sobre los óxidos puros. Este desplazamiento presenta una tendencia similar a los resultados de HDS de tiofeno, mostrando que las especies mejor sulfuradas son las que presentan la mayor actividad catalítica. Mientras que la cantidad de NO adsorbido sobre las especies de Mo sulfurado también presentan una tendencia similar a la actividad catalítica, la cual presenta un mínimo para los soportes mixtos y es máxima para los catalizadores soportados sobre los óxidos puros. Por otro lado, dado que el NO se adsorbe sobre las vacancias aniónicas de los catalizadores sulfurados, la cantidad de estas debe estar relacionada con la actividad catalítica (Topsoe, 1983). Con esta idea se obtuvo la representación de la cantidad de NO adsorbido en función la actividad para HDS de tiofeno, obteniéndose una baja correlación entre estas. Lo cual es atribuido a que no se puede discernir la cantidad de especies sulfuradas de las solamente reducidas o de las parcialmente oxidadas, dado que la presencia de éstas últimas se corrobora en el desplazamiento de las bandas de adsorción de NO a números de onda mayores, debido a que las muestras presentan heterogeneidad de las especies.

*Serie CoMo/R.* Los espectros de NO adsorbido muestran (con excepción CoMo/100) la presencia de tres bandas alrededor de  $1860$ ,  $1794$  y  $1690\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son típicas de NO adsorbido sobre catalizadores de CoMo/alúmina reducido y sulfurado. La banda de alta frecuencia es debida a la adsorción de NO sobre Co, la de baja frecuencia a NO adsorbido sobre Mo y la de  $1794\text{ cm}^{-1}$  a la adsorción de NO sobre Co y Mo.

En forma similar a los resultados de Mo/R, la bandas son mejor definidas a medida que se incrementa el contenido de Ti en los catalizadores. A contenidos intermedios de Ti las bandas se desplazan a una mayor número de onda, mostrando que estos catalizadores se encuentran menos reducidos y/o sulfurados. Mientras que la cantidad de especies en estas bandas muestran una tendencia diferente con el contenido de Ti en el catalizador. La banda debida al Mo muestra una tendencia similar a la de los catalizadores Mo/R y por lo tanto a la actividad catalítica, pero la banda debida a Co que debería de ser la que correlaciona con la actividad presenta un máximo para contenidos intermedios de titania.

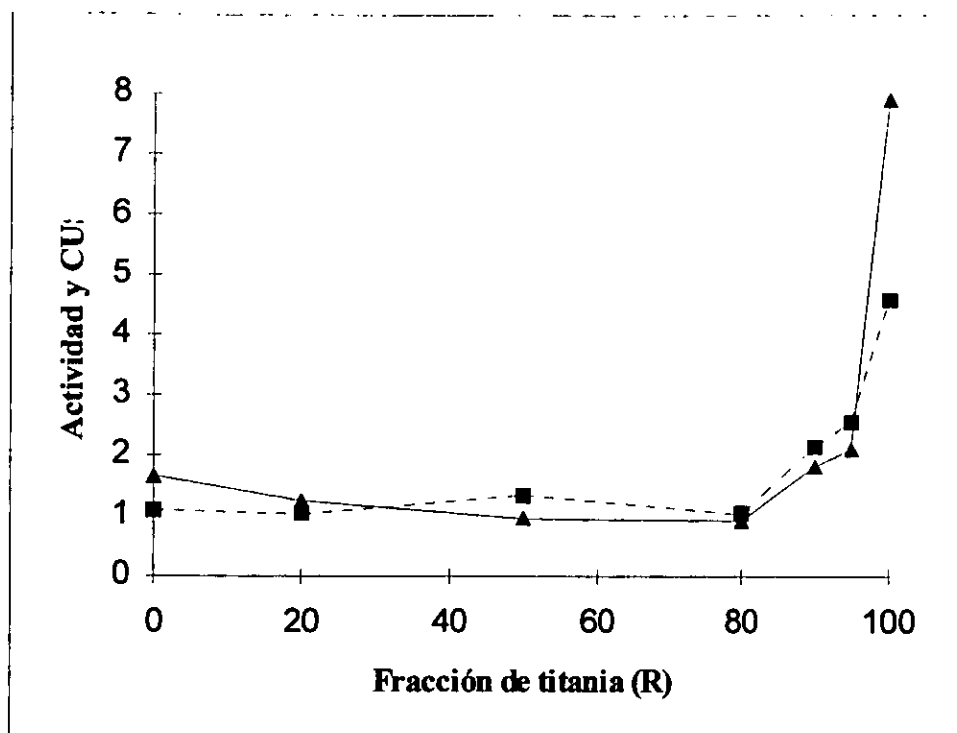
*Serie NiMo/R.* Los espectros de IR muestran una banda de alta frecuencia alrededor de 1827-1838  $\text{cm}^{-1}$  debida a la adsorción de NO sobre Ni reducido y sulfurado y dos bandas más, no bien definidas en 1765-1801  $\text{cm}^{-1}$  y 1627-1703  $\text{cm}^{-1}$  debidas a la adsorción de NO sobre Mo. En algunos catalizadores sobre soportes mixtos se presenta un hombro alrededor de 1870  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la adsorción de NO sobre Ni oxidado o reducido. En todos los casos se presenta traslapamiento de las bandas, que son anchas y mal definidas, lo cual no permite cuantificar éstas.

Los resultados de TPR para las tres series de catalizadores; Mo, CoMo y NiMo, muestran que el grado de reducibilidad del Mo se incrementa gradualmente con el contenido de Ti en el soporte y se obtiene un alto grado de reducción para los catalizadores soportados sólo sobre titania (R=100) por lo tanto no es posible relacionar directamente la reducibilidad de los catalizadores con la creación de vacancias aniónicas o sitios de coordinación insaturados (CUS), los cuales son considerados los sitios activos para HDS.

De los resultados de TPS obtenidos para las tres series de catalizadores, se observa que a medida que se incrementa el contenido de titania en el catalizador el grado de sulfuración se incrementa. De tal forma que la presencia de titania favorece la sulfuración y reducción de los catalizadores (resultados de TPR). Pero este incremento gradual, del grado de sulfuración y de reducción, con el contenido de titania en los catalizadores no presenta la misma tendencia que la actividad catalítica. Además, debido a que en la adsorción de NO no es posible discernir las especies sulfuradas de las parcialmente oxidadas o reducidas, es necesario evaluar específicamente la cantidad de vacantes aniónicas que son responsables de la actividad catalítica (Burch y Collins, 1985 y Scheffer y col., 1990).

En el TPR-S las especies hidrogenadas en la región de baja temperatura, son atribuidas a la reducción de S no estequiométrico que al reducirse generan los sitios de coordinación insaturados (CUS). La cantidad de estas especies, obtenidas entre 300 y 550 K en los termogramas de reducción de los catalizadores sulfurados (TPR-S), muestran que a medida que se incrementa el contenido de titania en el catalizador disminuyen gradualmente hasta obtener un mínimo para el catalizador con 80% de titania ( $R=80$ ) y para contenidos de titania mayores, la cantidad de especies reducibles se incrementa considerablemente, inclusive a un valor mayor a los catalizadores soportados sólo sobre alúmina. Obteniéndose un comportamiento similar a los resultados de actividad catalítica, como se puede observar en la Figura 4.3 para los catalizadores NiMo/R. Para los catalizadores Mo/R y CoMo/R se obtienen tendencias similares, mostrándose que las especies reducibles de la región de baja temperatura obtenidas en TPR-S son las responsables de la actividad catalítica.

Finalmente, falta explicar porqué el efecto promotor del Co ó Ni cambia con el contenido de titania en los catalizadores, esto se analiza en la siguiente sección.



**Figura 4.3** (▲) Actividad intrínseca (moléc. tiofeno/át. de Mo/s.  $\cdot 10^5$ ) a 150°C y (■) la relación PH<sub>2</sub>S/Mo de la región de baja temperatura (<300°C) del TPR-S (CÚS), para los catalizadores NiMo/R, en función del contenido de titanio en los catalizadores.

#### Referencias Bibliográficas

- Borque M., López-Agudo A., Olguín E., Vrinat M., Cedeño L. and Ramírez J., Appl. Catal. A: Gral. 180 (1999) 53-61.
- Burch R. and Collins A., Appl. Cat., 18 (1985) 373-387.
- Burch R. and Collins A., Appl. Cat., 18 (1985) 389-400.
- Olguín E., Vrinat M., Cedeño L., Ramírez J., Borque M. and Lopez-Agudo A., Appl. Catal. 165 (1997) 1-13.
- Ramírez J., Harle V., Ruiz-Ramírez L., Cedeño L., Vrinat M. y Breyse M., Appl. Catal. 93 (1993) 163-180.
- Scheffer B., Mangnus P. and Moulijn J., J. of Catal. 121 (1990) 18-30.
- Scheffer B., Dekker N., Mangnus P. and Moulijn J., J. of Catal. 121 (1990) 31-46.
- Topsoe N. and Topsoe H., J. of Catal., 84 (1983) 386-401.

