

**CONTRIBUCIÓN A LA INTERPRETACIÓN DEL EFECTO DE SINERGIA DE
CATALIZADORES PARA REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN E
HIDROGENACIÓN**

MARÍA HELENA PINZÓN CÁRDENAS

**CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS - CICAT
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER - UIS
BUCARAMANGA**

2006

**CONTRIBUCIÓN A LA INTERPRETACIÓN DEL EFECTO DE SINERGIA DE
CATALIZADORES PARA REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN E
HIDROGENACIÓN**

MARÍA HELENA PINZÓN CÁRDENAS

**Tesis presentada como requisito para optar al título de
Doctora en Ingeniería Química**

**Director: Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO
Codirector: Prof. ARISTÓBULO CENTENO**

**CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS - CICAT
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER - UIS
BUCARAMANGA
2006**

A Dios nuestro creador.

A la memoria de mi papá y a mi mamá, quienes con su ejemplo y esfuerzo me han enseñado la importancia de continuar adelante sin desfallecer.

A mis hermanos y sobrinas por su amor, comprensión y confianza.

A la memoria de mi hermano (Luis), nonas y nuevamente a la de mi papá, aunque no están presentes siempre seguirán latentes en nuestros corazones.

A todos mis familiares y amigos que me brindaron un apoyo incondicional.

... a todos ellos dedico el logro de esta nueva meta

María Helena

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a los profesores Sonia A. Giraldo y Aristóbulo Centeno de quienes recibí una formación y apoyo no sólo académicos sino integrales.

A los integrantes del Centro de Investigaciones en Catálisis por su ayuda y su gran compañerismo.

A todos los compañeros que de una u otra forma me brindaron su apoyo.

Y un agradecimiento muy especial a COLCIENCIAS por el apoyo financiero recibido, a la Universidad Industrial de Santander y a la Université Catholique de Louvain, especialmente a la memoria del Prof. Paul Grange.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1. ESTADO DEL ARTE Y PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN	2
1.1 ESTADO DEL ARTE.....	2
1.1.1 GENERALIDADES	2
1.1.2 CATALIZADORES CONVENCIONALES PARA HDT.....	4
<i>Algunos factores relevantes en el comportamiento catalítico</i>	5
<i>Aproximación a la Identificación de los Sitios Activos y su Funcionamiento</i>	6
<i>Exploración de Efectos de Cooperación o Sinergia</i>	7
1.1.3 CATALIZADORES NO CONVENCIONALES PARA HDT	8
1.2 OBJETIVOS Y CONTENIDO DE LA TESIS.....	10
1.3 BIBLIOGRAFÍA	12
2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Mo/ γ -Al ₂ O ₃ ACTIVOS PARA HIDRODESULFURACIÓN.....	17
2.1 INTRODUCCIÓN	17
2.2 ESTADO DEL ARTE.....	17
2.2.1 DISPERSIÓN DE LOS COMPONENTES ACTIVOS-ADSORCIÓN DE CO	18
2.2.2 ALGUNOS FACTORES QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO	19
2.3 PARTE EXPERIMENTAL	21
2.3.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	21
2.3.2 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE Y DE LOS CATALIZADORES	23
<i>Isotermas de Adsorción - Desorción de Nitrógeno</i>	24
<i>Desorción a Temperatura Programada (TPD) de Amoníaco</i>	24
<i>Absorción Atómica</i>	24

2.3.3	<i>Quimisorción de CO</i>	25
2.3.3	<i>DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO</i>	25
2.4	RESULTADOS	27
2.4.1	<i>PROPIEDADES TEXTURALES Y ACIDEZ DE LOS SOPORTES</i>	27
2.4.2	<i>COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES</i>	28
2.4.3	<i>RESULTADOS DE DISPERSIÓN Y COMPORTAMIENTO CATALÍTICO</i>	29
	<i>Influencia del contenido de Molibdeno</i>	29
	<i>Influencia del contenido de Platino</i>	30
	<i>Influencia de la Relación Atómica Pt/(Pt+Mo)</i>	31
	<i>Influencia Área Superficial del Soporte</i>	31
2.5	DISCUSIÓN	34
2.6	CONCLUSIONES	37
2.7	BIBLIOGRAFÍA	38
3.	RELACIÓN ENTRE LAS CARACTERÍSTICAS TEXTURALES, LA COMPOSICIÓN SUPERFICIAL DEL SOPORTE Y LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES Pt-Mo/ γ -Al ₂ O ₃ EN HDS Y HID	41
3.1	INTRODUCCIÓN	41
3.2	ESTADO DEL ARTE	41
3.2.1	<i>EFFECTOS DEL SOPORTE SOBRE EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO</i> ...	41
3.2.2	<i>CARACTERÍSTICAS DE LA ALÚMINA</i>	43
	<i>Distribución de Afinidad Protónica (PAD)</i>	44
3.3	PARTE EXPERIMENTAL	45
	<i>Caracterización del Soporte y los Catalizadores</i>	46
3.4	RESULTADOS	47
3.4.1	<i>PADs DE ALÚMINAS COMERCIALES</i>	47
3.4.2	<i>EFFECTO DEL CONTENIDO DE Pt SOBRE LAS PADs DE LOS CATALIZADORES Pt(x)Mo(2)/γ-Al₂O₃</i>	48
	<i>Catalizadores Pt(x)Mo(2) soportados sobre alúmina Procatalse</i>	48
	<i>Catalizadores Pt(x)Mo(2) soportados sobre alúmina Condea</i>	49
	<i>Catalizadores Pt(x)Mo(2) soportados sobre alúmina La Roche</i>	49

3.4.3	<i>PADs DE CATALIZADORES PtMo/γ-Al₂O₃ CON IGUAL NÚMERO DE ÁTOMOS METÁLICOS POR UNIDAD DE ÁREA DE LA ALÚMINA</i>	51
3.4.4	<i>PADs DE CATALIZADORES Pt(0.5)Mo(2) SOPORTADOS SOBRE ALÚMINAS COMERCIALES</i>	52
3.5	DISCUSIÓN	53
3.6	CONCLUSIONES	57
3.7	BIBLIOGRAFÍA	58
4.	ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ÓXIDO DE NITRÓGENO (NO) POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJO SOBRE CATALIZADORES Pt-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	60
4.1	INTRODUCCIÓN	60
4.2	ESTADO DEL ARTE	60
4.2.1	<i>ESPECTROSCOPIA IR CON ADSORCIÓN DE NO</i>	60
4.2.2	<i>CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE NO – PAPEL DE LOS COMPONENTES DEL CATALIZADOR</i>	62
4.3	PARTE EXPERIMENTAL	64
	<i>Caracterización de los Catalizadores</i>	64
4.4	RESULTADOS	65
4.4.1	<i>ESPECTROS IR DE LAS ALÚMINAS</i>	65
4.4.2	<i>ESPECTROS IR DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS</i>	65
4.4.3	<i>ESPECTROS IR DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS PtMo/γ-Al₂O₃</i>	67
	<i>Influencia del Contenido de Mo</i>	67
	<i>Influencia del Contenido de Pt</i>	68
	<i>Influencia de las Características de la Alúmina</i>	69
4.4.4	<i>NORMALIZACIÓN DE LA INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE NO ADSORBIDO EN CATALIZADORES PtMo/γ-Al₂O₃</i>	69
	<i>Influencia del Contenido de Mo</i>	70
	<i>Influencia del Contenido de Pt</i>	71
4.5	DISCUSIÓN	71
4.6	CONCLUSIONES	75
4.7	BIBLIOGRAFÍA	75

CONCLUSIONES GENERALES 77

FIGURAS

Pág.

Figura 1.1 Esquema de reacción para la hidrodesulfurización del 4,6-dimetildibenzotiofeno. ISOM (isomerización), DDS (desulfurización directa) y HYD (hidrogenación).....	3
Figura 2.1 Dispersión de Pt, Conversión e Intensidad de sinergia en las reacciones de HDS y HID de catalizadores Pt(0.5)Mo(y)/ γ -Al ₂ O ₃ (P).....	29
Figura 2.2 Dispersión de Pt, Conversión e Intensidad de sinergia en las reacciones de HDS y HID de catalizadores Pt(x)Mo(2)/ γ -Al ₂ O ₃ (P).....	30
Figura 2.3 Dispersión de Pt en los catalizadores Pt(x)Mo(y)/ γ -Al ₂ O ₃ (P) en función de la relación atómica para dos contenidos diferentes de MoO ₃ : Pt(x)Mo(2) y Pt(x)Mo(4).....	31
Figura 2.4 Dispersión de Pt y comportamiento catalítico: % C _{HDS} , %I _{sinHDS} , %C _{HID} de catalizadores bimetalicos Pt(0.5)Mo(2) soportados sobre tres diferentes alúminas: C (140 m ² .g ⁻¹), P (215 m ² .g ⁻¹) ó LR (310 m ² .g ⁻¹).....	32
Figura 2.5 Dispersión de Pt, Conversión en HDS y Conversión en HID de catalizadores bimetalicos Pt(x)Mo(y)/ γ -Al ₂ O ₃ con el mismo número de átomos por unidad de área (0.07 át. Pt/nm ² y 0.39 át. Mo/nm ²) del soporte (relación atómica Pt/(Pt+Mo) = 0.15).....	32
Figura 3.1 Tipos de grupos hidroxilo presentes en la superficie de la alúmina.....	42
Figura 3.2 Distribución de afinidad protónica en función de log H de las alúminas: Condea, La Roche y Procatalyse.....	47
Figura 3.3 Distribución de afinidad protónica en función de log H de los catalizadores soportados sobre alúmina Procatalyse	48
Figura 3.4 Distribución de afinidad protónica en función de log H de los catalizadores soportados sobre alúmina Condea.....	49
Figura 3.5 Distribución de afinidad protónica en función de log H de los catalizadores soportados sobre alúmina La Roche.....	49
Figura 3.6 Distribución de afinidad protónica en función de log H de los catalizadores PtMo/ γ -Al ₂ O ₃ con el mismo número de átomos metálicos por unidad de área de soporte (0.07 át. Pt/nm ² y 0.39 át. Mo/nm ²).....	50
Figura 3.7 Distribución de afinidad protónica en función de log H de los catalizadores Pt(0.5)Mo(2) soportados sobre γ -Al ₂ O ₃ : P, LR y C.....	51
Figura 4.1 Espectro IR de NO adsorbido sobre catalizadores (RS): Mo, Co, Co-Mo (lab), Co-Mo (ind).....	61

Figura 4.2 Espectros IR sin y con adsorción de NO de alúminas comerciales: La Roche, Procatalyse y Condea.....	64
Figura 4.3 Espectros IR sin y con adsorción de NO de catalizadores con diferente contenido de Mo soportados sobre alúmina Procatalyse.....	64
Figura 4.4 Espectros IR sin y con adsorción de NO de catalizadores con diferente contenido de Pt soportados sobre alúmina Procatalyse.....	65
Figura 4.5 Espectros IR con adsorción de NO de catalizadores Pt(0.5)Mo(y)/ γ -Al ₂ O ₃	66
Figura 4.6 Espectros IR con adsorción de NO de catalizadores Pt(x)Mo(2)/ γ -Al ₂ O ₃	67
Figura 4.7 Espectros IR con adsorción de NO de catalizadores bimetálicos Pt(0.5)Mo(2) soportados sobre alúminas comerciales.....	68
Figura 4.8 Área correspondiente a la adsorción de NO sobre especies de Mo de catalizadores Pt(0.5)Mo/ γ -Al ₂ O ₃ con diferentes composiciones de MoO ₃	68
Figura 4.9 Área correspondiente a la adsorción de NO sobre especies de Mo de catalizadores PtMo(2)/ γ -Al ₂ O ₃ con diferentes composiciones de Pt.....	69

TABLAS

Pág.

Tabla 2.1 Identificación de los catalizadores bimetálicos Pt-Mo soportados en tres diferentes alúminas comerciales.....	23
Tabla 2.2 Condiciones de operación para las reacciones de HDS de DBT y HID de Naftaleno.....	26
Tabla 2.3 Propiedades texturales y acidez total de las diferentes alúminas empleadas como soporte.....	27
Tabla 2.4 Composición másica medida por AA y relación atómica Pt/(Pt+Mo) en los catalizadores bimetálicos Pt-Mo soportados en diferentes alúminas.....	28
Tabla 2.5 Comportamiento en HDS y HID de catalizadores PtMo soportados sobre alúminas con diferentes características texturales.....	33

Título: Contribución a la Interpretación del Efecto de Sinergia de Catalizadores para Reacciones de Hidrodesulfuración e Hidrogenación *.

Autor: María Helena Pinzón Cárdenas **.

Director: Prof. Sonia Azucena Giraldo, Ingeniera Química, M.Sc., Ph.D.

Co-director: Prof. Aristóbulo Centeno H., Ingeniero Químico M.Sc., Ph. D.

Palabras Claves: Hidrotratamiento, hidrodesulfuración, Platino-Molibdeno, distribución de afinidad protónica, adsorción CO, adsorción NO.

RESUMEN

La industria de petróleo enfrenta estrictas regulaciones que se imponen a los combustibles en cuanto a contenido de azufre y aromáticos. El hidrotratamiento (HDT) es una de las alternativas más importantes para la reducción de estos compuestos, que se viene desarrollando integrando avances tecnológicos tanto en el área de proceso así como en la de desarrollo de los catalizadores. Este trabajo se enfoca a la interpretación de algunos parámetros que contribuyen al efecto de sinergia de sistemas bimetálicos no convencionales.