## 5. EL papel de la titania sobre catalizadores de molibdeno

Dada la complejidad del sistema en estudio, debido a las diferentes variables como son; 1) el contenido de titania en los diferentes soportes catalíticos y por lo tanto, sobre los catalizadores de Mo, NiMo y de CoMo y 2) el efecto del promotor (Ni o Co) sobre los catalizadores de Mo, en esta sección se estudió independientemente el papel que juega la titania en estos catalizadores para HDT. Se propone que la titania es un promotor de la actividad catalítica y no sólo, como algunos investigadores lo sugieren, un aditivo que facilita la dispersión de la fase activa o que promueve un mayor grado de sulfuración de las especies activas responsables de la actividad catalítica.

### 5.1 Metodología experimental

Se prepararon mezclas mecánicas con fracciones en peso (MM) de 0, 20, 50, 80, 90 y 100 % de un catalizador de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) y alúmina recubierta con TiO<sub>2</sub> (s), donde MM representa la relación  $c \cdot 100 / (c + s)$ . El catalizador de Mo/alúmina se preparó con un contenido de 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> por impregnación de volumen de poros de una solución acuosa de heptamolibdato de amonio. La alúmina recubierta con un 11% en peso de titania fue preparada, por impregnación de volumen de poros de isopropóxido de titanio, disuelto en alcohol n-propílico y su posterior humidificación, con aire húmedo (90% H.R.) en un lecho fluidizado continuo por 24 horas y finalmente, secado a 100°C por 18 h y calcinado a 500°C por 48 h.

Las mezclas mecánicas del catalizador fueron probadas en un micro reactor continuo para la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, a 260, 280, 300 y 320°C. Los productos de la reacción fueron analizados en un cromatógrafo HP-5890 con una columna capilar Ultra I de 30 metros de longitud que permite la separación de todos los productos de reacción (tiofeno, butano, 1-buteno y *cis* y *trans* 2-buteno) y por lo tanto, también se puede evaluar el poder hidrogenante de los catalizadores.

Para ampliar este estudio se realizó la reducción a temperatura programada de los catalizadores sulfurados (TPR-S), obtenidos después de la prueba de actividad catalítica. En un equipo convencional para TPR (Sección 2.1), consistente de; un horno con un controlador de temperatura programada, un detector de termo conductividad (TCD), un espectrofotómetro Perkin Elmer 552 UV-visible y un reactor de cuarzo con una muestra de 250 mg. del catalizador obtenido después de la prueba de actividad catalítica. Se realizó la reducción con un flujo continuo de 25 mL/min. de H<sub>2</sub>/Ar (70/30) con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. hasta 1000°C. El efluente del reactor es introducido a una celda de flujo del UV ( $\lambda=200$  nm.) para registrar la producción de H<sub>2</sub>S, en estas condiciones la absorbancia obtenida es directamente proporcional a la concentración de H<sub>2</sub>S. Simultáneamente en el TCD se registra el consumo de hidrógeno debido a las reacciones de reducción del catalizador y es cuantificado, con la termo reducción cuantitativa de pentóxido de vanadio.

Las micrografías de HREM de los catalizadores sulfurados fueron obtenidas en un microscopio Jeol 2010 con una resolución de 0.14 nm. En un espectrofotómetro Cary 5E UV-vis-NIR, usando BaSO<sub>4</sub> como referencia, fue obtenida la espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible (DRS) de los catalizadores.

## **5.2 Resultados y discusión**

Los resultados de actividad catalítica se muestran en la Figura 5.1, como la conversión de tiofeno (moles de tiofeno convertidas/mol de tiofeno alimentada) para los diferentes catalizadores y a las diferentes temperaturas de reacción, en ésta se puede observar que para una MM =80 se presenta un máximo. Estos resultados de actividad catalítica muestran la presencia de sinergia entre el Mo y la titania, tanto en HDS como en HYD (dado que la distribución de productos es función de la MM) pero con una funcionalidad diferente.



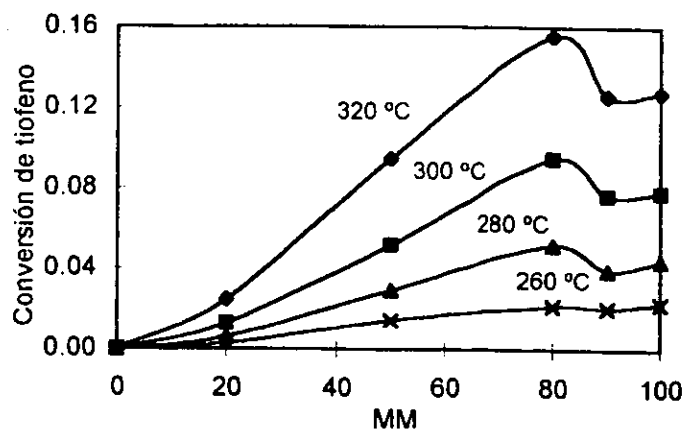


Figura 5.1 Conversión de tiofeno en función de las mezclas mecánicas (MM).

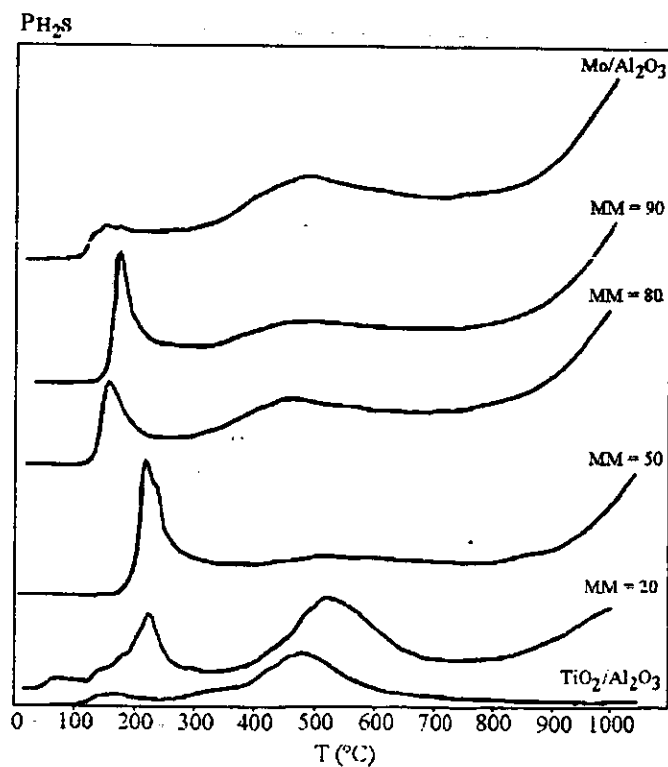


Figura 5.2 TPR-S de las mezclas mecánicas (MM).

En el caso de una auténtica mezcla mecánica, el resultado esperado en la figura 5.1 debería ser la contribución proporcional de cada componente, obteniéndose una función lineal de la conversión de tiofeno con el contenido de Mo en la MM.

Los catalizadores que fueron probados en actividad catalítica, al finalizar ésta, fueron caracterizados por TPR-S obteniéndose los resultados de producción de  $H_2S$  ( $PH_2S$ ) y consumo de  $H_2$  ( $CH_2$ ) de los termogramas correspondientes del UV y TCD, respectivamente. Los resultados obtenidos del UV y del TCD son similares, de tal forma que en cada región el  $CH_2$  esta asociado a una  $PH_2S$ . En la Figura 5.2 se presentan sólo los resultados del UV.

De los termogramas de la Figura 5.2 se definen dos regiones principales; la primera entre 100 y 300°C y la segunda entre 300 y 700°C, esta última asociada a la reducción de oxisulfuros o grupos S-H y la primera región, debida a la generación de vacantes o sitios de coordinación insaturados (Mangnus y col., 1994 y Scheffer y col., 1990).

Los resultados obtenidos muestran que, el pico de la primera región presenta un desplazamiento en su temperatura máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) y el cual puede correlacionarse con la actividad catalítica para HDS de tiofeno. Con este propósito, en la Figura 5.3 se presenta la correlación existente entre la conversión de tiofeno y la  $T_{m\acute{a}x}$  del pico, para cada catalizador de las MM. Estos resultados representan que; una mayor actividad en HDS es asociada con una menor  $T_{m\acute{a}x}$ , lo cual indica una mayor HYD del azufre a  $H_2S$  y por lo tanto, una mayor facilidad de generación de las vacantes de azufre. Además, se observa del tamaño del primer pico del TPR-S que las MM con un mayor contenido de titania presentan un incremento en la cantidad de sitios activos para HDS, los cuales son asociados a estas vacantes de azufre o sitios de coordinación insaturados. El poder hidrogenante de la titania se hace evidente al observar en la Figura 5.3 como el rendimiento a butano se ve incrementado a menores  $T_{m\acute{a}x}$ .