En este trabajo se estudió el efecto de la relación atómica Pt/(Pt+Mo), el contenido de metales y las características del soporte (alúmina) sobre la actividad y sinergia en las reacciones de HDT. Catalizadores Pt-Mo soportados sobre diferentes gama alúmina comerciales fueron preparados, caracterizados y evaluados en reacciones simultáneas de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrogenación de naftaleno. La caracterización de los catalizadores se realizó mediante Quimisorción de CO, distribución de afinidad protónica (PAD) y Adsorción de NO por Espectroscopia Infrarrojo. La relación atómica Pt/(Pt+Mo) influye drásticamente sobre el comportamiento catalítico y la formación de sitios activos es destacable a bajos contenidos de metales en los catalizadores. Los resultados de caracterización sugieren que el comportamiento de estos catalizadores es debido a un mejoramiento en la dispersión de las especies activas sobre el soporte, la cual se obtuvo a bajo contenido de metales y una relación atómica específica. La composición química superficial de la alúmina influye sobre la dispersión y podría estar asociada con una interacción específica entre el Pt y los grupos OH superficiales de la alúmina, así como también, con la formación y distribución de la fase activa de Mo expuesta sobre la superficie del soporte.

* Tesis Doctorado

** Escuela de Ingeniería Química. Doctorado en Ingeniería Química. Prof. Sonia Azucena Giraldo, Ingeniera Química, M.Sc., Ph.D

Title: Contribution to the Synergy Effect Interpretation of Hydrodesulfurization and Hydrogenation Catalysts *.

Author: María Helena Pinzón Cárdenas.

Advisor: Prof. Sonia Azucena Giraldo, Chemical Engineer, M.Sc., Ph.D **.

Co-advisor: Prof. Aristóbulo Centeno H., Chemical Engineer, M.Sc., Ph. D.

Keywords: hydrodesulfurization, hydrotreatment, platinum-molybdenum, Proton Affinity Distribution, CO adsorption, NO adsorption.

SUMMARY

Nowadays, petroleum industry faces more strict demands that are imposed to fuels, especially those related with sulfur and aromatic content. Hydrotreatment (HDT) is one of the most important alternatives to low them, integrating technological advances in the area of process as well as in the catalysts development. This work is focused in determining the influence of some parameters on synergy effect of non-conventional bimetallic systems.

The effect of Pt/(Pt+Mo) atomic ratio, metal content and the characteristics of the alumina support on activity and synergy in HDT reactions were studied. Pt-Mo supported on different commercial gamma alumina (γ -Al₂O₃) catalysts with different metals content were prepared and evaluated in simultaneous dibenzothiophene (DBT) hydrodesulfurization (HDS) and naphthalene hydrogenation (HYD) reactions. The characterization of the catalysts was performed using CO chemisorption, proton affinity distribution (PAD) and Infrared (IR) Spectroscopy of adsorbed NO. The Pt/(Pt+Mo) atomic ratio drastically influences the catalytic behavior. The formation of active sites with high activity and an important synergistic effect is enhanced at a very specific low metals composition of the catalysts. The characterization results suggest that the enhanced HDS and HYD activities are due to an improved dispersion of the active species on the support, which was reached at low metals content and a specific atomic ratio. Moreover, this improved dispersion was influenced by the surface composition of the alumina and could be associated with a specific interaction between the Pt and the hydroxyl groups of the alumina as well as with the formation and distribution of the Mo active phase exposed on the support.

* Ph. D Thesis

** Chemical Engineering School. Chemical Engineering Doctorate. Prof. Sonia Azucena Giraldo, Chemical Engineer, M.Sc., Ph.D

INTRODUCCIÓN GENERAL

Los avances en los estudios experimentales sobre el funcionamiento y papel que desempeñan los componentes del catalizador y su influencia sobre el efecto de sinergia han permitido obtener información valiosa acerca de los catalizadores convencionales de hidrodesulfuración (HDS). A pesar de disponer de una amplia información experimental, aún no se ha llegado a tener una visión completa sobre su funcionamiento y se dispone de poca información respecto a sistemas catalíticos diferentes de los convencionales, la cual podría permitir profundizar y aumentar el conocimiento general acerca del desempeño de los catalizadores para hidrotratamiento (HDT). Por esta razón y basados en resultados preliminares que se expondrán a lo largo del texto, se plantea la siguiente pregunta: ¿Qué factores influyen sobre las características de los componentes del catalizador y su funcionamiento en sistemas catalíticos bimetálicos Metal Noble-Mo soportados sobre γ - Al_2O_3 que proporcionen un incremento en la actividad respecto a los catalizadores convencionales y un marcado efecto de sinergia, a bajos contenidos de cada uno de los metales en reacciones de HDT?. Para obtener una respuesta, se presenta como trabajo de tesis el estudio y búsqueda de los factores que favorecen el efecto de sinergia en catalizadores bimetálicos Pt-Mo/ γ - Al_2O_3 en las reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación.

Este trabajo de tesis se divide en cuatro capítulos. En el capítulo 1 se ha realizado una revisión del estado del arte en general del HDT, catalizadores para HDT, sitios activos en catalizadores para HDT, efectos de cooperación, catalizadores no convencionales y se han planteado los objetivos y alcances de la investigación. El capítulo 2 está enfocado hacia la relación existente entre el contenido de metales y la relación atómica en los catalizadores bimetálicos Pt-Mo/ γ - Al_2O_3 con la dispersión del Pt como parte de la fase activa y la formación de sitios activos para HDS y HID. El capítulo 3 establece la relación entre las características texturales del soporte y la composición superficial de los catalizadores Pt-Mo soportados sobre diferentes alúminas comerciales y su actividad catalítica, específicamente apoyados en la distribución de afinidad protónica de los soportes y catalizadores. En el capítulo 4 se reúne información relacionada con la naturaleza de las fases activas de los catalizadores anteriormente mencionados y su relación con la promoción del efecto de sinergia por parte del Pt sobre la fase activa de Mo mediante la adsorción de NO. Cada uno de estos capítulos cuenta con una adecuada discusión de los resultados y sus correspondientes conclusiones. Por último, en la parte final del documento se presentan las conclusiones generales del trabajo.

1. ESTADO DEL ARTE Y PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 ESTADO DEL ARTE

1.1.1 GENERALIDADES

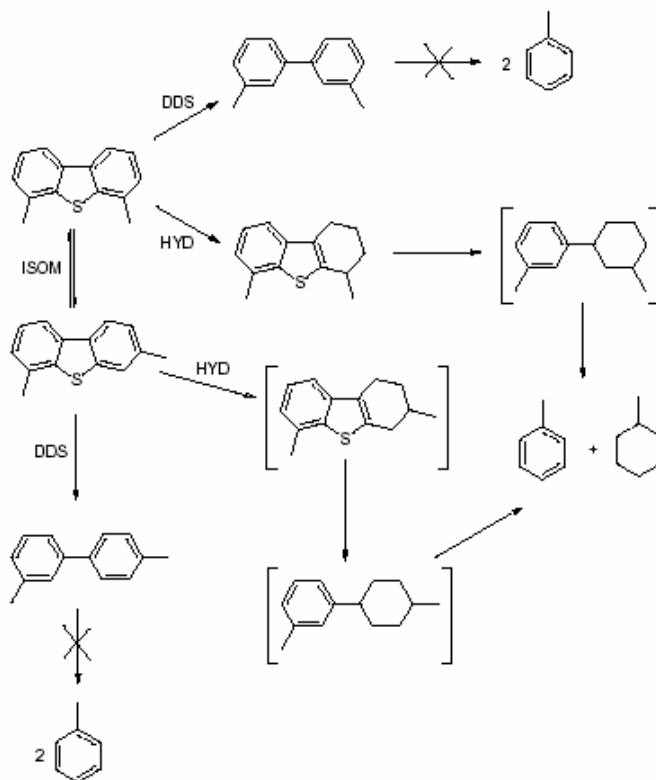
El proceso de refinación de las fracciones del petróleo para obtener productos que fundamentalmente se van a usar como combustibles se enfrenta a grandes retos tanto industriales como ambientales. Entre ellos cabe destacar: incrementar el rendimiento de destilados intermedios, procesar crudos cada vez más pesados debido a la disminución en el abastecimiento de crudos livianos y cumplir con las regulaciones ambientales cada vez más limitantes dirigidas a minimizar las emisiones de contaminantes como NO_x , y especialmente SO_x y aromáticos en los gases de escape. Dentro de los avances tecnológicos en los procesos para la eliminación de azufre existen tecnologías que no involucran hidrógeno para la descomposición catalítica de compuestos organosulfurados como: la formación de complejos de transferencia de carga [1-3] y la oxidación fotoquímica extractiva [4-7] entre otros. Sin embargo, la mayoría de procesos establecidos se basan en el hidrotratamiento (HDT), uno de los procesos catalíticos más importantes en la industria de la refinación [8,9].

En el HDT, se ponen en contacto una fracción del petróleo con hidrógeno en presencia de un catalizador bajo condiciones severas de operación; temperaturas de reacción entre 573 y 653 K y presiones de hidrógeno entre 3 y 7 MPa, con el fin de cambiar las características de los productos finales. En este proceso ocurren los siguientes grupos de reacciones: de hidropurificación, correspondientes a la remoción de heteroátomos como S, N, O y metales, de hidroconversión como es el caso de la hidrogenación (HID) y de isomerización [10,11].

Una de las reacciones de hidropurificación más significativas, involucrada en el proceso de HDT es la reacción de hidrodesulfuración (HDS); con esta reacción se pretende eliminar el azufre presente principalmente en estructuras heterocíclicas tales como tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT) y sus derivados. Este proceso se realiza usando catalizadores que contienen sulfuros de metales de transición [12]. La HDS se aplica a casi todas las fracciones del petróleo; generalmente en las fracciones más pesadas es más difícil la eliminación del azufre, ya que contiene compuestos con azufre menos reactivos. El DBT reacciona preferencialmente vía desulfuración directa sobre catalizadores convencionales $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [13] mientras que moléculas tipo DBT substituidos como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) se convierten principalmente vía HID e isomerización debido al fuerte impedimento estérico (*steric hindrance*) de los grupos metilo en la posiciones adyacentes al átomo de azufre del DBT. Estos grupos metilo dificultan la adsorción sobre la superficie del catalizador, necesaria para la ruta de

desulfurización directa [13,14]. En la Figura 1.1 se muestran las rutas de reacción anteriormente mencionadas, en este caso para el 4,6-DMDBT.

Figura 1.1 Esquema de reacción para la hidrodesulfurización del 4,6-dimetildibenzotiofeno. ISOM (isomerización), DDS (desulfurización directa) y HYD (hidrogenación).



El HDT juega un papel importante en las estrategias modernas de la refinería, integrando avances tecnológicos tanto en el área de proceso como en la de desarrollo de catalizadores. Algunas de las alternativas incluyen: HDT convencional, HDT con catalizadores modificados ó nuevos, y/o diseño específico del reactor, y una combinación de HDT con algún proceso químico adicional que permita mantener las especificaciones requeridas del combustible [15].

De las estrategias anteriormente mencionadas, el desarrollo de nuevos catalizadores para los procesos de HDT, es una de las más estudiadas en la actualidad por su relevancia para alcanzar los niveles exigidos en cuanto a contenidos de azufre y aromáticos en los combustibles. Las legislaciones de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) concernientes a la contaminación del aire, en muchos países han obligado a las refinerías a reducir considerablemente el contenido de azufre en las gasolinas, desde un promedio de 330-340 ppm en peso, hoy en día, a 50-10 ppm en peso para finales del año. Legislaciones futuras en USA y Europa requieren en el diesel niveles tan bajos como 10 ppm en peso, un nivel que muy pocas tecnologías

hoy en día pueden alcanzar sin significativos costos de operación [16]. Por esta razón se han dedicado crecientes esfuerzos en la búsqueda del conocimiento fundamental sobre el funcionamiento de los catalizadores en HDS que conduzcan a procesos llamados de “HDS profunda”, en los cuales el contenido de azufre en el producto final sea menor que el 0.05% en peso. La presencia no sólo de compuestos de azufre sino también de hidrocarburos aromáticos en los combustibles está regulada por las legislaciones ambientales que imponen un contenido de aromáticos en los combustibles inferior al 1% en volumen en USA y al 5% en Europa [16,17].

1.1.2 CATALIZADORES CONVENCIONALES PARA HDT

Los catalizadores que contienen Mo son utilizados para una gran cantidad de reacciones catalíticas como la metátesis de olefinas [18] y la oxidación selectiva de alcanos [19] ó alcoholes [20]. Sin embargo, la más amplia aplicación y una gran parte de los estudios fundamentales sobre los catalizadores de Mo soportados sobre Al_2O_3 , se han enfocado en su uso para propósitos de HDT [21]. Este tipo de catalizadores ha sido usado por más de 50 años y aún son objeto de investigaciones debido a las exigentes regulaciones ambientales relacionadas con la disminución del contenido de azufre en los combustibles. Las sustancias activas básicas en los catalizadores para HDT son el MoS_2 ó WS_2 (grupo VI), los cuales tienen la misma estructura cristalográfica.

Los catalizadores convencionales para hidrotratamiento se pueden describir como combinaciones de un elemento del grupo VIII con un elemento del grupo VI de la tabla periódica, soportados sobre un material estable y de alta superficie específica. Los elementos comúnmente usados corresponden a asociaciones de sulfuros metálicos de Co- Mo(W) y Ni-Mo(W) soportados en gamma alúmina y son reconocidos como los más activos y menos costosos sulfuros de metales de transición. En general, los catalizadores CoMo son más activos para la reacción de HDS y los sistemas NiMo son más activos para las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDN) e hidrogenación (HID). Estos óxidos se obtienen generalmente, mediante la impregnación del soporte con soluciones acuosas de las sales de los metales, seguida por una etapa de secado y posteriormente una etapa de calcinación [22]. Sin embargo, se usan otros procedimientos de fabricación [23-25]. Los metales en los catalizadores convencionales para HDS son activos como sulfuros. Las condiciones de reducción-sulfuración para estos catalizadores han sido descritas en la literatura [26-28]. Los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentan diferencias especialmente en su actividad de HDS cuando se usan diferentes mezclas de activación. Para estos catalizadores el mejor ambiente de activación corresponde a un procedimiento de reducción/sulfuración de los óxidos precursores de la fase activa con una mezcla $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$.

La mayoría de investigadores reconocen que los sulfuros de Mo ó W actúan como componentes activos y los sulfuros de Co ó Ni lo hacen como fases activas promotoras, las cuales se encuentran en menor cantidad y su función es incrementar la actividad catalítica del sistema [29-32].