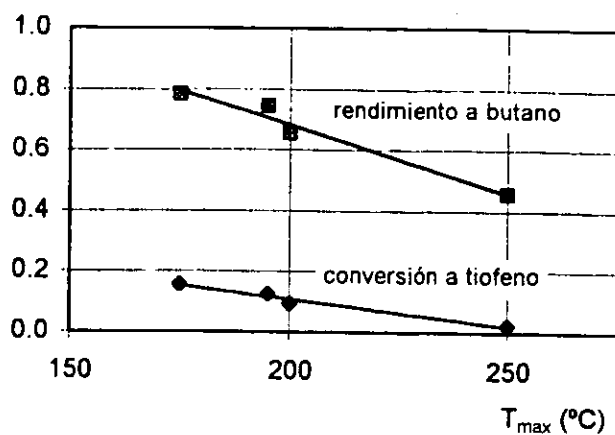
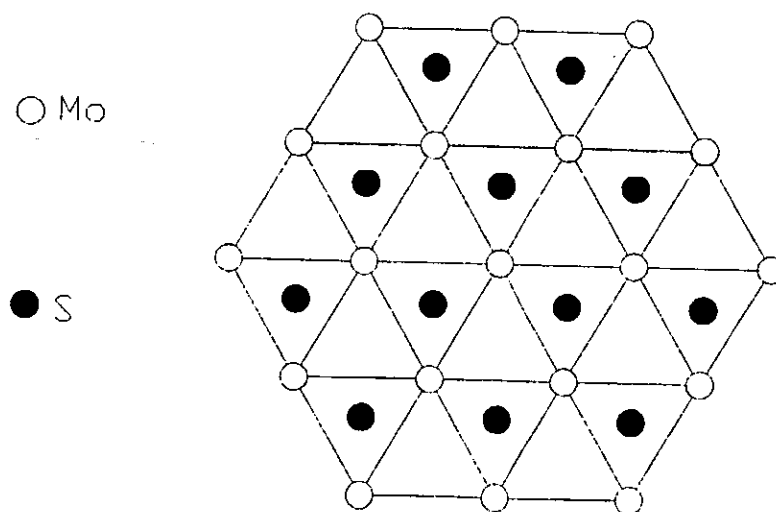


Figura 5.3 Conversión de tiofeno y rendimiento a butano en función de la temperatura máxima ( $T_{max}$ ) del primer pico de reducción de TPR-S.



$$Mo_t = 3n^2 - 3n + 1$$

$$Mo_c = 6$$

$$Mo_o = 6n - 12$$

$$Mo_b = Mo_o + Mo_c$$

Figura 5.4 Modelo geométrico de Kaztellan.

Por otro lado, se calculó el número de vacantes de S a partir de los resultados de TPR-S de la primera región de los termogramas (a temperaturas menores de 300°C). El consumo de H<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>) se obtiene de la señal correspondiente del TCD y la señal del UV representa la producción de H<sub>2</sub>S (PH<sub>2</sub>S). La presencia de ambas señales es debida a, la producción de H<sub>2</sub>S a partir de la reducción de S, al generarse las vacantes o sitios de coordinación insaturados (CUS). En la Tabla 5.1 se presentan los resultados de CH<sub>2</sub>, como micromoles de H<sub>2</sub>. Dado que el contenido de Mo es diferente para cada mezcla mecánica (MM), los resultados fueron normalizados por mol de Mo. De estos resultados se puede observar que, el CH<sub>2</sub> por mol de Mo (CH<sub>2</sub>/Mo) en el catalizador se incrementa con el contenido de titanía en la MM, lo que se interpreta como un aumento en el grado de reducibilidad del Mo.

**Tabla 5.1. Resultados de TPR-S ( señal del TCD).**

<b>Mezcla Mecánica</b>	<b>R<sub>Mo</sub> (%) Mo/Ti+Mo</b>	<b>Mo (<math>\mu</math>mol)</b>	<b>CH<sub>2</sub> (<math>\mu</math>mol)</b>	<b>CH<sub>2</sub>/Mo</b>
00	0.0	0.0	5.74	—
20	13.2	27.6	45.06	1.632
50	37.8	79.1	66.52	0.841
80	70.8	148.1	57.04	0.385
90	84.4	176.6	68.09	0.385
100	100.0	209.2	45.31	0.216

En la Tabla 5.2 se presentan los resultados de la señal del UV, como micromoles de H<sub>2</sub>S producidos (PH<sub>2</sub>S), así como los resultados normalizados por mol de Mo (PH<sub>2</sub>S/Mo) en la MM, de los cuales se puede observar que, el contenido de H<sub>2</sub>S en el catalizador se incrementa con el contenido de Ti en la MM, lo que se interpreta como un mayor grado de sulfuración o un mayor número de vacantes de S por átomo de Mo.

Los resultados anteriores muestran que el grado de reducibilidad, así como el grado de sulfuración, se ven favorecidos por la presencia de la titania en la MM.

En la Tabla 5.2 se presenta también la relación de  $\text{CH}_2/\text{PH}_2\text{S}$ , la cual debería ser unitaria, si sólo se reducen especies totalmente sulfuradas, dado que cada mol de  $\text{H}_2\text{S}$  producida es asociada a una de  $\text{H}_2$  consumida. Sin embargo, se obtiene una relación hasta de 12 para Mo/alúmina y de 3.69 para titania/alúmina así como valores intermedios para las MM, lo que muestra una acumulación de  $\text{H}_2$  en el catalizador. En este sentido ha sido reportado por Wright y col. (1980) y Keith y col. (1974), que es posible la acumulación de  $\text{H}_2$  en  $\text{MoS}_2$  y ha sido reportado la presencia de  $\text{H}_{0.067}\text{MoS}_2$  en catalizadores de  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados de la Tabla 5.2 muestran que también es posible la acumulación de  $\text{H}_2$  en especies de Ti.

**Tabla 5.2. Resultados de TPR-S (señal del UV).**

Mezcla Mecánica	$R_{\text{Mo}}$ (%) Mo/Ti+Mo	$\text{PH}_2\text{S}$ ( $\mu\text{mol}$ )	$\text{PH}_2\text{S}/$ Mo	$\text{CH}_2/$ $\text{PH}_2\text{S}$
00	0.0	1.55	-----	3.69
20	13.2	5.70	0.206	7.91
50	37.8	6.11	0.077	10.88
80	70.8	5.35	0.036	10.66
90	84.4	6.28	0.035	10.84
100	100.0	3.76	0.018	12.02

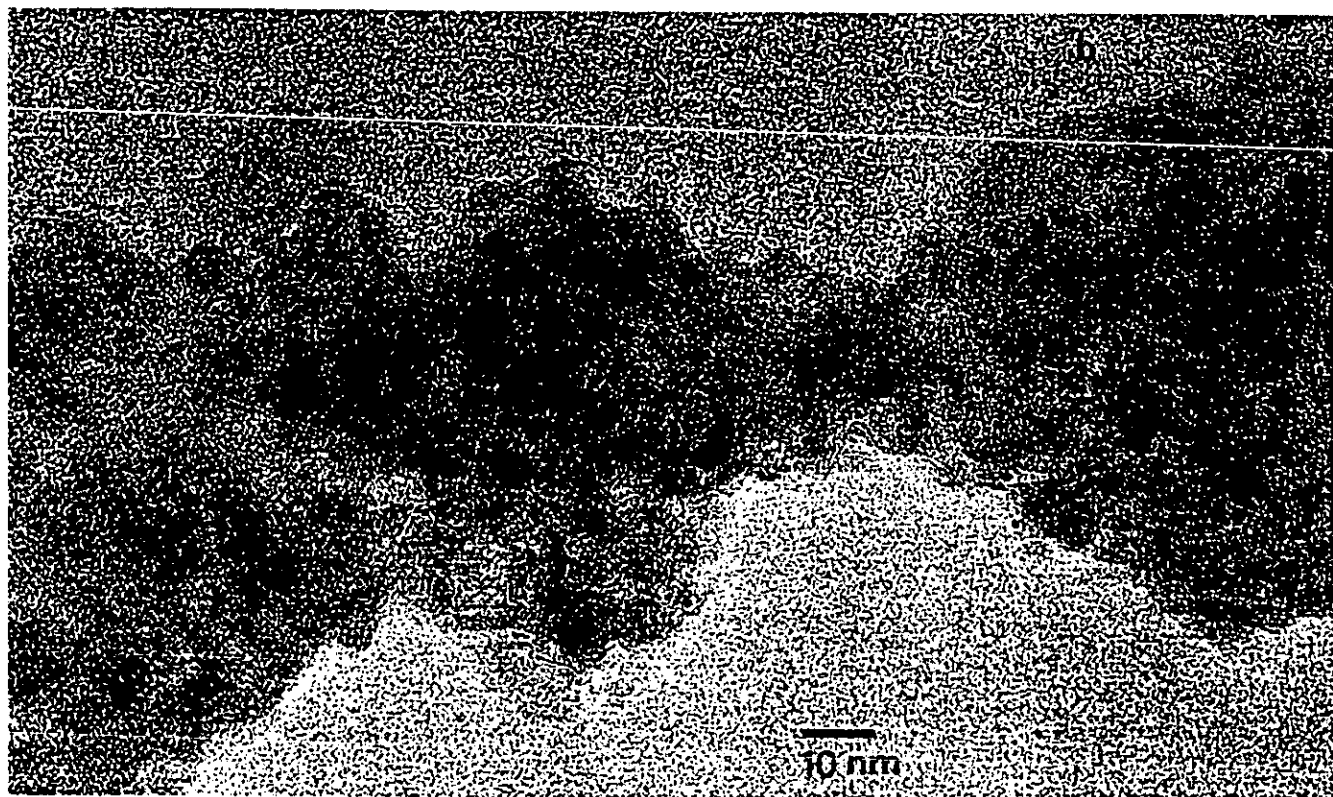
Considerando que los átomos de borde y en las esquinas de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  son los sitios activos en las reacciones de HDS y que es en este sitio donde se crean las vacantes de azufre durante la reacción, es importante estimar el número de estas obtenidas en las condiciones de TPR-S. Con este propósito se tomaron micrografías (HREM) de los catalizadores sulfurados para estimar el tamaño promedio de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$ .

A partir de los resultados de microscopía electrónica de alta resolución (HREM) para el catalizador sulfurado de Mo/alúmina y con el modelo de Kaztellan (1984), el cual propone que los cristalitos de MoS<sub>2</sub> presentan una geometría hexagonal, se estimó el número de átomos de Mo en el borde (Mo<sub>b</sub>) del cristalito. En la Figura 5.4 se representan los parámetros del modelo de Kaztellan y en la figura 5.5 dos micrografías representativas de los catalizadores sulfurados, tomadas antes y después de las pruebas de actividad catalítica y en las cuales es posible observar las estructuras laminares de MoS<sub>2</sub>, con una distancia interplanar aproximada de 6.1 Å.

De los resultados estadísticos de más de 500 cristalitos en el catalizador, se obtuvo una longitud del lado de un hexágono regular de 20 Å y con un apilamiento de dos capas. Si la celda unitaria tiene una longitud de 3.15 Å, se tienen 6.35 átomos de Mo por cada lado (n), y el número de átomos de Mo por cada capa de un cristalito está dado por:

$$\begin{aligned} \text{Mo total (Mo}_t) &= 3 n^2 - 3 n + 1 = 103 \\ \text{Mo en las esquinas (Mo}_e) &= 6 \\ \text{Mo en las orillas (Mo}_o) &= 6 n - 12 = 26 \\ \text{Mo en el plano basal} &= 3 n^2 - 9 n + 7 = 70.8 \end{aligned}$$

Además, por cada 0.25 gramos de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenemos 209.2 micromoles de Mo que representan 126 trillones de átomos, y del modelo anterior, se tienen 206 átomos de Mo<sub>t</sub> por cada cristalito. Por lo tanto, se tienen  $6.11 \times 10^{17}$  cristalitos de MoS<sub>2</sub> y por cada cristalito se tienen 32.1 Mo<sub>b</sub> (Mo<sub>b</sub> = Mo<sub>e</sub> + Mo<sub>o</sub>), que nos da un total de 39.26 trillones de Mo<sub>b</sub>, totales. Estos resultado se presenta en la Tabla 5.3, así como los correspondientes para cada MM.



**Figura 5.5** Micrografías de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (a) antes y (b) después de reacción.

Tabla 5.3. Resultados del modelo geométrico y del número de vacantes.

$R_{Mo}$ (%) Mo/Ti+Mo	Cristalitos ( $10^{17}$ )	$Mo_o$ (at.* $10^{18}$ )	$Mo_e$ (at.* $10^{18}$ )	$Mo_b$ (at.* $10^{18}$ )	Vacantes / $Mo_b$
13.2	0.81	4.21	0.97	5.18	0.662
37.8	2.31	12.05	2.77	14.82	0.248
70.8	4.32	22.57	5.18	27.76	0.116
84.4	5.16	26.89	6.18	33.08	0.114
100.0	6.11	31.92	7.34	39.26	0.058

Por otro lado, los resultados del número de vacantes (obtenidos a partir de la  $PH_2S$  en el TPR-S) se normalizaron por  $Mo_b$  y los resultados se muestran en la Tabla 5.3. Estos resultados muestran que para Mo sin titania ( $R_{Mo} = 100$ ) se tienen 0.058 vacantes por cada Mo de borde, y se tiene 64.2 átomos de borde/cristalito lo que representan sólo 1.85 vacantes por cada cristalito. A medida que se incrementa el contenido de Ti en la MM la relación de vacantes a Mo de borde se incrementa, hasta obtener (para una  $R_{Mo} = 13.2$ ) 0.662 vacantes por  $Mo_b$ , que representan 21 vacantes por cristalito. Estos resultados nos muestran que, la presencia de la titania promueve un incremento importante (más de 10 veces) en el número de vacantes de S sobre el cristalito de  $MoS_2$ .

Sí los sitios activos para HDS son exclusivamente los Mo de las esquinas ( $Mo_e$ ) se debería obtener que la relación de  $Mo_e$  a Mo de borde ( $Mo_b$ ) sería igual a la relación de vacantes a Mo de borde ( $V/ Mo_b$ ) obtenida en TPR-S. La relación  $Mo_e / Mo_b$  es igual a 0.187 (7.34/39.26) contra un valor de 0.058 ( $V/ Mo_b$ ) para Mo/alúmina, pero ésta relación se ve favorecida con la presencia de la titania hasta obtener un valor de 0.662. Lo que representa que no sólo los  $Mo_e$  son los sitios activos, o que para la reacción son necesarios, también los sitios de HYD y/o los sitios de borde.



La sinergia es atribuible a un efecto geométrico y otro electrónico, en este caso dadas las fases separadas no es posible un efecto geométrico y sólo se puede tener un efecto electrónico. Éste efecto fue evaluado al relacionar la actividad intrínseca (moléculas de tiofeno por átomo de Mo por segundo) obtenida experimentalmente, con la actividad teórica que se obtendría de una MM real, en la cual cada componente participa proporcionalmente a la cantidad presente de este. En la Figura 5.6 se presenta la actividad intrínseca obtenida a 320°C, así como la recta que representa la contribución teórica de la MM, en función de la  $R_{Mo}$ . Así como en la Figura 5.7 se presentan los resultados de sinergia obtenidos a las diferentes temperaturas de reacción, donde se observa que esta se incrementa con el contenido de titania y es máxima para la MM =20%. Además la sinergia se ve favorecida a la mayor temperatura de reacción de la HDS de tiofeno.

Los resultados anteriores parecen indicar un comportamiento diferente de las MM ó que dadas las diferentes formulaciones se presenta un mecanismo de reacción diferente, por lo cual se calcularon las energías de activación ( $E_{AR}$ ) para cada catalizador a partir de los resultados de actividad intrínseca, así como la energía de activación que presenta la sinergia ( $E_{AS}$ ), los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.4. Estos muestran, que la  $E_A$  disminuye con el decremento en el contenido de titania en el catalizador, lo que indica un mecanismo de reacción diferente considerablemente favorecido por la presencia de la titania.

Es interesante que la  $E_a$  aparente para la HDS de tiofeno de las MM decrece de 23 a 18 kcal/mol cuando el contenido de Ti en la MM disminuye. Estos resultados se pueden interpretar considerando que, aunque la HDS es más difícil sobre  $TiO_2/Al_2O_3$  parcialmente sulfurado que sobre  $Mo/Al_2O_3$ , la presencia de Ti incrementa el número potencial de sitios activos. Debido a la formación de un gran número de vacantes, como los resultados de TPR-S lo indican.