Algunos factores relevantes en el comportamiento catalítico

El aumento de la actividad catalítica debido a la asociación de dos o más sulfuros en catalizadores convencionales se ha estudiado para reacciones de HDS y HID y se han determinado los factores más importantes que intervienen en él. La mayoría de los investigadores explican las diferencias en actividad encontradas con distintos catalizadores, por diferencias en las interacciones metal-soporte e interacciones entre los metales, las cuales conllevan a diferencias en dispersión [33-35,36], sulfuración [37-39] y/o morfología de las especies que conforman las fases soportadas [27,40]. Una revisión sobre los efectos de las modificaciones del soporte ha sido presentada por Luck [41]. La γ -alúmina es el soporte más utilizado para catalizadores de HDT debido a varias razones tales como: su facilidad de producción y manejo, su bajo costo, su estabilidad térmica y mecánica en condiciones de reacción y de regeneración, su carácter anfótero y a que su interacción con la fase o fases activas conduce a la obtención de sulfuros metálicos altamente dispersos [12]. Las alúminas poseen características específicas texturales (área superficial específica, distribución de tamaño de poro, volumen de poro) y superficiales (características ácido-base de los grupos hidroxilo) que son propias del origen de cada alúmina. La existencia sobre la alúmina de grupos hidroxilo superficiales con diferentes características ácidas o básicas permite una mayor o menor disponibilidad de sitios para interactuar con los aniones y/o cationes durante la impregnación [42,43]. Las interacciones entre los iones y la superficie se hacen más o menos fuertes dependiendo del cambio en la propia superficie; lo que conducirá a un efecto favorable o perjudicial en el comportamiento del catalizador final, producto de una mejor dispersión de las especies que conforman la fase activa.

Por otra parte, la cantidad de fase activa y la relación atómica Co/[Co+Mo] influyen considerablemente en las propiedades catalíticas. En general, se observa un máximo de sinergia catalítica para una relación atómica alrededor de 0.3 y una cantidad aproximadamente del 10% de Mo [44-46]. Los resultados provenientes de estas investigaciones sugieren que los sitios activos están localizados sobre el sulfuro de Mo (MoS_2) y de una u otra forma, no establecida por completo, el Co en alguno de sus posibles estados contribuye a incrementar la actividad y/o el número de estos sitios situados sobre el Mo [46,47]. Otros de los factores estudiados son las condiciones de activación. Portela [48] y Prada Silvy *et al.* [49] encontraron que a partir de precursores similares o idénticos es posible obtener catalizadores de propiedades muy diferentes para HDS dependiendo de las condiciones de sulfuración empleadas y que éstas influyen de forma diferente sobre la estructura y las propiedades texturales de los catalizadores y por lo tanto, en la formación de los sitios activos. En particular, el contenido de sulfuro de hidrógeno en la mezcla de reacción

influye sobre las propiedades catalíticas tanto en catalizadores convencionales [50,51] como también en catalizadores que contienen otros metales [52].

Aproximación a la Identificación de los Sitios Activos y su Funcionamiento

Los catalizadores de CoMo soportados se han investigado extensamente debido a su importancia en el proceso de HDS y muchos de estos esfuerzos se han centrado en el estudio de la naturaleza de los sitios activos presentes [53,54].

En la actualidad se acepta que la fase activa de los catalizadores de HDT es el MoS_2 (o WS_2) [55,56]. Este sulfuro está presente como láminas apiladas de estructura aproximadamente hexagonal, enlazadas entre sí por interacciones tipo Van der Waals [57]. Los átomos de Mo presentes en cada lámina están rodeados por cada lado con láminas de átomos de azufre, así cada Mo está enlazado a seis átomos de azufre. Una lámina tiene cerca de 0.6 nm de espesor. Sin embargo, en los bordes de cada lámina la estructura muestra defectos y los átomos de azufre pueden ser removidos bajo condiciones de reducción. Este fenómeno genera vacancias aniónicas las cuales son parte de los sitios activos para las reacciones de HID, estos son los llamados sitios insaturados de coordinación de Mo (*coordination unsaturated sites*, CUS de Mo). La fase del promotor Co puede estar presente bajo tres formas diferentes: como aluminatos de cobalto, como cristales de sulfuro de Co (Co_9S_8) y/o como átomos de Co localizados sobre los bordes de las láminas de sulfuro de Mo. El efecto principal del promotor sobre la HDS de moléculas tipo DBT es incrementar la velocidad del rompimiento del enlace C-S o posiblemente limitar el efecto de las restricciones estéricas. Este efecto fue atribuido a un mejoramiento de la basicidad de ciertas especies de azufre cercanas al promotor [58]. Chianelli *et al.* [59] propusieron que la sustitución del promotor sobre los bordes de las partículas de MoS_2 reduce el carácter aceptor del sitio superficial llenando el nivel electrónico localizado por encima del nivel de Fermi de los CUS, lo cual modifica a la vez no sólo el número de CUS sino su naturaleza.

Se han propuesto más de una docena de teorías para explicar el funcionamiento de los sitios activos y el efecto de sinergia en los catalizadores de HDT. Varios modelos han sido propuestos para tratar de explicar las variaciones observadas, muchos de ellos han sido rechazados o abandonados [60-71]. Los dos modelos más convincentes son el modelo “CoMoS” propuesto por Topsøe [72,73] y el modelo de control a distancia propuesto por Delmon [69,74].

El modelo de Topsøe considera que la fase activa o el sitio activo, es una asociación de los átomos de Co localizados en los bordes de las láminas de sulfuro de Mo. Así, la formación de tal estructura se conoce como fase CoMoS, a la cual se atribuye el origen de la sinergia. Este modelo presenta algunas deficiencias, entre las cuales cabe destacar que es un modelo estático, que no tiene en cuenta el fenómeno de

reestructuración que se produce durante la reacción debido al ambiente en el que ésta se lleva a cabo.

El modelo del control a distancia explica el efecto de sinergia de los catalizadores para HDS, considerando la formación o la promoción de los sitios activos sobre una fase, como consecuencia de la reacción entre la superficie de esta fase y una especie de hidrógeno móvil (hidrógeno spill-over, H_{so}) producido sobre una fase diferente; por lo tanto, este modelo involucra dos fases separadas. La teoría del control a distancia supone que el H_{so} cambia las características de los átomos de superficie potencialmente activos [75-77]. En el caso del MoS_2 (WS_2) remueve átomos de azufre ligados a un átomo de metal para crear una insaturación de coordinación triple CUS formando centros de HID. Una mayor concentración de H_{so} produce una reducción más profunda de la superficie. Es probable que pueda realizar la hidrogenólisis de un puente Mo-S-Mo y formar un grupo MoSH en un átomo de Mo vecino al átomo de insaturación triple. Tal átomo y su vecino MoSH constituyen un centro de hidrogenólisis de enlace carbono-heteroátomo (sitio para HDS). La especie de H_{so} proporciona así un control del número y de la naturaleza de los sitios activos. La activación del hidrógeno es un fenómeno dinámico que controla el estado superficial del catalizador durante su funcionamiento. Este modelo está de acuerdo con la consideración ampliamente aceptada, en la que los sitios de HDS son sitios más reducidos que los de HID [78-80]. Lo cual conduce a establecer la importancia de la presencia de un segundo metal en catalizadores de Mo soportados en alúmina, sobre la actividad y más específicamente sobre el efecto de sinergia para las reacciones de HDS. Así como permite, aclarar el funcionamiento del segundo metal, el papel que este desempeña y las razones de su comportamiento.

Exploración de Efectos de Cooperación o Sinergia

Debido a que el volumen de carga a hidrotratar en las refinerías es muy grande, un aumento en la actividad del catalizador por pequeño que sea, conlleva a importantes repercusiones económicas. Sin embargo, actualmente las investigaciones están más influenciadas por el desafío ambiental. El desarrollo de una nueva generación de catalizadores puede considerarse desde dos puntos de vista diferentes, bien sea mediante el mejoramiento de catalizadores existentes en busca de optimizar el método de preparación [81-85] o mediante la búsqueda de nuevas fases con un mejor comportamiento catalítico [59,86,87]. Recientemente, esta última alternativa se ha desarrollado con gran énfasis, debido a que considera adicionalmente la necesidad de nuevas fases para desulfurar moléculas más complejas y lograr una HDS profunda.

Dentro del mejoramiento de los catalizadores existentes, una de las alternativas posibles, esta relacionada con el dopaje de un catalizador convencional (conocido) con pequeñas cantidades de metales nobles [85,88,89].

El uso de nuevas fases activas de elementos con ciertas propiedades similares a las de los metales convencionales en la composición del catalizador, tales como los metales

nobles, constituye una de las posibilidades más importantes tanto en la aplicación de estos sistemas en el proceso de HDS, como para obtener información básica que permita profundizar en el conocimiento del funcionamiento y de las características fisicoquímicas de los catalizadores de HDT en general. Los metales de transición de los grupos VIb y VIIIb, que como sulfuros másicos muestran notables propiedades para la HDS [59,90,91] y propiedades hidrogenantes, se han convertido en los candidatos más propicios para la preparación de una nueva generación de catalizadores de HDT más eficaces. Pecoraro *et al.* [90] determinaron un efecto electrónico como determinante de la capacidad de los sulfuros de metales de transición para catalizar la reacción de HDS de DBT; este efecto electrónico está relacionado con la posición que el metal ocupa en la tabla periódica. Los sulfuros de metales de transición de la primera fila de la tabla periódica son relativamente inactivos, pero los de la segunda y tercera fila muestran un máximo de actividad cercana al Ru y Os proporcionando una curva típica de “volcán”. Los catalizadores más efectivos parecen ser aquellos que tienen capacidad de formar y regenerar vacancias de azufre más fácilmente en el ambiente de reacción. La aplicación de estos fundamentos se transfirió a catalizadores soportados conteniendo Mo, W, Co, Ni o Fe y posteriormente a la investigación de elementos contiguos a los anteriores, con propiedades similares. Fundamentalmente, se han estudiado metales como Ru, Pt y Pd en catalizadores monometálicos, bimetálicos, trimetálicos y “catalizadores mixtos” [52,92-98]. Recientemente Chianelli *et al.* [59] confirmaron el efecto principal entre la relación de la actividad y la posición que el metal ocupa en la tabla periódica e hicieron énfasis sobre los fundamentos electrónicos del principio de Sabatier aplicados a la catálisis de HDS. De forma similar, Ledoux *et al.* [99] han observado resultados comparables de incremento de actividad en HDS con sulfuros de metales de transición soportados sobre carbón en la HDS de tiofeno.

Por otra parte, Giraldo *et al.* [52,100,101] emplearon catalizadores másicos de MoS_2 mezclados mecánicamente con fases soportadas de sulfuros de metales nobles en la HDS de tiofeno y la HID de ciclohexeno, poniendo en evidencia el incremento de actividad observado respecto a la actividad de los sulfuros individuales y a la de los catalizadores convencionales debido a la presencia de los metales nobles.

1.1.3 CATALIZADORES NO CONVENCIONALES PARA HDT

Con el propósito de contribuir al entendimiento del comportamiento de los catalizadores para HDS y más específicamente al efecto de sinergia, se han investigado sistemas catalíticos diferentes a los convencionales, en particular, metales nobles (MN). Al igual que ocurre en los catalizadores convencionales de HDT, también en el caso de sistemas bimetálicos MN-Mo soportados sobre alúmina, el efecto de sinergia para las reacciones de HDS y HID se modifica dependiendo de las composiciones de las especies presentes en el catalizador, esto implica que la cantidad y naturaleza de sitios para HDS y HID sobre los sulfuros (MoS_2 o WS_2), inducida por la presencia del metal noble, depende fuertemente del metal y de su composición

[46,102]. Zdražil *et al.* [103,104] basaron su investigación con metales nobles sobre el estudio de reacciones de hidrogenación y de hidrogenólisis del enlace heteroátomo – carbono. Observaron que el Ru y el Pt favorecen más la hidrogenación, lo cual podría ser útil para disminuir el contenido de hidrocarburos aromáticos de algunos carburantes y promover la ruta de hidrogenación durante la HDS. Esto conduciría por ejemplo, a reducir las limitaciones estéricas que se presentan en moléculas del tipo 4,6-DMDBT [105]. Vasudevan y Fierro [106] establecieron la necesidad de entender el mecanismo de reacción en conjunto con la naturaleza del catalizador y del soporte, al usar catalizadores con sulfuros de metales de transición. Destacan que la falta de información adicional relacionada con la naturaleza de la superficie de nuevos catalizadores no permite obtener información fundamental útil.

Modificaciones, ya sean en la dispersión de los dos metales que conforman las fases activas así como en el tamaño, forma y estructura, pueden producirse cuando cambia la proporción de los metales [102,107]. Pereira da Silva *et al.* [108] estudiaron la interacción del Pt con diferentes concentraciones de Mo en catalizadores soportados sobre alúmina y encontraron que la presencia de cloro residual favorece la formación de partículas de Pt bien dispersas. Además, se presentan especies de PtMoO_x asociadas con la generación de un compuesto *bronze* (óxidos metálicos en los cuales los átomos de H son ocluidos) y la formación de nuevos sitios activos para reducción debido a la interacción del Pt con especies superficiales de Mo dependiendo de la temperatura de reducción del catalizador. A pesar de la gran cantidad de estudios relacionados con el uso de MN como parte de las fases activas de catalizadores para HDT, aún quedan por determinar las condiciones experimentales que permitan a estos catalizadores adquirir propiedades verdaderamente útiles, así como describir el fenómeno ó identificar la causa que proporcione dichas propiedades para las reacciones deseadas.