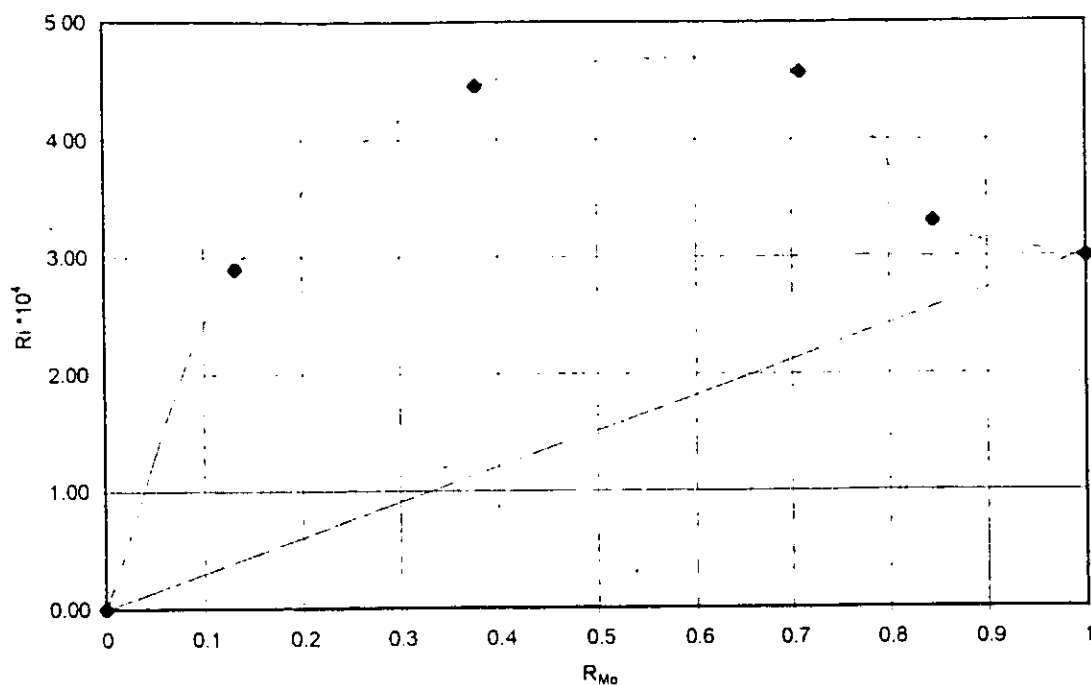


Figura 5.6 Actividad intrínseca ( $R_i$ , moléculas de tiofeno x átomo de  $Mo^{-1} \times s^{-1}$ ) para HDS de tiofeno en función de  $R_{Mo} = Mo / (Mo+Ti)$ .

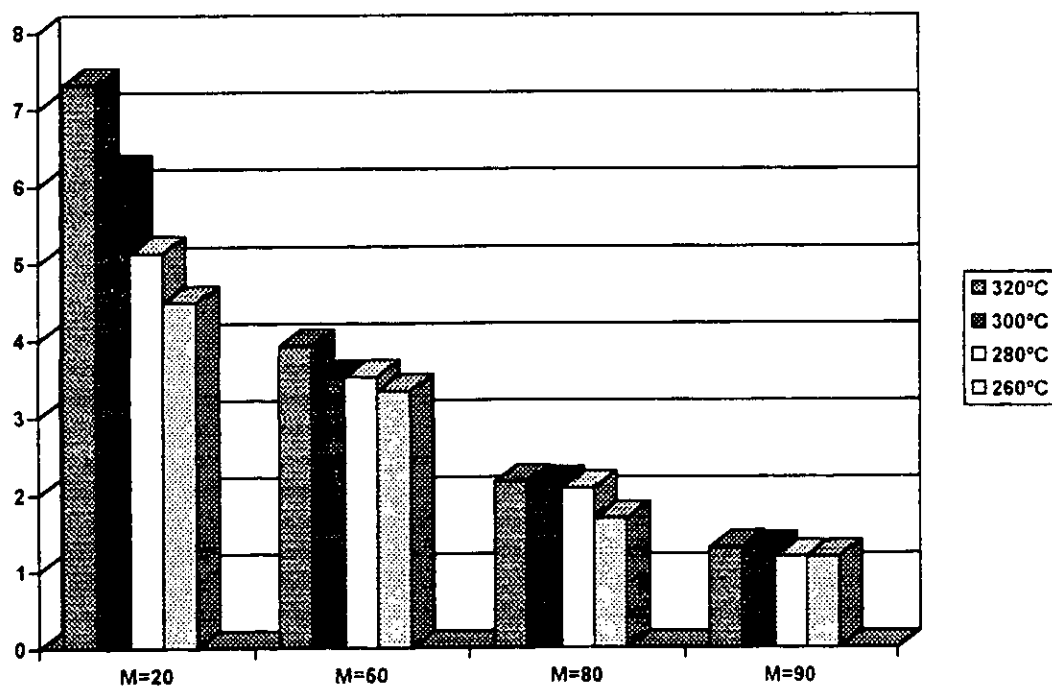


Figura 5.7 Sinergia de las mezclas mecánicas (M) a diferentes temperaturas. (actividad intrínseca para HDS de tiofeno / actividad teórica)

**Tabla 5.4. Energías de activación.**

Mezcla Mecánica	R <sub>Mo</sub> Mo/Ti+Mo	E <sub>AR</sub> (cal/mol)	E <sub>AS</sub> (cal/mol)
20	13.2	23 196	5 172
50	37.8	19 525	1 500
80	70.8	20 479	2 454
90	84.4	19 207	1 182
100	100.0	18 032	-----

Por otro lado, el hecho de que la titania sea un semiconductor debe tener un efecto importante sobre las propiedades electrónicas y redox del catalizador, lo cual puede ser observado por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).

Es conocido que la alúmina no presenta bandas de absorción en la región 200-2000 nm del espectro, excepto las bandas localizadas cerca de 1400 y 1900 nm, la cual corresponde a la vibración de transición del sobretono de los grupos hidroxilos superficiales. La ausencia de alguna transición electrónica en esta región es debido a la estructura cerrada de iones oxidados y Al, y a la estructura electrónica de este sólido que es un aislante y es caracterizado por una energía de la banda prohibida, entre la banda de valencia O2p y la banda de conducción Al3s,3p, de 7 eV. El espectro de alúmina no cambia bajo las condiciones normales de sulfuración, mostrando que ésta no puede ser reducida o sulfurada en estas condiciones.

El espectro de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en su estado oxidado y sulfurado se muestran en la figura 5.8. En su estado oxidado presenta una banda de absorción fuerte con un máximo de 240 nm con un inicio de absorción cerca de los 550 nm. Esta banda es asignada a la transición electrónica de nivel a nivel de especies de Mo aislantes. Estas son típicas de oxo-especies de Mo<sup>IV</sup> y pueden ser asignadas a la transferencia de transición de carga de O2p a Mo4d.

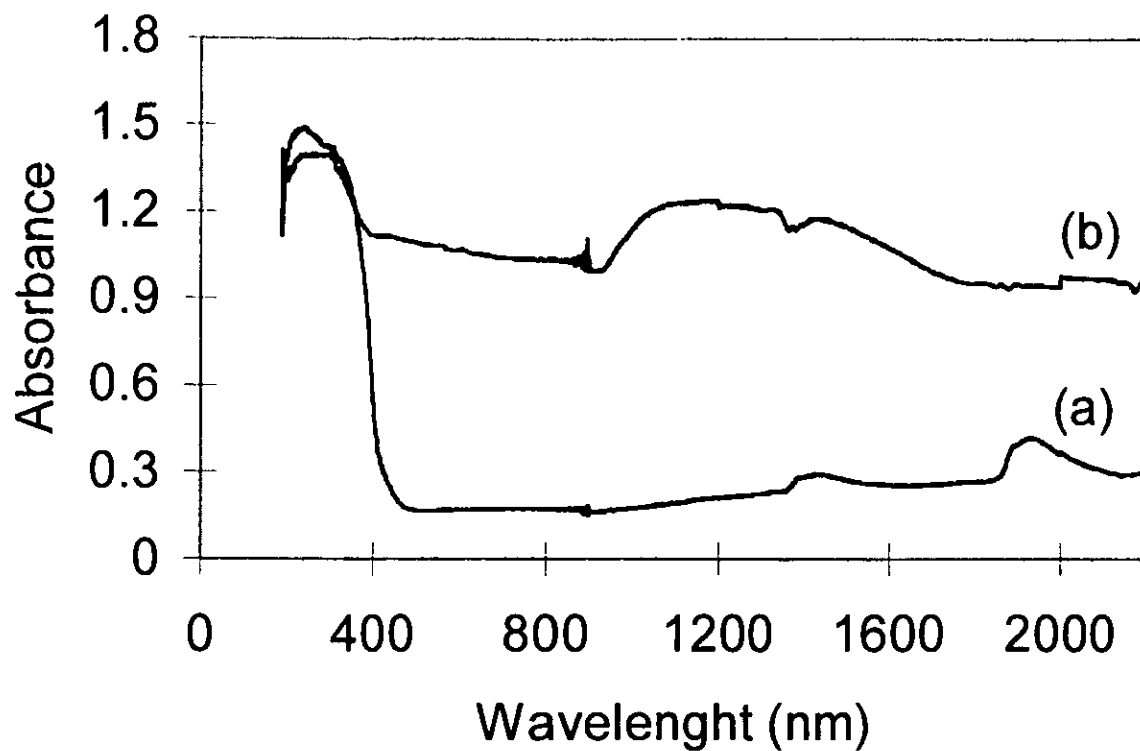


Figura 5.8 Espectros de DRS de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) oxidado y (b) sulfurado.

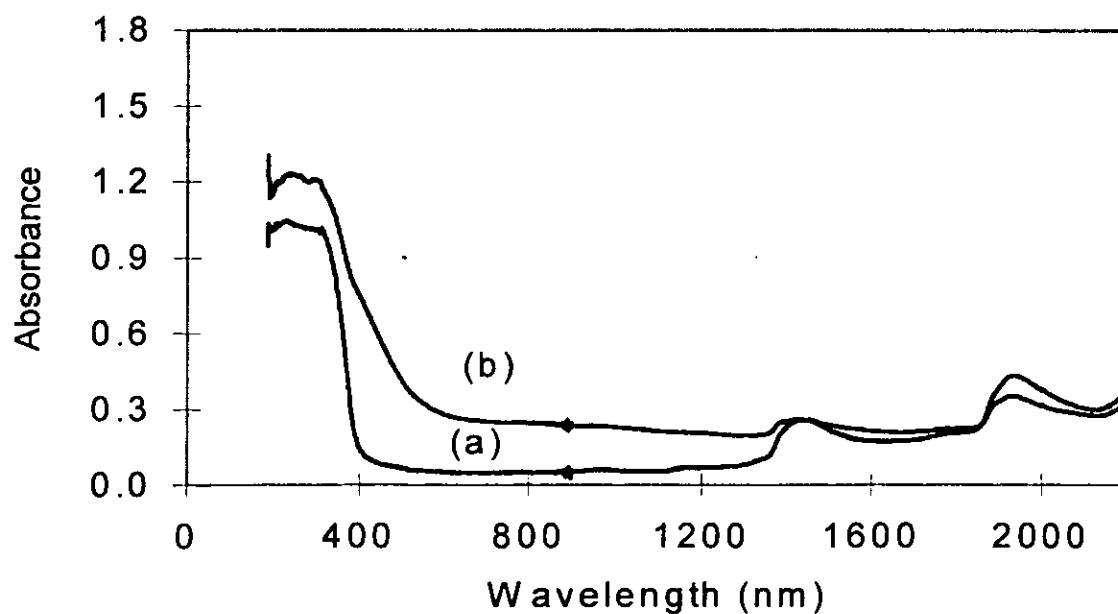


Figura 5.9 Espectros de DRS de TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) oxidado y (b) sulfurado.

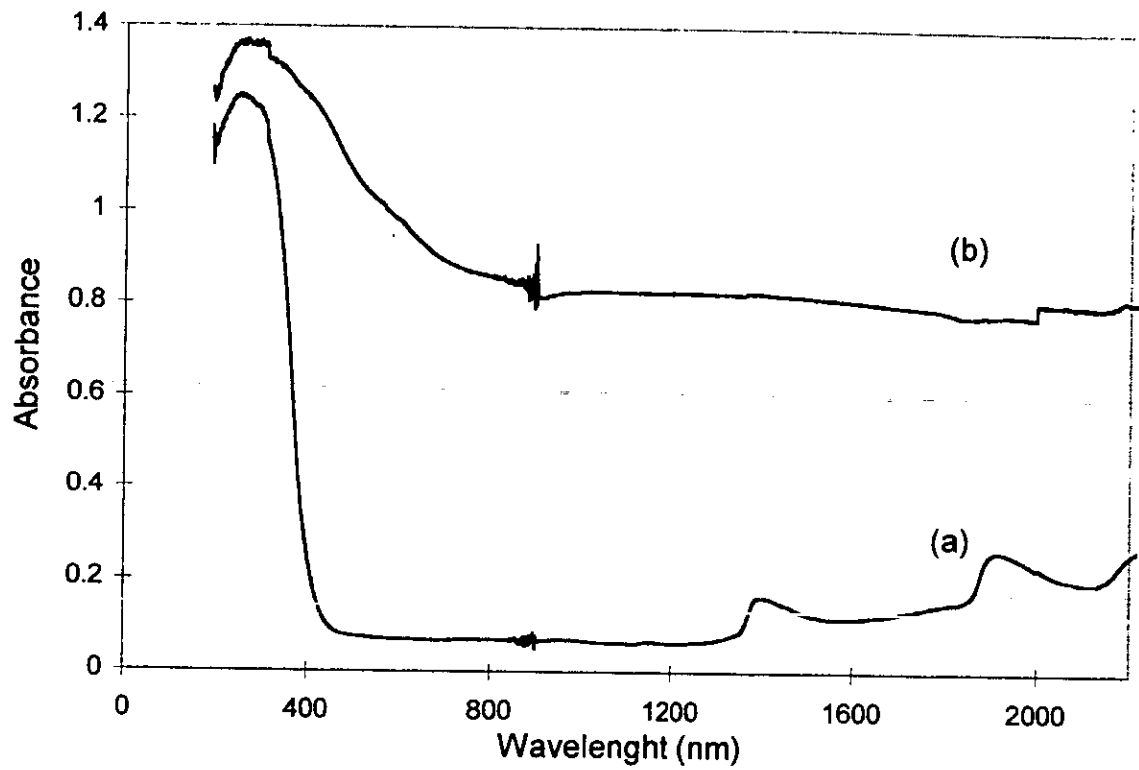
El espectro de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en su estado oxidado cambia drásticamente después de ser sulfurado el catalizador, obteniéndose una ganancia en el máximo y un aparente desplazamiento de éste a 300 nm. Además de una región de absorción fuerte entre 900 y 1400 nm y una cola en la región de 1400 a 1700 nm. Esta evidente modificación implica la reducción o sulfuración de las muestras, que en este caso es atribuible a la sulfuración que fue confirmada por HREM.

Acorde a trabajos previos (Roxlo y col., 1986 y Keyong y col, 1991) la presencia de cristalitos de MoS<sub>2</sub> se caracterizan por un borde evidente en 800-1000 nm, asociado (acorde al cálculo de las bandas de energía) a la transición del electrón del orbital mas alto ocupado Mo3d(z<sup>2</sup>) al orbital mas bajo ocupado Mo3d(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>, xy). La diferencia entre estos niveles es de 1.2 eV. Sin embargo, por decremento en el tamaño del cristalito, la región de absorción se extiende con una cola hacia menor energía (mayor longitud de onda) debido posiblemente a la absorción de defectos superficiales (Roxlo, 1986). En el caso de partículas de MoS<sub>2</sub> coloidal, una disminución en el pico de absorción de borde de la región entre 1.2 y 1.7 eV (580-730 nm) es observado y un incremento en la absorbancia fue encontrado abajo de los 1.7 eV (730 nm) (Wagoner, 1993). Por lo tanto, la absorción observada en la región de 900-1700 nm de la figura 5.8 para Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es aparentemente el resultado del decremento en el tamaño de los cristalitos de MoS<sub>2</sub> y a un incremento en los defectos superficiales. Los resultados de HREM muestran la presencia de cristalitos muy pequeños de 40 Å. En este caso, el máximo de absorción observado en la región menor a los 900 nm es probablemente asociada a especies oxidadas de Mo no sulfurado y/o no reducido, mientras que la plataforma de absorción pueden ser debidas a especies de Mo dispersas sulfuradas y/o reducidas sobre la superficie de la alúmina.

El espectro de titania es caracterizado por un borde de absorción con un máximo en 330 nm y con un inicio en 400 nm. Esta absorción es típica de la fase anatasa (Bevan 1958 y Ramírez 1993) y es asignada a la transición de transferencia de carga de  $o2p - Ti3d$ , correspondiente a la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Este comportamiento caracteriza a la anatasa como un sólido semiconductor con una energía de la banda prohibida cercana a 3.0 eV.