Recientemente, dentro de la búsqueda de catalizadores más activos para la HDS y HID varios autores han analizado la influencia de diferentes variables de preparación sobre el comportamiento de catalizadores con metales nobles (MN). En este sentido, en el Centro de Investigaciones en Catálisis de la Universidad Industrial de Santander, se realizaron una serie de estudios con catalizadores $\text{MNCMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y MNM/AlO_3 (MN = Pt, Pd, Ru o Rh) en los cuales se ha tenido en cuenta la influencia de algunas variables de preparación tales como: el orden de impregnación de los metales sobre el soporte [102,109], la temperatura de calcinación del MN [87,109], la impregnación del MN sobre el sulfuro o sobre el óxido de Mo [87], la temperatura y mezcla de activación [110,111], la presión parcial de H_2S en el ambiente de reacción [112] y la relación MN/Mo [102] sobre el comportamiento catalítico para las reacciones de HDS de dibenzotiofeno e HID de naftaleno. Los resultados obtenidos de estas investigaciones muestran que la presencia del MN en los catalizadores trimetálicos no influye en la misma magnitud sobre el efecto de sinergia que en el caso de catalizadores bimetálicos. En ambos grupos de catalizadores la impregnación del MN directamente sobre la superficie de la alúmina favorece la actividad. Por otra parte, las condiciones de calcinación, activación y el contenido de metales son específicas para

cada sistema catalítico y por lo tanto dependen de la naturaleza del MN. También se determinó que el H_2S presente en el ambiente de reacción no es un veneno para los catalizadores, sino que presenta un efecto de inhibición de la actividad tanto en HDS como en HID debido a su competencia con los reactantes en la adsorción sobre el sitio activo. Por último, se encontró que la relación atómica Pt/Mo que conduce a una mayor sinergia es menor que la relación óptima de metales encontrada para los catalizadores convencionales [44,46,102].

El comportamiento catalítico de los catalizadores PtMo/ γ - Al_2O_3 observado en trabajos preliminares, evidenció la influencia de la relación Pt/Mo sobre la actividad, selectividad y sinergia en reacciones simultáneas de HDS y HID [102]. Estos resultados sugieren la formación de sitios activos con mejores propiedades catalíticas y un marcado efecto de sinergia en los sistemas MN-Mo en comparación con los sistemas convencionales industrialmente empleados. Con base en dichos resultados, se busca en esta tesis adquirir una información más precisa sobre el funcionamiento de estos catalizadores, mediante la identificación y el estudio de los factores involucrados en la formación de sus sitios activos y los parámetros que determinan la naturaleza y la cantidad de estos sitios.

1.2 OBJETIVOS Y CONTENIDO DE LA TESIS

Los resultados preliminares con el sistema catalítico PtMo/ γ - Al_2O_3 indican la presencia de centros para hidrogenólisis del enlace C-S de gran actividad y evidencian a su vez la existencia de un efecto notable de sinergia principalmente para contenidos bajos de Pt y Mo. Los sitios activos con el mejor comportamiento catalítico se forman para diferentes proporciones y contenidos de metales que los encontrados en los catalizadores convencionales CoMo/ γ - Al_2O_3 [102].

Con base en estos resultados se plantea la necesidad de interpretar el fenómeno de formación de sitios activos con una mayor actividad y un notable efecto de sinergia al asociar bajas cantidades de Mo y Pt en un catalizador bimetalico soportado en alúmina. Lo cual requiere el análisis del efecto de los parámetros que influyen sobre el fenómeno de sinergia, tales como: las características fisicoquímicas del soporte, la dispersión, la vecindad de las fases y la naturaleza de las fases activas formadas en el catalizador que le proporcionan al MN la capacidad de favorecer el comportamiento catalítico desempeñando roles diferentes. La importancia de estudiar el sistema PtMo/ γ - Al_2O_3 se centra en: el comportamiento atípico respecto a la relación atómica óptima y a los bajos contenidos de Mo, comparados con los empleados en los catalizadores convencionales [113,114]; y la ausencia de formación de especies inactivas al interaccionar el Pt con la alúmina.

Específicamente se propone: (i) contribuir a la interpretación del fenómeno que hace que se formen sitios activos con una mayor actividad y un destacado efecto de sinergia al asociar pequeñas cantidades de Mo (~2%) con Pt (~0.5) en catalizadores

bimetálicos soportados, (ii) estudiar la influencia de la composición y la relación Pt/Mo sobre la formación de sitios activos para HDS y HID, y (iii) establecer una comparación de la influencia de la composición y la relación de metales entre los sistemas Pt-Mo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ (sistema convencional) que permita generar información adicional que sirva de apoyo en la búsqueda del conocimiento y comprensión de la estructura y modo de operación de los catalizadores para HDT.

Para lograr los anteriores objetivos se ha tenido en cuenta las características superficiales de la alúmina dentro de las cuales están el área superficial específica y la composición superficial (distribución de los grupos OH en el caso de la alúmina). Los catalizadores Pt - Mo soportados se han preparado, teniendo en cuenta las siguientes variables: diferentes γ -Al₂O₃ comerciales, diferentes composiciones de metales e iguales relaciones atómicas de metales en el catalizador. Las características estructurales y fisicoquímicas, tanto de estos catalizadores como de los catalizadores empleados en trabajos preliminares, que permitieron plantear la hipótesis básica de esta investigación, se han establecido mediante técnicas tales como quimisorción de CO, espectroscopia infrarroja con adsorción de NO y distribución de afinidad protónica (PAD).

La quimisorción de CO se utilizó para establecer la dispersión del Pt en cada uno de los catalizadores. Mediante esta técnica se busca determinar si el contenido de Pt y la relación atómica Pt/(Pt+Mo) influye sobre la disponibilidad de las fases activas y sugerir el papel de cada uno de los metales sobre el comportamiento catalítico. La interacción entre los metales y el soporte evaluada mediante PAD busca establecer si la naturaleza de los metales favorece la formación y distribución de fases más o menos activas al impregnar Pt y Mo sobre soportes con diferente distribución superficial de grupos hidroxilo. La influencia de las variables de preparación de los catalizadores sobre la actividad de HDS se correlacionó con las características de adsorción de NO mediante espectroscopia IR considerando las características superficiales y naturaleza de las fases que constituyen los catalizadores.

La evaluación del comportamiento de los catalizadores sintetizados se realizó con una carga modelo representativa de las fracciones pesadas de crudos tratadas en el proceso de HDS y HID, en un equipo de flujo continuo con un reactor de lecho fijo en condiciones típicas del proceso a nivel industrial. Los resultados obtenidos se han correlacionado con los obtenidos mediante la caracterización, para contribuir a elucidar la influencia de los factores de preparación sobre el efecto de sinergia de los catalizadores y el papel de cada uno de los componentes en catalizadores bimetálicos Pt-Mo soportados sobre alúmina para reacciones de HDS y HID. Se ha realizado un análisis comparativo de estos resultados con los encontrados en la literatura para los catalizadores convencionales.

La relación atómica Pt/Mo, el bajo contenido de metales y la tendencia de éstos a depositarse sobre unos determinados sitios del soporte pueden influir sobre la

dispersión y distribución de las especies que conforman las fases activas. El Pt podría desempeñar un papel sobre el Mo promoviendo la formación de la fase activa en éste y a su vez tener un funcionamiento independiente como fase activa para las mismas reacciones. Es decir, el Pt actuaría como promotor (como el Co o Ni en los catalizadores convencionales) e independientemente como fase activa, bien sea como fases diferentes o compuestos de dos metales favoreciendo la formación de sitios mas reducidos altamente activos en HDS.

1.3 BIBLIOGRAFÍA

1. M. Macaud, E. Schulz, M. Vrinat and M. Lemaire, Chem. Commun. (2002) 2340.
2. V. Meille, E. Schulz, M. Vrinat and M. Lemaire, Chem. Commun. (1998) 305.
3. A. Milenkovic, E. Schulz, V. Meille, D. Lofferda, M. Forissier, M. Vrinat, P. Sautet and M. Lemaire, Energy Fuels 13 (1999) 881.
4. Y. Shiraishi, T. Hirai and I. Komasaawa, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 203.
5. Y. Shiraishi, Y. Taki, T. Hirai and I. Komasaawa, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 3310.
6. Y. Shiraishi, Y. Taki, T. Hirai and I. Komasaawa, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 4538.
7. Y. Shiraishi, T. Hirai and I. Komasaawa, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 293.
8. K. Knudsen, B. Cooper and H. Topsøe, Appl. Catal. A 189 (1999) 205.
9. T. Weber, R. Prins and R. Van Santen, in: Transition Metal Sulfides, Chemistry and Catalysis, Kluwer Academic Publishers, Vol. 60, NATO ASI Series 3, Dordrecht, 1998.
10. M.V. Landau, Catal. Today 36 (1997) 393.
11. D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix and M. Vrinat, J. Mol. Catal. A 211 (2004) 179.
12. H. Topsøe and B.S. Clausen, F.E. Massoth, in: Catalysis, Science and Technology, J.R. Anderson, M. Boudard (Eds.), Vol. 11, Springer, Berlin, 1996.
13. M. Egorova and R. Prins, J. Catal. 224 (2004) 278.
14. M. Egorova and R. Prins, J. Catal. 221 (2004) 11.
15. I. Babich and J. Moulijn, Fuel 82 (2003) 607.
16. EPA, control of air pollution from new motor vehicles: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements, *Federal Register*, 2001, 66, 5101.
17. Directive of the European Parliament and of the Council on the Quality of Petrol and Diesel Fuels, Brussels, COM. 2003.
18. J. Handzlik, J. Stoch, J. Ogonowski and M. Mikołajczyk, J. Mol. Catal. A 157 (2000) 237.
19. L. Savary, G. Costentin, F. Maugé, J.C. Lavalley, J. El Fallah, F. Studer, A. Guesdon and H. Poceblanc, J. Catal. 169 (1997) 287.
20. J.M. Tatibouët, S. Méret, K. Malka, J. Saussey, J.C. Lavalley and M. Che, J. Catal. 161 (1996) 873.
21. R. Prins, Adv. Catal. 46 (2001) 399.

22. R. Prins, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis, G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp (Eds.) VCH, Weinheim, 1997, 1908.
23. A. Venezia, V. Parola, G. Deganello, D. Cauzzi, G. Leonardi and G. Predieri, Appl. Catal. A 229 (2002) 261.
24. L. Kaluza, Z. Vít and M. Zdražil, Appl. Catal. A 282 (2005) 247.
25. J. Lee, H. Kim and S. Moon, Appl. Catal. B 41 (2003) 171.
26. R. Prada Silvy, F. Delannay, P. Grange and B. Delmon, Appl. Catal. A 46 (1989) 113.
27. P.J. Mangnus, E.K. Poels and J.A. Moulijn, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1818.
28. S.I. Kim and S.I. Woo, Appl. Catal. A 74 (1991) 109.
29. C. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, Mc Graw-Hill, New York, 1991, 375.
30. P. Vasudevan and J.L.G. Fierro, Catal. Rev. Sci. Eng. 31 (1996) 161.
31. J. Grimblot, Catal. Today 41, (1998) 111.
32. M. Zdražil, Catal. Today 3 (1988) 269.
33. J. Ramírez, L. Ruiz-Ramírez, L. Cedeño, V. Hale, M. Vrinat and M. Breyse, Appl. Catal. A 93 (1993) 163.
34. R. Leliveld, A. Van Dillen, J. Geus and D. Koningsberger, J. Catal. 165 (1997) 184.
35. R. Leliveld, A. Van Dillen, J. Geus and D. Koningsberger, J. Catal. 171 (1997) 115.
36. G. Schuit and B. Gates, AIChE 19 (1973) 417.
37. Zh.B. Wei, Q. Xin, X.X. Guo, P. Grange and B. Delmon, Appl. Catal. 75 (1991) 179.
38. S. Damyanova, A. Spojakina and K. Jiratova, Appl. Catal. A 125 (1995) 257.
39. S. Yoshinaka and K. Segawa, Catal. Today 45 (1998) 293.
40. K. Pratt, J. Sanders and V. Chistov, J. Catal. 124 (1990) 416.
41. F. Luck, Bull. Soc. Chim. Belg. 100 (1991) 781.
42. A. Lycourghiotis, Preparation of Supported Catalysts by Equilibrium Deposition-Filtration in: Preparation of Catalysts VI, Poncelet *et al.* Eds., 1995, 95.
43. N. Spanos, I. Vodornis and A. Lycourghiotis, J. Catal. 124 (1990) 301.
44. F. Massoth, J. Catal. 36 (1975) 164.
45. V. De Beer, J. Duchet and R. Prins, J. Catal. 72 (1981) 369.
46. B. Delmon, XIII Simp. Iberoam. de Catálisis, Segovia, 1992, Vol. 1, I-1.
47. A. Farragher and P. Cossee, in: "Proc. 5th Int. Congr. Catal.", North Holland, Amsterdam, 1973, 1301.
48. L. Portela, Identification and Characterization of the Active Sites of Hydrodesulfurization Catalysts, Thèse de Docteur en Sciences Appliquées, Université Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, Belgique, 1993.
49. R. Prada Silvy, P. Grange and B. Delmon, in: Catalysis in Petroleum Refining 1989, D.L. Trimm *et al.* (Eds.) Vol. 53, Elsevier Science Publisher, Amsterdam, 1990, 233.
50. M. Ferrari, S. Bosmans, R. Maggi, B. Delmon and P. Grange, in: Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, Studies in Surface Science and Catalysis, B. Delmon, G. Froment and P. Grange (Eds.) Vol. 127, Elsevier Science, 1999, 85.
51. S. Kasahara, T. Shimisu and M. Yamada, Catal. Today 35 (1997) 59.
52. S. Giraldo, P. Grange and B. Delmon, Appl. Catal. A 107 (1993) 101.