Cuando la titania es soportada en alúmina su espectro (Figura 5.9) es caracterizado por un borde de absorción con un límite inferior de 370 nm y con un inicio de absorción a 600 nm. Este borde de absorción se desplaza a longitudes de onda mayores con respecto a la anatasa-titania y puede ser asociado a la morfología de las partículas de titania que han sido impregnadas sobre la superficie de la alúmina. La muestra sulfurada presenta una línea base ascendente en la región de 1300 nm y no es evidente la presencia de un máximo. Esta absorción se incrementa a longitudes de onda menores en valores cercanos a 600 nm, donde se tiene el inicio de absorción del borde de la titania. Sin embargo, este borde no está bien definido y se presenta, tal vez, en la región de 400-500 nm.

Las diferencias observadas entre los espectros de la muestra oxidada y sulfurada, son evidencia de la reducción y/o sulfuración de la  $TiO_2/Al_2O_3$ . Los cambios de absorción pueden ser asociados a la formación de  $TiS_2$ , el cual tiene una estrecha banda prohibida con una energía menor a 0.2 eV (Wilson y col. 1978 y Brauer y col. 1995). Ha sido reportado que el  $TiS_2$  tiene carácter metálico y que la  $TiO_2$  puede ser un conductor en atmósfera reductora, donde la titania es parcialmente reducida facilitando la formación de  $Ti^{3+}$  (Molenda 1992, Ookubo y col. 1990 y Shimada y col. 1988).



**Figura 5.10** Espectros de DRS de MM=50 (a) oxidado y (b) sulfurado.

En la Figura 5.10 se presenta el espectro de DRS de la MM=50 en su estado oxidado y sulfurado. En comparación con  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  la mezcla mecánica presenta un desplazamiento en la banda de adsorción (260 nm) a menores energías, sugiriendo que el nivel Mo4d está localizado en la banda prohibida justo abajo del límite inferior de la banda de conducción de titania ó que ellos participan en la banda de conducción y provoca un desplazamiento a menores energías. Esta observación es importante porque indica que la fase de Mo y el soporte están eléctricamente conectados a través de la banda de conducción y pueden formar un par óxido-reductor.

El espectro de la mezcla mecánica sulfurada es muy diferente al de la muestra oxidada, confirmando la sulfuración y/o reducción de la muestra. En general este espectro no es muy diferente al de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurado, aunque la pendiente de la región menor a 900 nm es mayor, indicando una menor población de especies de Mo no sulfurados y/o no reducidas.

Estos resultados muestran que la alúmina, titania y  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  como soportes de Mo tienen un comportamiento diferente. La alúmina es un aislante y no puede reducirse o sulfurarse durante el proceso de sulfuración., debido a que no puede ocurrir interacciones electrónicas entre los orbitales Al3s y 3p y los orbitales *d* del Mo. Al contrario, los niveles Ti3d de la titania están localizados cerca de los orbitales Mo4d, lo cual induce el comportamiento de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  como un semiconductor, donde los diferentes centros de Mo están en contacto electrónico con los de Ti a través de las bandas de conducción. Mientras que en la alúmina como soporte, los centros de óxido y sulfuro de Mo están eléctricamente aislados. Es evidente que en los catalizadores de HDT soportados en titania, después de sulfuración y en condiciones de reacción, la titania puede ser reducida y sulfurada parcialmente y adquiere las propiedades de un semiconductor.



De acuerdo a la aseveración anterior, Zhaobin y col. (1990 y 1991) proponen que  $Ti^{3+}$  puede ser obtenido de  $Ti^{4+}$  en atmósfera de hidrógeno y con temperatura, este  $Ti^{3+}$  está localizado en la superficie de  $TiO_2$  y puede fácilmente reoxidarse, debido a que los electrones 3d de  $Ti^{3+}$  tienen la tendencia a ser transferidos. En el caso de óxidos mixtos de titania-alúmina el  $Ti^{3+}$  es estabilizado y no pueden reoxidarse fácilmente (Molenda, 1992), excepto si hay segregación de partículas de  $TiO_2$ . Por otro lado, Shimada y col. (1988) encontraron Mo de baja valencia en catalizadores de Mo/ $TiO_2$ , lo cual fue atribuido a la transferencia de carga de  $Ti^{3+}$  en el soporte.

Debido a que en este caso de estudio, el catalizador fue una mezcla mecánica de especies sulfuradas de  $MoO_3/Al_2O_3$  y  $TiO_2/Al_2O_3$  en un limitado contacto físico entre las partículas, donde el contacto electrónico es obtenido a través de las bandas de conducción. Estos resultados dejan claro que, el papel de la titania en catalizadores para HDS no es únicamente el de un soporte convencional, si no más importante aún, el de un promotor electrónico del sulfuro de Mo. De acuerdo a los resultados de actividad, la fase de titania formada en las condiciones de reacción, es capaz de activar hidrógeno por la hidrogenólisis de los enlaces C-S. Por lo tanto, es un hecho que en las condiciones de reacción, para los óxidos mixtos ricos en titania y cuando la superficie contiene partículas de titania, éstas pueden participar en el proceso redox que incrementa apreciablemente la actividad catalítica. Finalmente, el hecho de que Mo/titania sea más activo que Mo/alúmina y que el efecto promotor del Co sea mayor en CoMo/alúmina que en CoMo/titania en HDS de tiofeno, indica que el efecto promotor de la titania sobre el Mo es de naturaleza similar al de Co.

En general todos estos resultados muestran un efecto sinérgico importante de la titania sobre el catalizador de Mo/alúmina, atribuible a que la titania promueve una mayor reducibilidad del Mo, aumenta el grado de sulfuración de las especies de Mo e incrementa el contenido de vacantes de azufre ó sitios de coordinación insaturados (CUS). Además de incrementar el poder hidrogenante de los CUS, lo que conlleva a una disminución del envenenamiento de estos sitios activos por H<sub>2</sub>S, que facilita la regeneración de éstos.

#### **Referencias Bibliográficas**

- Bevan H., Dawes S. V. and Ford R. A., *Spectrochim Acta*, 13 (1958) 43.  
Brauer H. E., Starnberg H.I., Holleboom L. J. and Hughes H. P., *Surface Sci.*, 419 (1995) 331-333.  
Damyanova S., Spojakina A. and Jiratova K., *Appl. Catal.*, 125 (1995) 257-269.  
Delmon B., *Actas del XIII Iberoamericano de catálisis*, 1, (1992) 1-25.  
Kaztellan S., Toulhoat H., Grimblot J. and Bonnelle J.P., *Appl. Catal.*, 13, (1984), 127-159.  
Keith W. and Massoth F. E., *J. Catal.*, 34 (1974) 41-19.  
Keyong Ae Yee and Hughbanks T., *Inorg. Chem.* 30 (1991) 2321.  
Mangnus P., Bos A. and Moulijn A., *J. of Catal.*, 146 (1994) 437-448.  
Molenda J., *J. Therm. Anal.*, 38 (1992) 2163.  
Okamoto J., Maezawa A. and Imanaka T., *J. of Catal.*, 120 (1989) 29-45.  
Ookubo A., Kanazaki E. and Ooi K., *Langmuir*, 6 (1990) 206-209.  
Ramirez J., Vrinat M., Breyse M. and Lacroix M., *Appl. Catal.*, 52 (1989) 211.  
Ramirez J., Harle V., Ruiz-Ramirez L., Cedeño L., Vrinat M. and Breyse M., *Appl. Catal.* 93 (1993) 163-180.  
Roxlo C. B., Daage M., Ruppert A. F. and Chianelli R. R., *J. of Catal.* 100 (1986) 176.  
Scheffer B., Dekker N., Mangnus P. and Moulijn A., *J. of Catal.*, 121, (1990) 31-46.  
Shimada H., Sato T., Yoshimura Y., Hiraishi J. and Nishijima A., *J. Catal.* 110 (1988) 275-284.  
Wilson S. A., *Phys. Status Solidi B*, 86 (1978) 11.  
Wright C. J., Sampson C., Fraser D., Moyes R. B., Wells P. B. and Riekel C., *J. C. S. Faraday I*, 76, (1980) 1585-1598.  
Zhaobin W., Xiu Q., Guo X., Sham E., Grange P. and Delmon B., *Appl. Catal.*, 63 (1990) 305-317.  
Zhaobin W., Xiu Q., Guo X., Grange P. and Delmon B., *Appl. Catal.*, 75 (1991) 179-191.

---

*Discusión General y  
Conclusiones*

## *Discusión general de resultados y conclusiones*

En este capítulo se realiza una discusión de todos los resultados obtenidos, dado que en las secciones anteriores se han presentado independientemente las caracterizaciones de los soportes mixtos sintetizados y de los catalizadores de Mo, CoMo y NiMo sobre éstos soportes.