53. T. Korányi and Z. Paál, *Appl. Surf. Sci.* 52 (1991) 141.
54. R. Leliveld, J. Van Dillen, J. Geus and D. Koningsberger, *J. Catal.* 175 (1998) 108.
55. G.F. Froment, *Catal. Today* 98 (2004) 43.
56. H. Topsøe, B. Hinnemann, J. Nørskov, J. Lauritsen, F. Besenbacher, P.L. Hansen, G. Hytoft, R.G. Egeberg and K.G. Knudsen, *Catal. Today* 107-108 (2005) 12.
57. R. Prins, V. De Beer and G. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31, (1989) 1.
58. F. Bataille, J. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse and S. Kasztelan, *J. Catal.* 191 (2000) 409.
59. R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner and H. Toulhoat, *Appl. Catal.* 227 (2002) 83.
60. J. Lipsch and G. Schuit, *J. Catal.* 15 (1969) 179.
61. G. Hagenbach, Ph.Courty and B. Delmon, *J. Catal.* 31 (1973) 264.
62. G. Schuit and B. Gates, *AIChE* 19 (1973) 417.
63. R. Voorhoeve and J. Stuiiver, *J. Catal.* 23 (1971) 243.
64. A. Farragher and P. Cossee, in: "Proceeding of the 5th International Congress on Catalysis" J. Hightower (Ed.), Palm Beach (1972), North Holland, Amsterdam, 1973, 1301.
65. Y. Okamoto, H. Nakano, J. Shimokawa, T. Imanaka and S. Teranishi, *J. Catal.* 50 (1977) 447.
66. J. Brinen and W. Armstrong, *J. Catal.* 54 (1978) 157.
67. S. Harris and R. Chianelli, *J. Catal.* 98 (1986) 17.
68. H. Topsøe, B. Clausen, N. Topsøe and P. Zuthen, in: *Catalysis in Petroleum Refining 1989*, Vol. 53, D.L. Trimm *et al.* (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1990, 26.
69. B. Delmon, in: *Catalysis in Petroleum Refining 1989*, D.L. Trimm *et al.* (Eds.) Vol. 53, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1990, 1.
70. M. Ledoux, G. Maire, S. Hontzer and O. Michaux, in: "Proc. 9th International Congress on Catalysis", The Chemical Institute of Canada, Calgary, 1988, Vol. 1, 74.
71. M. Ledoux, O. Michaux, G. Agostini and P. Panissod, *J. Catal.* 96 (1985) 189.
72. H. Topsøe, B. Clausen, R. Candia, C. Wivel and S. Morup, *J. Catal.* 68 (1981) 433.
73. C. Wivel, R. Candia, B. Clausen and H. Topsøe, *J. Catal.* 68 (1981) 453.
74. B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 104 (1995) 173.
75. B. Delmon. *C.R. Hebdo, Séances Acad. Sci. (Paris) Serie C*, 1979, 289, 173.
76. B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 88 (1979) 979.
77. B. Delmon, *Ind. Eng. Chem. Eng.* 20 (1980) 639.
78. R. Pille, C. Yu and G. Froment, *J. Mol. Catal.* 94 (1994) 369.
79. S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, *Appl. Catal.* 13 (1984) 127.
80. S. Kasztelan, J. Jalowiecki, A. Wambeke, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96 (1987) 1003.
81. T. Klimova, D. Solís and J. Ramírez, *Catal. Today* 43 (1998) 135.

82. M. Vrinat, D. Letourneur, R. Bacaud, V. Harlé, B. Jouguet and C. Leclercq, in: Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, Studies in Surface Science and Catalysis, B. Delmon, G. Froment and P. Grange (Eds.) Vol. 127, 1999, 153.
83. R. Iwamoto and J. Grimblot, in: Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, Studies in Surface Science and Catalysis, B. Delmon, G. Froment and P. Grange (Eds.) Vol. 127, 1999, 169.
84. L. Le Bihan, C. Mauchaussé, E. Payen and J. Grimblot, in: Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, Studies in Surface Science and Catalysis, B. Delmon, G. Froment and P. Grange (Eds.) Vol. 127, 1999, 105.
85. M. Cattenot, C. Geantet, C. Glasson and M. Breysse, Appl. Catal. A 213 (2001) 217.
86. T. Paskach, S. Hilsenbeck, R. Thompson, R. McCarley and G. Schrader, J. of Alloys and Compounds 311 (2000) 169.
87. M. Pinzón, L. Meriño, A. Centeno and S. Giraldo, in: Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, Studies in Surface Science and Catalysis, B. Delmon, G. Froment and P. Grange (Eds.) Vol. 127, 1999, 97.
88. X. Vanhaeren, New Catalysts for the Deep Removal of Sulfur by Hydrogenolysis and for the Hydrogenation of Aromatics, These de Docteur en Sciences Agronomiques et Ingénierie Biologique, Université Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, Belgique, 1997.
89. J. Vargas, Comportamiento de Catalizadores Trimetálicos MNCMo/ γ -Al₂O₃ (MN=Pt, Ru y Pd) en Reacciones de Hidrotratamiento, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, UIS, Bucaramanga, Colombia, 2000.
90. T. Pecoraro and R. Chianelli, J. Catal. 67 (1981) 430.
91. T. Ho, R. Chianelli and A. Jacobson, Appl. Catal. A 114 (1994) 127.
92. A. Ishihara, M. Nomura and T. Kabe, J. Catal. 150 (1994) 212.
93. J. De Los Reyes, M. Vrinat, C. Geantet, M. Breysse and J. Grimblot, J. Catal. 142 (1993) 455.
94. J. De Los Reyes and M. Vrinat, Appl. Catal. A 103 (1993) 79.
95. D. Lee, I. Lee and S. Woo, Appl. Catal. A 109 (1994) 195.
96. J. Zotin, M. Cattenot, J. Portefaix and M. Breysse, Bull. Soc. Chim. Belg. 104, (1995) 213.
97. B. Delmon, Actas XIV Simp. Iberoam. de Catal., Concepción-Chile, 1994, Vol. 1, I-1.
98. P. Grange and X. Vanhaeren, Catal. Today 36 (1997) 375.
99. M. Ledoux, O. Michaux, G. Agostini and P. Panissod, J. Catal. 102 (1986) 275.
100. S. Giraldo, P. Grange and B. Delmon, in: New aspects of Spill-over Effect in Catalysis, Studies in Surface and Catalysis, T. Inui, K. Fujimoto, T. Uchijima, M. Masai (Editors) Vol. 77, Elsevier, Amsterdam, 1993, 345.
101. S. Giraldo, P. Grange and B. Delmon, Actas XIV Simp. Iberoam. de Catal., Concepción – Chile, Vol. 3, 1994, 1357.
102. M. Vergara, Influencia de la Relación Platino – Molibdeno en Catalizadores de Hidrotratamiento sobre su Comportamiento en Reacciones de Hidrodesulfuración e Hidrogenación, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2001.

103. M. Zdražil, *Catal. Today* 3 (1988) 269.
104. Z. Vít, D. Gulková, L. Kaluza and M. Zdražil, *J. Catal.* 232 (2005) 447.
105. M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* 224 (2004) 278.
106. P. Vasudevan, J.L.G. Fierro, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31 (1996) 161.
107. J. De Los Reyes, A. Barrera, J. Valencia, J. Escobar and T. Viveros, *Actas XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Oporto, 2000, 339.
108. M. Antunes. Pereira da Silva, R.A. Mello Vieira, M. Schmal, *Appl. Catal. A* 190 (2000) 177.
109. J. Vargas, Y. Pedraza, S. Ríos, A. Centeno and S. Giraldo, *Actas XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Sociedad Venezolana de Catálisis, Venezuela, 2002.
110. L. Meriño, A. Centeno and S. Giraldo, *Appl. Catal. A* 197 (2000) 61.
111. A. Estupiñán, S.A. Giraldo and A. Centeno, *Actas XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Sociedad Venezolana de Catálisis, Venezuela, 2002, 1062.
112. M.A. Grimaldos, S.A. Giraldo and A. Centeno, *Actas XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Sociedad Venezolana de Catálisis, Venezuela, 2002.
113. P. Grange, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 21 (1980) 135.
114. Y. Xie, Y. Zhu, B. Zhao and Y. Tang, *Preparation of Catalysts VII*, B. Delmon, P. Jacobs, R. Maggi, J. Martens, P. Grange and G. Poncelet (Eds.) Vol. 118, Elsevier Science, 1998, 441.

2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Mo/ γ -Al₂O₃ ACTIVOS PARA HIDRODESULFURACIÓN

2.1 INTRODUCCIÓN

Respecto a catalizadores bimetálicos para HDT no convencionales (MN-Mo) existe poca información acerca de la influencia de la relación MN/Mo sobre el mejoramiento de la actividad y la promoción del efecto de sinergia. Con el fin de proporcionar algunas luces y contribuir al avance en el conocimiento respecto al funcionamiento de los catalizadores bimetálicos soportados, en el CICAT se prepararon catalizadores bimetálicos Pt-Mo soportados sobre diferentes alúminas: manteniendo una composición constante de uno de los metales y diferentes contenidos del otro metal ó con igual relación atómica y diferente contenido total de metales. El comportamiento catalítico de este sistema bimetalico se mejoraba en comparación con el de los catalizadores convencionales, indicando nuevas oportunidades para el desarrollo de catalizadores altamente activos en HDS. Por lo cual, en este trabajo se propuso analizar el efecto que tiene la relación Pt-Mo sobre la dispersión en estos catalizadores bimetálicos soportados en alúmina, ya que de acuerdo con la literatura [2,3] una estrategia para mejorar el funcionamiento de los catalizadores es aumentar la dispersión de los sitios activos.

El objetivo era determinar los factores que adicionales a la composición de los metales pueden estar promoviendo el efecto de sinergia y la conformación de sitios activos para HDS profunda en sistemas como el PtMo/ γ -Al₂O₃. La actividad para HDS de dibenzotiofeno y para HID de naftaleno muestra que la relación atómica influye drásticamente sobre el comportamiento catalítico. La formación de sitios altamente activos se reduce a un intervalo estrecho de bajo contenido de metales en los catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃ y la dispersión es mayor para estas relaciones específicas de composición.

2.2 ESTADO DEL ARTE

El MoS₂ es el compuesto activo más importante en los catalizadores usados en procesos de HDT para remover el azufre de las fracciones del petróleo. Consecuentemente, se han llevado a cabo estudios experimentales para tratar de definir los sitios activos sobre la superficie del catalizador y determinar el mecanismo de reacción involucrado [4,5]. Se sabe que los bordes de los cristales de sulfuro de molibdeno adecuadamente reducidos juegan un papel esencial en la reacción. Sin embargo, el mecanismo de la formación de los sitios activos y la configuración estructural exacta de los átomos aún no han sido totalmente definidos. Actualmente, el modelamiento computacional proporciona una posible aproximación,

contribuyendo a una predicción de la naturaleza de los sitios activos del catalizador [6,7].

Partiendo de la importancia que tienen los catalizadores de Co(Ni)-Mo en el proceso de HDT y buscando diseñar catalizadores con mejores propiedades catalíticas para este proceso, se han propuesto sistemas de catalizadores basados en el uso de sulfuros de metales nobles (MN) como fases activas [8-12]. Sin embargo, aún no está claro como trabajan estos sistemas. También se desconoce en gran parte cuales son las condiciones más apropiadas de preparación de los catalizadores para obtener su mejor funcionamiento. Por otra parte, estos nuevos sistemas podrían contribuir al conocimiento fundamental acerca del funcionamiento de los catalizadores en el proceso de HDT debido a su funcionamiento diferente al de los catalizadores convencionales en cuanto a comportamiento catalítico y a condiciones de preparación.

2.2.1 DISPERSIÓN DE LOS COMPONENTES ACTIVOS–ADSORCIÓN DE CO

La dispersión del metal es una característica fundamental de los catalizadores que contienen metales soportados. La dispersión se define como la fracción de los átomos de metales que hacen parte de la(s) fase(s) activa(s) expuestos sobre la superficie, constituye uno de los parámetros fundamentales y por lo tanto determinante del comportamiento catalítico. Se han dedicado muchos esfuerzos a la determinación de la dispersión metálica usando métodos físicos o químicos. Los métodos químicos se basan en la quimisorción selectiva de una molécula sonda y permiten directamente la determinación del número de átomos metálicos superficiales siempre que la estequiometría de la quimisorción sea conocida [13-15]. La quimisorción se diferencia de la fisisorción en la especificidad de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente (sólo se produce en unos centros determinados) y la formación de un enlace químico de elevada energía. Esta especificidad permite emplear la quimisorción en la determinación del área metálica de un catalizador cuando se utiliza como adsorbato una molécula, capaz de interaccionar exclusivamente con centros metálicos.

En la práctica, la quimisorción es la técnica más difundida para la determinación de la dispersión porque ésta puede realizarse fácilmente en aparatos sencillos. En el caso general de catalizadores de hidrogenación, el H₂ y el CO son las moléculas sonda más frecuentemente usadas [16-18]. La información proporcionada por esta técnica para la medición de dispersión en catalizadores sulfurados se ha usado con éxito parcial y los resultados de dispersión de Pt son fiables. Para catalizadores sin sulfurar, la información aportada por esta técnica no es directamente correlacionable con la fase activa; sin embargo, se puede asumir que las interacciones metálicas en el catalizador sulfurado provengan desde el estado precursor de la fase activa.

La quimisorción de la molécula sonda puede realizarse de formas diferentes. Una de ellas está basada en la cuantificación de la cantidad de molécula sonda adsorbida

mediante el mismo procedimiento que la fisisorción de N_2 , que puede llamarse estático. También se puede emplear, en el caso de los metales que adsorben rápidamente, la quimisorción por pulsos. Esta última técnica consiste en introducir pequeños volúmenes de molécula sonda en diferentes intervalos de tiempo y medir la cantidad de molécula sonda adsorbida mediante un detector TCD.

Numerosos trabajos han sido desarrollados apoyados en los resultados de quimisorción de CO. Shu *et al.* [19] analizaron el efecto del área superficial de la sílica, en catalizadores Ni_2P soportados. Estos autores encontraron una relación directamente proporcional entre la actividad en HDS del 4,6-DMDBT, y la dispersión y el área superficial del soporte respectivamente. Mientras que para catalizadores de sulfuro de Mo soportados en carbón envenenado con fósforo, Bowens *et al.* [20] mediante quimisorción de CO y FTIR, encontraron que el envenenamiento del catalizador no está relacionado con la disminución en la dispersión de la fase activa sino con un bloqueo de las vacancias aniónicas debido a la formación de PH_3 . En otro trabajo, realizado por Perrichon *et al.* [21], las mediciones de dispersión en catalizadores de Pt soportados en CeO_2-ZrO_2 , mostraron que para un amplio intervalo de composiciones del soporte, la dispersión del Pt es mayor que en el caso de utilizar como soporte CeO_2 ó ZrO_2 puros.

2.2.2 ALGUNOS FACTORES QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO

La actividad catalítica por posibles interacciones de los componentes activos con el soporte, puede aumentar o disminuir como resultado de factores importantes los cuales influyen en la dispersión y debido a la morfología de los componentes activos. Idealmente, lo que se desearía es que cada átomo o molécula del componente activo estuviera expuesto y accesible sobre la superficie. El aumento en la dispersión por la disminución en el tamaño de las partículas ó cristales de la fase activa alteran la proporción de átomos en los bordes y en las esquinas de los cristales de MoS_2 y las vacancias aniónicas asociadas. El soporte puede influir también sobre la reactividad al favorecer la exposición de algunos planos cristalográficos en preferencia a otros; sus cambios morfológicos pueden cambiar no solo la actividad sino también la selectividad de los catalizadores [22]. Las interacciones metal soporte influyen no sólo en la dispersión sino también en la reducción y sulfuración de los componentes activos [23].

De acuerdo con la literatura [22,25] está bien establecido que la eficiencia del catalizador soportado depende principalmente de la dispersión de la fase activa, la cual a su vez, es influenciada por la naturaleza del óxido soportado y por el método de preparación del catalizador y en particular por su activación. En catalizadores MoO_3/Al_2O_3 para HDS, Okamoto *et al.* [22] demostraron que la dispersión de las especies de óxido de Mo está influenciada por parámetros de preparación de acuerdo al siguiente orden de importancia: área superficial del soporte >> proceso de secado >

volumen de la solución de impregnación $>$ pH de la solución impregnante y temperatura de calcinación. Siempre hay una interacción óptima entre el soporte y el componente activo. En los sistemas de Mo soportados, los catalizadores $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ han sido objeto de recientes investigaciones, entre las que se incluyen la determinación de la dispersión del óxido/sulfuro de molibdeno. Chary *et al.* [24] estimaron la dispersión del Mo soportado en TiO_2 por quimisorción de oxígeno y relacionaron los cambios en la estructura de la fase Mo como una función de la cantidad de Mo depositada. El óxido de Mo en bajas cantidades, se encontró presente en un estado amorfo, altamente disperso y su caracterización sugiere que la reducción del MoO_3 procede en dos etapas e incrementa con el contenido de Mo en el catalizador.

Un aspecto importante de los catalizadores convencionales para HDS es que muestran un máximo de actividad para contenidos de Mo entre 10 - 15%, cantidad correspondiente a la formación de la monocapa de MoO_3 y que la dispersión del MoS_2 disminuye a mayores contenidos de Mo [25]. Lee *et al.* [26] investigaron el efecto de la carga de Mo sobre la actividad de catalizadores preparados sonoquímicamente para la HDS profunda de 4,6-DMDBT. Estos investigadores encontraron que los catalizadores preparados sonoquímicamente muestran mayores actividades en HDS que los preparados convencionalmente, especialmente para altos contenidos de Mo, lo cual se debe principalmente a un mejoramiento en la dispersión de los cristales de MoS_2 para contenidos de metal mayores a los necesarios para formar la monocapa.

Salerno *et al.* [27] investigaron el efecto del método de impregnación (co-impregnación e impregnación seca secuencial) y el orden de incorporación de los precursores de las fases activas de Ni y Mo sobre la estructura y la actividad catalítica en HDT de catalizadores Ni-Mo soportados sobre una montmorillonita pilareada. Estos investigadores encontraron que la actividad de los catalizadores era sensible al método de impregnación y al orden de incorporación del Ni y el Mo, influyendo fuertemente en la dispersión, la distribución de las fases metálicas y sus propiedades texturales. En la impregnación secuencial cuando el Mo es impregnado antes que el Ni, la dispersión del Mo mejora durante la etapa de impregnación del Ni y éste tiende a formar especies Ni-Mo-O precursoras de la fase activa “Ni-Mo-S” que favorecen la actividad. Estos autores también obtuvieron una mayor actividad catalítica preparando los catalizadores Ni-Mo por co-impregnación ya que la presencia simultánea del Ni y el Mo favorece aún más la dispersión del Mo y la formación de la fase Ni-Mo-O. Hensen *et al.* [28] observaron, para el catalizador convencional CoMo/carbón preparado por impregnación seca, además de una alta dispersión de las partículas de sulfuro de Co sobre los bordes de los cristales de MoS_2 , la creación de un nuevo tipo de sitio “Co-Mo-S” responsables de la elevada actividad para HDS.

En el estudio de catalizadores con metales nobles, Sun *et al.* [29] intercambiaron una fase de sulfuro de Ru sobre diferentes zeolitas desaluminizadas y obtuvieron catalizadores muy activos para la hidrogenación de aromáticos en presencia de azufre.

Además de una fuerte acidez, la mayoría de las zeolitas desaluminizadas presentan un área superficial muy elevada y por tanto una mejor actividad de estos catalizadores, la cual está relacionada a una mayor dispersión de la fase activa de RuS_2 . Un área superficial elevada permite obtener notables dispersiones de las especies metálicas soportadas [30-32]. Por otra parte Cinibulk *et al.* [33] estudiaron catalizadores bimetalicos Ir-Mo/ Al_2O_3 para reacciones de HDS y HID encontrando que la adición de Ir al catalizador de Mo/ Al_2O_3 tiene un efecto positivo sobre las actividades en ambas reacciones. Este efecto fue mayor cuando el Ir fue depositado sobre el catalizador Mo/ Al_2O_3 presulfurado atribuyendo estos resultados a una mayor dispersión de la fase de sulfuro de Ir.

2.3 PARTE EXPERIMENTAL

El análisis del comportamiento catalítico de los sistemas bimetalicos Pt-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se busca relacionar directamente con la dispersión del Pt. Teniendo en cuenta a su vez, la promoción y formación de sitios activos al considerar factores tales como: (i) área superficial específica del soporte, para lo cual se utilizan alúminas de diferente área superficial sobre las cuales se impregnan iguales contenidos de metales o igual número de átomos de Pt y Mo por unidad de área, y (ii) la variación del contenido de metales que se impregna en cada una de las alúminas comerciales empleadas. La dispersión del Pt se medirá mediante la quimisorción de CO sobre el Pt en los catalizadores sin sulfurar. Estos resultados no pueden tener una relación estrecha con los catalizadores activados. Sin embargo, se asumirá que las interacciones en los catalizadores sulfurados provienen de su estado precursor. Adicionalmente algunas características tanto del soporte como de los catalizadores se determinarán mediante la utilización de técnicas como isothermas de adsorción-desorción de N_2 , TPD de amoníaco y absorción atómica.

2.3.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Soportes.

Se utilizaron tres $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comerciales: Procatalyse, Condea y La Roche, las cuales se designan por las letras P, C y LR respectivamente, y los resultados correspondientes a sus características texturales se muestran en la sección 2.4, Tabla 2.3. Los granos de cada una de las alúminas originales se tamizaron y se usaron granos con un tamaño comprendido entre 0.3 y 0.6 mm. Una vez tamizadas, las muestras de alúmina (en cada caso 11 g de alúmina) se secaron con flujo de aire sintético seco (99.995% Oxígenos de Colombia, $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) durante 90 min y posteriormente se calcinaron bajo el mismo flujo, incrementando lentamente la temperatura a una velocidad de $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta 773 K y esta se mantuvo durante 4 h. Una vez calcinada cada una de las alúminas, se evaluaron sus características texturales.

Compuestos predecesores.

Las soluciones de impregnación se prepararon a partir de sales de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA) $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ (MERCK, > 99%) y ácido hexacloroplatínico hidratado $(\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ (SIGMA, ~38% Pt).

Catalizadores.

Los catalizadores se prepararon mediante impregnación húmeda sucesiva a partir de las soluciones acuosas de cada una de las sales precursoras. En cada uno de los casos se prepararon 5 g de catalizador. Inicialmente se impregnó el Mo. Una solución acuosa de HMA se puso en contacto con la alúmina, en cantidades correspondientes a la composición del catalizador. La solución y la alúmina se dejaron en contacto durante 2 h y luego se evaporó el agua al vacío a 308 K y 50 rpm. El sólido resultante se secó bajo flujo de aire calentándolo gradualmente a $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 393 K y se mantuvo esta temperatura durante 12 h. A continuación se pasó a la etapa de calcinación aumentando la temperatura a una velocidad de $8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta 773 K y manteniéndola por un período de 4 h, así se obtuvo el óxido de Mo soportado ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) sin ninguna pérdida de Mo durante la calcinación, lo cual fue confirmado por análisis de absorción atómica. Sobre este catalizador se impregnó el Pt, a partir de 20 ml de solución acuosa de la sal precursora aproximadamente. El catalizador en solución se mantuvo en reposo durante 4 h hasta alcanzar la estabilización de su pH, se eliminó el disolvente evaporando al vacío, se secó y se calcinó a las mismas condiciones que las empleadas en la impregnación de Mo.

De esta manera, se prepararon en total ocho catalizadores bimetalicos Pt-Mo soportados sobre las tres diferentes alúminas (P, C y LR), depositando contenidos iguales de Pt y Mo sobre cada una de las alúminas, e igual número de átomos de cada uno de los metales por unidad de área de la alúmina correspondiente. Estos catalizadores se identifican como se muestra en la Tabla 2.1. En esta misma tabla se presentan las series de catalizadores preparadas y evaluadas en trabajos preliminares y que generaron la hipótesis de partida de esta investigación. El catalizador Pt(0.5)Mo(2)/P corresponde a una muestra común para todas las series de catalizadores.

Tabla 2.1 Identificación de los catalizadores bimetalicos Pt-Mo soportados sobre alúmina.

Catalizador		
0.07 át. Pt y 0.39 át Mo por unidad de área [nm^2] de la alúmina (relación atómica Pt/(Pt+Mo) = 0.15)		
Pt(0.5)Mo(2)/P		
Pt(0.3)Mo(1.3)/C		
Pt(0.7)Mo(2.9)/LR		
Contenido de metales constante, diferente alúmina		
Pt(0.25)Mo(2)/P		
Pt(0.25)Mo(2)/C		
Pt(0.25)Mo(2)/LR		
Pt(0.5)Mo(2)/P		
Pt(0.5)Mo(2)/C		
Pt(0.5)Mo(2)/LR		
Contenido de Pt constante, contenido de Mo variable		
Pt(0.5)Mo(1)/P		
Pt(0.5)Mo(2)/P		
Pt(0.5)Mo(4)/P		
Pt(0.5)Mo(8)/P		
Pt(0.5)Mo(15)/P		
Contenido de Mo constante, contenido de Pt variable		
Pt(0.25)Mo(2)/P		
Pt(0.5)Mo(2)/P		
Pt(0.8)Mo(2)/P		
Pt(1)Mo(2)/P		
Contenido variable de metales a relaciones atómicas constantes		
0.07	0.15	0.27
Pt(0.25)Mo(2)/P	Pt(0.5)Mo(2)/P	Pt(1)Mo(2)/P
Pt(0.5)Mo(4)/P	Pt(1)Mo(4)/P	Pt(2)Mo(4)/P
Pt(x)Mo(y)/Alúmina: x = %p nominal Pt, y = %p nominal MoO ₃ . P=Procatalyse, C=Condea, LR=La Roche		

2.3.2 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE Y DE LOS CATALIZADORES

Las técnicas de caracterización usadas fueron adsorción-desorción de N₂ y desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco para caracterizar el soporte, y absorción atómica y quimisorción de CO para los catalizadores en su estado precursor óxido. La información obtenida se refiere al área superficial, distribución y tamaño de poros, acidez total, contenido de metales y dispersión de Pt respectivamente. Finalmente se analizó el comportamiento de los catalizadores en las reacciones

simultáneas de HDS y HID con una carga modelo representativa de las fracciones del petróleo.

Isotermas de Adsorción - Desorción de Nitrógeno

Las isotermas de adsorción-desorción del soporte se obtuvieron en un equipo NOVA 1200 (Quantachrome) en el cual se utilizó como adsorbato nitrógeno grado UAP (Aga Fano). Con esta técnica se determinaron las características texturales (área superficial BET, volumen total de poros (VTP) y distribución de tamaño de poros (DTP)) de las tres alúminas comerciales utilizadas. 0.15 g de muestra se sometieron a una desgasificación en vacío a 373 K durante 10 h. La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K se construyó para el intervalo de presiones relativas entre 0.1 y 0.3. La superficie específica BET (Brunauer, Emmett y Teller) y la distribución del tamaño de poros (DTP) aplicando el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda) [34] fueron calculados mediante los programas incorporados en el NOVA 1200.

Desorción a Temperatura Programada (TPD) de Amoníaco

Para realizar la determinación de la acidez total de las alúminas empleadas se realizó la desorción de amoníaco a temperatura programada en un equipo CHEMBET 3000 (Quantachrome).

Una muestra de 0.3 g de alúmina, se secó en flujo de N_2 (grado UAP Aga Fano) ($20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) a 393 K durante 1 hora. Seguidamente se sometió a flujo de NH_3 puro (Aga Fano) ($30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) a una temperatura de 373 K durante 15 min. A esta misma temperatura se hizo fluir He (UAP, Aga Fano) como gas de arrastre el tiempo necesario para eliminar el NH_3 fisisorbido. Bajo flujo de He, se inicio el calentamiento a $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta 773 K. El amoníaco desorbido se atrapó en una solución de 0.4% en peso de ácido bórico y se tituló con ácido sulfúrico 0.1 N para determinar la acidez en función del número de equivalentes gramo de NH_3 por gramo de muestra [35].

Absorción Atómica

Se usó esta técnica para determinar el contenido metálico en cada uno de los catalizadores. Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer 2380. Cada muestra de catalizador (0.2 - 0.5 g) se disolvió en ácido clorhídrico al 20% v/v según la Norma ASTM D 1977-91 y la solución se aforó a un volumen de 50 ml. Con esta solución se realizaron las mediciones de contenido metálico utilizando curvas de calibración preestablecidas con soluciones estándar de Mo (0 – 20 ppm) y de Pt (0 – 80 ppm).