En la primera parte se prepararon soportes mixtos de alúmina y titania por hidrólisis de los isopropóxidos precursores, denominado coprecipitación, el cual nos permite tener un contacto íntimo de estos materiales con propiedades superficiales (área específica y distribución de radio de poro) mejores que la de los óxidos simples de alúmina o titania. Las cuales inclusive son viables de ser mejoradas con la presencia de aditivos poliméricos (Klimova y col., 1998), por ejemplo: la adición de polímeros orgánicos durante la etapa de hidrólisis permite obtener áreas específicas mayores e incrementar la estructura porosa. En este caso, no fue el objetivo tener la mejor estructura superficial, simplemente se definió el método de síntesis para obtener los soportes mixtos en las mismas condiciones, buscando una distribución homogénea de los óxidos de Ti y Al. De manera tal que los soportes mixtos de alúmina y titania preparados, mostraron buenas características superficiales: se obtuvieron óxidos mixtos con altas áreas específicas y adecuada porosidad, características deseables para un soporte para catalizadores de hidrotratamiento.

Sobre estos soportes se prepararon los catalizadores de Mo, CoMo y NiMo, con la carga óptima de Mo y promotor. En estudio previo (Ramírez y col., 1992) realizado para un soporte mixto con 95% de titania en alúmina, se determinó la carga óptima de 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> y una relación de promotor de 0.3.

En el estudio anterior se observó de los resultados de DRS que, la titania se incorpora en la red de la alúmina, al presentarse un desplazamiento en el borde de absorción hacia longitudes de onda menores y un incremento en la intensidad de la señal. De acuerdo a los resultados de DRS, en adsorción de piridina (Ramírez y col., 1993) se obtiene un desplazamiento de la banda de adsorción de los sitios ácidos de Lewis al modificar el contenido de Ti en los soportes, lo cual es atribuido a la incorporación de diferentes tipos de sitios cuando el Ti es introducido en los óxidos mixtos, este resultado se corrobora con los obtenidos para una mezcla mecánica en la misma proporción de alúmina y titania. Así como los resultados de XPS mostraron que la concentración de Ti en la superficie es ligeramente menor a la teórica, lo cual se interpreta como una incorporación del Ti en los sitios tetraédricos de la alúmina. Estos resultados muestran en general, que el comportamiento del soporte mixto es diferente a la mezcla mecánica de ambos sólidos.

Los resultados de TPD de amoniaco son congruentes con las aseveraciones anteriores, en donde se obtiene un decremento del número de sitios ácidos al incrementar el contenido de alúmina en el soporte y se obtienen diferencias significativas en los perfiles de los termogramas, cuando se comparan estos con los de las mezclas mecánicas correspondientes. Por otro lado, los resultados de DRX muestran que los soportes mixtos son amorfos y diferentes a los óxidos puros de alúmina o titania.

Resumiendo, la superficie de los soportes mixtos presentan principalmente las propiedades de la alúmina, características que se pueden apreciar también con la espectroscopia Raman. De la cual se observa la presencia de las bandas características de la titania (fase anatasa) sólo para el soporte mixto con 95% de titania, confirmando la intercalación del Ti en la red tetraédrica de la alúmina.

Los experimentos de TPR de los catalizadores en su estado oxidado, indican un aumento considerable del grado de reducción de los catalizadores, al incorporar Ti al soporte. Esta incorporación promueve una mayor cantidad de especies fácilmente reducibles de Mo octaédrico y especies poliméricas, lo cual se observa por un desplazamiento en la  $T_{max}$  y la reducción de éstas, se lleva a cabo a temperaturas ( $T_{max}$ ) menores. Además se obtiene que la alúmina estabiliza la fase anatasa de la titania, dificultando la transformación de ésta a rutilo. También se puede concluir que el efecto del promotor sobre la reducibilidad de las especies es menos importante que el papel de la titania, aunque obviamente los promotores promueven una mayor dispersión de la fase activa e incrementan el grado de reducción total.

De los resultados de TPS se obtiene también, que la titania favorece la reducción del Mo, al observarse un desplazamiento en el pico de producción de  $H_2S$ , el cuál es debido a la reducción de oxisulfuros de  $Mo^{VI}$ . La cual puede representar la etapa difícil del proceso de activación del catalizador. El grado de sulfuración de estos catalizadores también se ve favorecido con la incorporación de la titania, de tal forma que facilita la reducción y sulfuración de los catalizadores.

Por otro lado, el primer pico de reducción de los TPR-S, que es asociado a la generación de vacantes o sitios de coordinación insaturados, presenta también una disminución en la temperatura máxima ( $T_{max}$ ) a medida que se incrementa el contenido de Ti en el catalizador, lo cual se asocia a que la titania facilita la formación de sitios activos en el catalizador.

Mientras que los resultados de actividad catalítica y adsorción de NO muestran que, el Mo esta menos sulfurado a medida que se incrementa el contenido de Ti en los catalizadores sobre los óxidos mixtos en comparación con los catalizadores sobre titania. Debido a la presencia de especies reducibles, pero no sulfurables y a que el efecto precursor de la titania sólo es importante para altos contenidos de titania en el soporte catalítico.

Por lo tanto, la caracterización de los catalizadores en su forma sulfurada (IR de NO adsorbido) muestran que al incrementar el contenido de titania en el soporte catalítico mixto, el Mo se encuentra menos sulfurado. Sin embargo, el catalizador CoMo/95 que presenta el mayor desplazamiento de la banda asociado a la adsorción de NO sobre Mo y que se interpreta como una menor sulfuración, presenta una cantidad considerablemente alta de vacantes o sitios de coordinación insaturados (obtenidos por TPR-S, en la región de baja temperatura). En este caso observamos que aunque esta menos sulfurado, la fracción de especies sulfuradas corresponde posiblemente a la fase activa del catalizador.

Este estudio realizado con diferentes técnicas de caracterización nos muestra la existencia de una variedad de especies de Mo y promotor presentes (reducibles, sulfurables, octaédricas, tetraédricas, etc.) en el catalizador, de las cuales sólo una de ellas es o promueve la génesis de los sitios activos para la catálisis y la cuál está fuertemente influenciado por un efecto electrónico del titanio. Este efecto promotor del Ti no es evidente en los catalizadores con contenidos intermedios de titania ( $20 \leq R \leq 80$ ) donde no se presentan partículas de  $TiO_2$  segregadas en la superficie, dado que las especies de  $Ti^{3+}$  en la red del soporte se encuentran aisladas y no contribuyen a la reducción de  $Mo^{VI}$ .

Por otro lado, dado que en los catalizadores soportados en titania se obtiene una alta dispersión del Mo (Ozaki H. 1997), lo que favorece una mayor actividad para HDS profunda de moléculas más grandes, se vislumbra el porvenir de estos catalizadores para el tratamiento de fracciones cada vez más pesadas que se utilizaran en un futuro próximo. Por ejemplo, en estudios recientes de catalizadores para HDT soportados en titania (Olguin y col, 1997 y Ozaki H. 1997) se han obtenido mayores actividades para HDS de dibenzotiofeno con respecto a catalizadores soportados en alúmina. Además de

que los catalizadores sobre óxidos mixtos de titania-alúmina, así como los de zirconia-titania u óxidos de zirconio o titanio soportados sobre alúmina o sílice, permiten ahorrar hasta un 27% del hidrógeno utilizado en los hidrotratamientos y los cuales pertenecen a la categoría de procesos para la fabricación de productos menos contaminantes (Delmon, 1998).

Estos materiales presentan también las ventajas adicionales de poder modular sus propiedades. Por ejemplo, los soportes mixtos de titania-alúmina presentan una mayor acidez superficial, lo cual puede ser útil cuando se requiere una mayor funcionalidad ácida, como en el caso de hidrocrackeo. Sin olvidar que también pueden ser usados como catalizadores redox y potencialmente pueden ser útiles, por ejemplo, como catalizadores de eliminación de NO<sub>x</sub> más resistentes a SO<sub>2</sub> (catalizadores de descontaminación).

**Referencias bibliográficas.**

- Delmon B., Actas del XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis, I, (1998) 1-15.
- Olguin E., Vrinat M., Cedeño L., Ramirez J., Borque M. and Lopez-Agudo A., Appl. Catal. 165 (1997) 1-13.
- Ozaki H., Recent studies of hydrotreating catalysts in Japan, Cat. Surveys from Japan, 1 (1997) 43-155.
- Ramirez J., Harle V., Ruiz-Ramirez L., Cedeño L., Vrinat M. and Breyse M., Actas del XIII Simposio Iberoamericano de catálisis, I, (1992) 151-154.
- Ramirez J., Harle V., Ruiz-Ramirez L., Cedeño L., Vrinat M. and Breyse M., Appl. Catal. 93 (1993) 163-180.
- Klimova T., Carmona E. and Ramirez J., Journal of Materials Science, 33 (1998) 1981-1990.