Quimisorción de CO

La determinación de la dispersión de Pt usando mediciones de quimisorción de CO fue realizada tanto a los catalizadores preparados como se describe en la sección 2.3.1; así como también, a tres series de catalizadores bimetalicos Pt-Mo soportados sobre alúmina Procatalyse, preparados y evaluados catalíticamente en un trabajo anterior [1]. Estos últimos catalizadores corresponden a: una primera serie, catalizadores con un contenido de 0.5 %p de Pt y contenido variable de MoO₃ (1 – 15 %p); la segunda serie, catalizadores con un contenido de 2 %p de MoO₃ constante y contenidos de Pt en un intervalo entre 0.25 y 1 %p; y la tercera serie, catalizadores con contenidos variables de ambos metales e igual relación atómica Pt/(Pt+Mo) (relación atómica nominal ~ 0.15) (Tabla 2.1).

Las medidas de quimisorción de CO fueron realizadas en un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2705. La muestra de catalizador fue sometida a un tratamiento de reducción “in situ” previo a la quimisorción de CO. Una muestra de 0.20 g de catalizador en su estado oxidado se redujo a 573 K durante 2 h bajo flujo de H₂. Seguidamente, se dejó enfriar a temperatura ambiente en flujo de He. A la muestra se le inyectaron pulsos de volúmenes constantes de CO (71.7 µl por pulso) a temperatura ambiente, hasta alcanzar su saturación. Se midió el consumo de CO con ayuda de un detector de conductividad térmica (TCD).

Con el fin de determinar que las medidas de dispersión se refieren exclusivamente al platino, se evaluaron unos blancos, correspondientes a los catalizadores monometalicos de Mo. Tanto los catalizadores pretratados mediante el procedimiento descrito anteriormente así como también, a estos catalizadores sometidos a un pretratamiento de reducción a mayor temperatura, se les realizó la quimisorción de CO sin presentarse adsorción de ésta molécula durante el procedimiento. Con base en estos resultados, se estableció que bajo las condiciones del pretratamiento de reducción de los catalizadores PtMo/γ-Al₂O₃, no hay reducción total ni parcial de la fase de Mo y por lo tanto, no hay cambios en los resultados correspondientes a la dispersión de Pt. Es decir, la quimisorción tiene lugar exclusivamente sobre el Pt. La desviación de las medidas de dispersión de Pt mediante este procedimiento se encuentra entre 1 - 2%.

Se asumió que la estequiometría de quimisorción del CO corresponde a una molécula de CO absorbido por átomo de Pt [36]. La dispersión del Pt se calculó como la relación entre el número de átomos de Pt expuestos sobre la superficie que adsorbieron CO respecto a la cantidad total de Pt presente en el catalizador, medida por AA.

2.3.3 DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO

El comportamiento catalítico se evaluó usando una carga modelo compuesta por 2 %p Dibenzotiofeno (DBT) (C₁₂H₈S, Acros, 99%) como compuesto refractario

representativo de los compuestos de azufre y 3 %p Naftaleno ($C_{10}H_{10}$, comercial) como compuesto insaturado de tipo aromático disueltos en Ciclohexano (C_6H_{12} , comercial). Se empleó 2 %p Hexadecano ($C_{16}H_{34}$, JTBaker, 100%) como estándar interno para el análisis de la fracción condensable del producto de la reacciones.

La evaluación de los catalizadores se llevó a cabo en un equipo de flujo continuo con un reactor de lecho fijo. Se emplearon partículas de catalizador de un tamaño entre 0.3 – 0.6 mm, adecuado para evitar las limitaciones difusionales internas y se determinaron las condiciones de operación verificando experimentalmente la ausencia de limitaciones difusionales externas [37]. 0.5 g de catalizador, diluidos en un lecho de esferas de vidrio, fueron activados “in situ” antes de su evaluación catalítica. El catalizador se secó a 393 K bajo flujo de nitrógeno durante 1 h calentando a $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; seguidamente, se puso en contacto con una mezcla de H_2/H_2S (85/15 v/v) incrementando la temperatura a una velocidad de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta 673 K y manteniéndolo a esta temperatura durante 2 h.

Las condiciones de operación del sistema de reacción utilizadas para la evaluación de los catalizadores se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Condiciones de operación para las reacciones de HDS de DBT y HID de naftaleno

Variable	Valor
Temperatura	583 K
Presión	5 MPa
Flujo de carga líquida	$30\text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$
Relación H_2 /carga líquida	500 v/v
Cantidad de Catalizador	0.5 g
Lecho catalítico	0.032 m
Diámetro del reactor	0.0127 m

El alimento y los productos líquidos de la reacción se analizaron por cromatografía de gases, en un cromatógrafo Hewlett Packard 6890 equipado con un detector FID. Se empleó una columna HP-5 (Crosslinked 5% PH ME Silicone) $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ y como gas de arrastre He grado analítico (99.999% pureza, Oxígenos de Colombia).

La actividad catalítica para HDS y HID se expresa por el porcentaje de conversión (%C) calculadas en base al cambio de la concentración de DBT y de naftaleno respectivamente entre la entrada (C_o) y la salida del reactor (C_f) medidas una vez alcanzado el estado estable.

La intensidad de sinergia se expresa como el exceso de conversión respecto a su conversión teórica (C_t). Esta última calculada como la suma aritmética de las contribuciones de las conversiones experimentales de cada uno de los catalizadores monometálicos con igual contenido de fase activa que en el catalizador bimetalico. Considerando que el grado de dispersión de los sulfuros metálicos sobre la alúmina es el mismo en el catalizador bimetalico que en el monometálico. Así, la intensidad de sinergia (I_{sin}) se calcula mediante la Ecuación (2.1), donde C es la conversión experimental del catalizador bimetalico.

$$\%I_{sin} = \frac{C - C_t}{C_t} * 100 \quad (2.1)$$

La selectividad se expresa según la Ecuación (2.2) como la relación entre la conversión de HDS (C_{HDS}) con respecto a la conversión de HID (C_{HID}) medidas una vez se ha alcanzado el estado estacionario.

$$S_{HDS/HID} = \frac{C_{HDS}}{C_{HID}} \quad (2.2)$$

La reproducibilidad de los resultados se verificó con el catalizador Pt(0.5)Mo(2) soportado sobre alúmina Procatalyse. Este catalizador se preparó y evaluó catalíticamente varias veces bajo las condiciones de operación anteriormente mencionadas. Con los resultados obtenidos se calculó la desviación estándar, la cual tiene un valor de 0.32 basada en la conversión de HDS.

2.4 RESULTADOS

2.4.1 PROPIEDADES TEXTURALES Y ACIDEZ DE LOS SOPORTES

Los resultados de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD) realizadas a cada una de las alúminas empleadas como soporte se muestran en la Tabla 2.3. Los resultados obtenidos mediante el análisis BET permiten observar diferencias considerables en el área superficial (A_{BET}) y en el volumen total de poros (VP) de cada una de las alúminas utilizadas.

Tabla 2.3 Propiedades texturales y acidez total de las diferentes alúminas empleadas como soporte.

Alúmina	A_{BET} [m ² .g ⁻¹]	VP [cm ³ .g ⁻¹]	DPP [Å]	Acidez [μeq NH ₃ .g ⁻¹]
Condea (C)	140	0.23	67	254
Procatalyse (P)	215	0.63	116	324

La Roche(LR)	310	0.50	65	345
--------------	-----	------	----	-----

A_{BET} = área superficial específica BET; VP = volumen poros

DPP = Diámetro promedio poros

La alúmina La Roche tiene la mayor área superficial. El orden decreciente de acuerdo al área superficial corresponde a La Roche > Procatalyse > Condea. El diámetro promedio de poros es similar para las alúminas Condea y La Roche y significativamente menores que para la alúmina Procatalyse; la distribución de tamaño de poro para las alúminas utilizadas se encuentra dentro del intervalo de tamaño correspondiente a los mesoporos. El volumen de poro en orden decreciente es Procatalyse > La Roche > Condea.

Los resultados de TPD de NH_3 muestran algunas diferencias de acidez total entre las alúminas utilizadas. En este caso, la acidez de las alúminas Procatalyse y La Roche es similar mientras que la alúmina Condea presenta una acidez total menor. Así como en el caso del área superficial, la acidez de la alúmina Procatalyse tiene un valor intermedio comparado con las otras dos alúminas utilizadas.

2.4.2 COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES

En la Tabla 2.4 se presenta la composición real de los catalizadores, obtenida mediante análisis de absorción atómica, y la relación atómica Pt/(Pt+Mo) de los catalizadores preparados.

El contenido de metales está de acuerdo con los contenidos nominales planteados para los catalizadores evaluados. Los catalizadores estudiados corresponden a catalizadores bimetalicos Pt-Mo soportados en alúmina con dos relaciones atómicas Pt/(Pt+Mo) diferentes (aproximadamente 0.13 y 0.06) y a su vez catalizadores con igual relación atómica Pt/(Pt+Mo) (aproximadamente 0.13) pero diferente contenido de metales.

Tabla 2.4 Composición másica medida por AA y relación atómica Pt/(Pt+Mo) en los catalizadores bimetalicos PtMo soportados en diferentes alúminas

Catalizadores	Contenido de Metales [%p]		Rel. Atómica* Pt/(Pt+Mo)
	Pt	MoO ₃	
0.07 át. Pt y 0.39 át Mo por unidad de área [nm ²] de la alúmina (relación atómica Pt/(Pt+Mo) = 0.15)			
Pt(0.5)Mo(2)/P	0.43	2.10	0.131
Pt(0.3)Mo(1.3)/C	0.28	1.35	0.133

Pt(0.7)Mo(2.9)/LR	0.65	3.01	0.137
-------------------	------	------	-------

Contenido de metales constante, diferente alúmina

Pt(0.5)Mo(2)/C	0.46	2.15	0.136
Pt(0.5)Mo(2)/P	0.43	2.10	0.131
Pt(0.5)Mo(2)/LR	0.42	2.02	0.133
Pt(0.25)Mo(2)/C	0.21	2.11	0.068
Pt(0.25)Mo(2)/P	0.20	2.12	0.065
Pt(0.25)Mo(2)/LR	0.20	2.04	0.067

Pt(x)Mo(y)/ γ -Alúmina, x = %p Pt, y = %p MoO₃

C = Condea, P = Procatalyse, LR = La Roche. *Relación atómica real

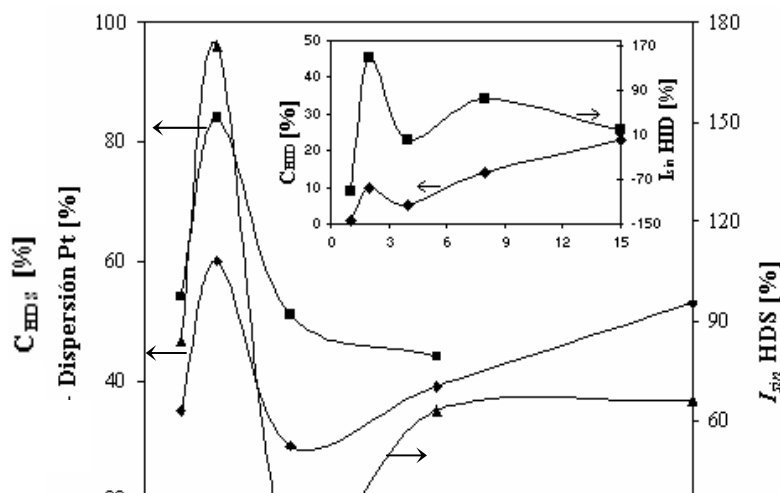
2.4.3 RESULTADOS DE DISPERSIÓN Y COMPORTAMIENTO CATALÍTICO

Los resultados que se presentan a continuación muestran la influencia del contenido de metales, la relación atómica de los metales y las características superficiales y texturales del soporte en los catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃ sobre la dispersión del Pt y a su vez sobre la formación de sitios activos en catalizadores bimetalícos PtMo/ γ -Al₂O₃ para HDS y HID.

Influencia del contenido de Molibdeno

En la Figura 2.1 se muestra la dispersión y el comportamiento catalítico (conversión e intensidad de sinergia) en función del contenido de MoO₃ para las reacciones de HDS y HID (recuadro de la Figura 2.1). La influencia del contenido de Mo sobre la dispersión del Pt en los catalizadores Pt-Mo/ γ -Al₂O₃, para un contenido de platino constante de 0.5 %p, muestra claramente una región de alta dispersión del Pt a contenidos de MoO₃ menores del 4 %p. Esta región presenta el máximo valor en dispersión de Pt para un contenido de MoO₃ de alrededor de un 2% p. Resultados preliminares [1] mostraron unas tendencias similares en la actividad y la sinergia de estos catalizadores en la misma región. Mientras que en la región de composiciones de óxido de Mo entre 4 – 15 %p, los valores de dispersión de Pt, actividad y sinergia aumentan ligeramente hasta hacerse aproximadamente constantes (menores que los alcanzados en la región anteriormente mencionada) para los mayores contenido del MoO₃ estudiados.

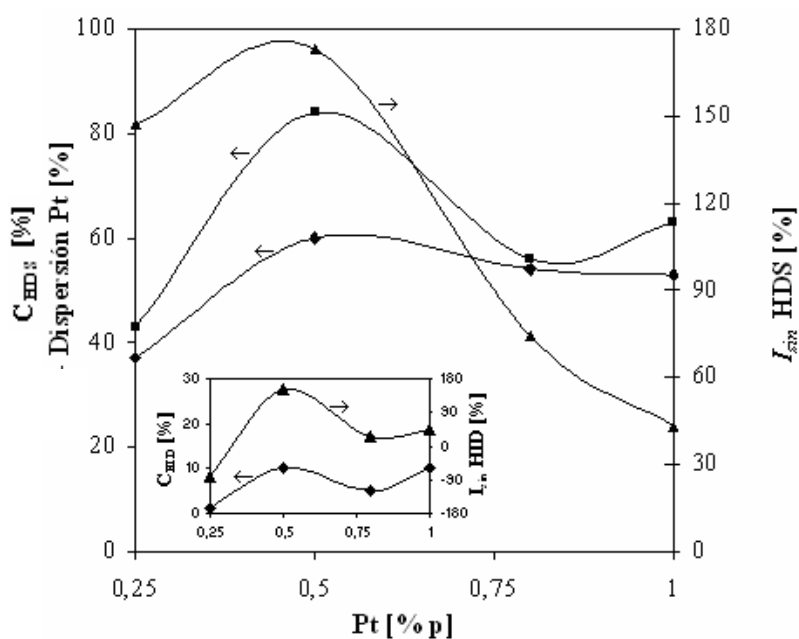
Figura 2.1 Dispersión de Pt (■), Conversión C (◆) e Intensidad de sinergia I_{sin} (▲) en las reacciones de HDS y HID (recuadro) de catalizadores Pt(0.5)Mo(y)/ γ -Al₂O₃(P).



Influencia del contenido de Platino

En la Figura 2.2 se presenta la influencia del contenido de Pt sobre la dispersión y el comportamiento catalítico de los catalizadores Pt-Mo/ γ -Al₂O₃ con un 2 %p de MoO₃ y contenidos de Pt en un intervalo desde 0.25 a 1 %p para las reacciones de HDS y HID. Al incrementar el contenido de Pt en el catalizador, la dispersión aumenta hasta llegar a un valor máximo. Después de este valor disminuye progresivamente tendiendo a estabilizarse en un valor constante para altos contenidos de Pt. Los catalizadores estudiados presentan un máximo en dispersión a una composición de 2 %p MoO₃ y 0.5 %p Pt y este máximo coincide con el máximo tanto de actividad catalítica como de intensidad de sinergia para la reacción de HDS [1]. Al igual que en los resultados de la Figura 2.1, se sigue manteniendo una misma tendencia entre comportamiento catalítico, sinergia y dispersión del platino tanto para la HDS como para la HID.

Figura 2.2 Dispersión de Pt (■), Conversión C (◆) e Intensidad de sinergia I_{sin} (▲) en las reacciones de HDS y HID de catalizadores Pt(x)Mo(2)/ γ -Al₂O₃(P).

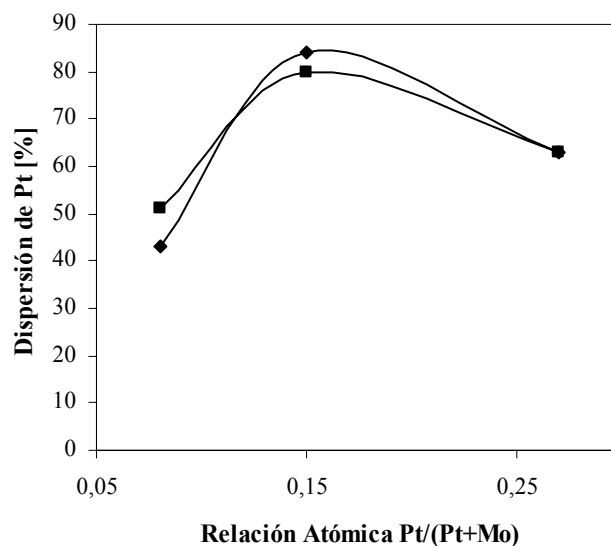


De las Figuras 2.1 y 2.2 es importante destacar que la sinergia es considerablemente más significativa cuando los catalizadores contienen bajas composiciones de metales.

Influencia de la Relación Atómica Pt/(Pt+Mo)

Los resultados de dispersión de Pt en función de la relación atómica Pt/(Pt+Mo) para dos contenidos diferentes de óxido de Mo se muestran en la Figura 2.3. Las curvas de dispersión de Pt muestran la misma forma para los catalizadores con contenidos de 2 y 4 %p de óxido de Mo. Ambas curvas presentan, un máximo de dispersión a un valor de relación atómica Pt/(Pt + Mo) de aproximadamente 0.15. Así mismo, para la relación atómica Pt/(Pt + Mo) de 0.15 en el catalizador Pt(0.5)-Mo(2)/ γ -Al₂O₃ se observa tanto la mayor dispersión como el mejor comportamiento catalítico, correspondiendo al catalizador con menor contenido de MoO₃.

Figura 2.3 Dispersión de Pt en los catalizadores Pt(x)Mo(y)/ γ -Al₂O₃(P) en función de la relación atómica para dos contenidos diferentes de MoO₃: (◆)Pt(x)Mo(2) y (■)Pt(x)Mo(4).



Influencia Área Superficial del Soporte

La dispersión y el comportamiento catalítico de los catalizadores bimetalógicos con el mismo contenido de Pt y Mo (Pt(0.5)Mo(2)), y de catalizadores PtMo teniendo constante el número de átomos por unidad de área a una relación atómica de 0.15 soportados sobre cada una de las alúminas utilizadas se muestran en las Figuras 2.4 y 2.5 respectivamente.

La dispersión del Pt y el comportamiento de los catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃ presenta la misma tendencia. Para la composición Pt(0.5 %p)-Mo(2 %p), el catalizador soportado sobre la alúmina Procatalyse es el que muestra mayor dispersión y comportamiento catalítico comparado con las otras dos alúminas. Los catalizadores

soportados sobre alúminas Condea y La Roche muestran similares dispersión, actividad y sinergia.

Figura 2.4 Dispersión de Pt ($\equiv$) y comportamiento catalítico: % C_{HDS} ($\parallel$), % I_{sinHDS} ($\odot$), % C_{HID} () de catalizadores bimetalicos Pt(0.5)Mo(2) soportados sobre tres diferentes alúminas: C ($140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), P ($215 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ó LR ($310 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

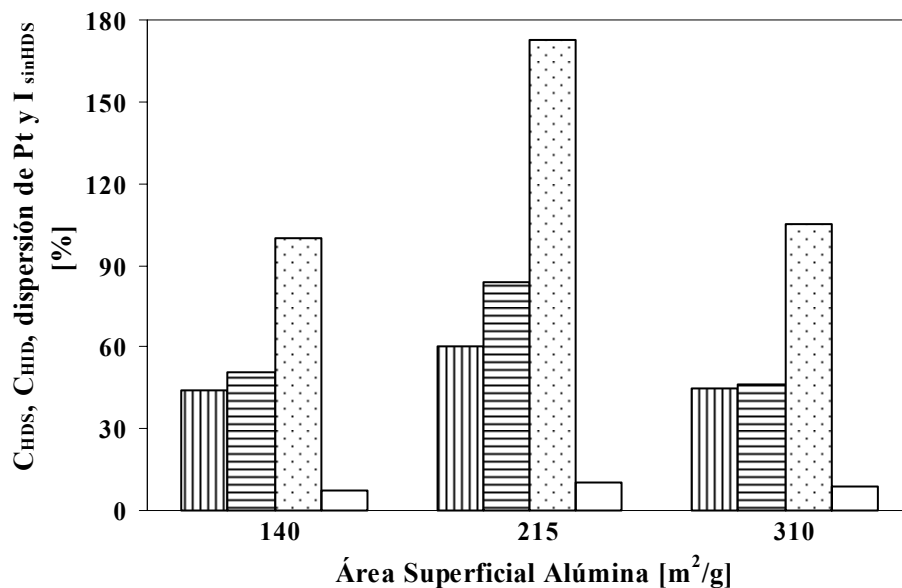
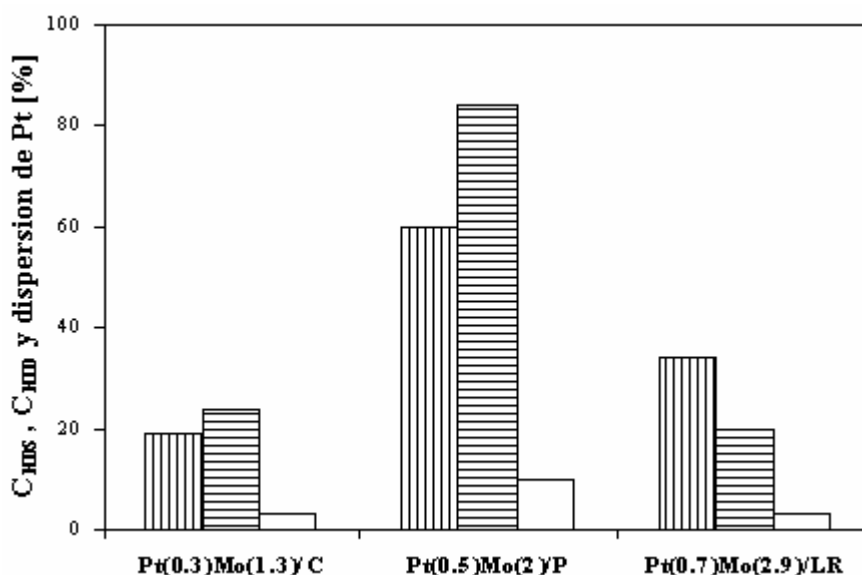


Figura 2.5 Dispersión de Pt ($\equiv$), Conversión en HDS ($\parallel$) y Conversión en HID () de catalizadores bimetalicos Pt(x)Mo(y)/ γ - Al_2O_3 con el mismo número de átomos por unidad de área ($0.07 \text{ át. Pt}/\text{nm}^2$ y $0.39 \text{ át. Mo}/\text{nm}^2$) del soporte (relación atómica Pt/(Pt+Mo) = 0.15)



Los resultados de dispersión de Pt con las propiedades texturales de la alúmina no muestran una relación directa o tendencia definida, entre la dispersión de Pt y el área superficial específica del soporte. Así mismo, la dispersión está influenciada por el contenido de metales en los catalizadores. La mayor dispersión se obtiene cuando se impregnan los metales sobre la alúmina P sugiriendo la probable existencia de una relación entre el número de átomos por unidad de área superficial específica. Sin embargo, los catalizadores con número de átomos de Pt y Mo constantes por m² de alúmina siguen presentando una mayor dispersión y actividad cuando se utiliza como soporte la alúmina Procatalyse que cuando se soportan en las otras dos alúminas. La actividad disminuye de acuerdo al tipo de alúmina en el siguiente orden: P > LR > C. La actividad de los catalizadores impregnados sobre la alúmina con menor área superficial es menor que la actividad de los catalizadores impregnados sobre las otras alúminas.

Los resultados mostrados en las Figuras 2.4 y 2.5 sugieren que además de la dispersión y de las consideraciones sobre el área superficial específica del soporte hay que tener en cuenta también las características o propiedades químicas del soporte como es su distribución de grupos hidroxilos superficiales como factor influyente en el comportamiento catalítico; estas consideraciones serán evaluadas y analizadas específicamente en los capítulos posteriores.

Tabla 2.5 Comportamiento en HDS y HID de catalizadores PtMo soportados sobre alúminas con diferentes características texturales.

Catalizador	Actividad	Dispersió	Selectividad
-------------	-----------	-----------	--------------

	%C _{HDS}	%C _{HID}	n Pt [%]	(HDS/HID)
0.07 át. Pt y 0.39 át Mo por unidad de área [nm ²] de la alúmina (relación atómica Pt/(Pt+Mo) = 0.15)				
Pt(0.5)MoO₃(2)/ P	60	10	84	6
Pt(0.3)MoO ₃ (1.3)/ C	19	3	24	6
Pt(0.7)MoO ₃ (2.9)/LR	34	4	20	8
Contenido de metales constante, diferente alúmina				
Pt(0.5)MoO ₃ (2)/ C	44	7	51	6
Pt(0.5)MoO₃(2)/ P	60	10	84	6
Pt(0.5)MoO ₃ (2)/ LR	45	9	46	5
Pt(0.25)MoO ₃ (2)/ P	37	1	43	37
Pt(0.25)MoO ₃ (2)/C	30	1	N.D.	30
Pt(0.25)MoO ₃ (2)/LR	25	11	N.D.	2
Pt(x) Mo(y)/γ-Alúmina, x = %p Pt, y = %p MoO ₃ . N.D.: no determinada				

Los resultados de actividad para las reacciones de HDS y HID y la selectividad de los catalizadores PtMo soportados sobre diferentes alúminas y para cada una de las composiciones y relación atómica estudiadas se muestran en la Tabla 2.5. Se observa claramente una composición específica que favorece tanto el comportamiento catalítico como la dispersión del Pt. Para los catalizadores con igual contenido de metales, la quimisorción de CO y los resultados catalíticos para HDS muestran que el catalizador Pt(0.5)Mo(2) soportado sobre alúmina, tiene la mayor dispersión de Pt y mayor comportamiento catalítico, independientemente del tipo de alúmina usada como soporte. El catalizador que presenta la mayor actividad y sinergia es el catalizador Pt(0.5)Mo(2) soportado en alúmina Procatalyse. A menor contenido de Pt en los catalizadores bimetalicos con contenido constante de Mo, la selectividad hacia la HDS de los catalizadores soportados sobre alúmina Procatalyse y Condea se hace mayor.

2.5 DISCUSIÓN

En los resultados anteriores cabe destacar un aspecto importante para analizar y es la influencia de la relación atómica de los metales en los catalizadores, específicamente catalizadores bimetalicos Pt-Mo soportados sobre alúmina para reacciones de HDT. Así, se discute la influencia de la relación atómica Pt/(Pt+Mo) y la composición de metales en el catalizador soportado sobre la formación de sitios activos para reacciones de HDS y HID relacionándola directamente con el área superficial de la alúmina y la dispersión del Pt en los catalizadores.

Debido al pretratamiento de reducción al cual se han sometido los catalizadores antes de la quimisorción de CO para la determinación de la dispersión de Pt, la naturaleza de las fases superficiales soportadas en los catalizadores para este efecto puede ser diferente a las de los catalizadores activados y evaluados catalíticamente. Los resultados obtenidos en este caso, corresponden a la dispersión de Pt en la fase precursora reducida de la fase activa. Sin embargo, es lógico asumir la hipótesis de que las interacciones metálicas en el catalizador sulfurado provengan desde el estado precursor, lo cual permite asociar su dispersión con el comportamiento catalítico en la reacción.

Los resultados de dispersión de Pt y de la actividad de los catalizadores estudiados en función de la cantidad de óxido de Mo ó de Pt en los catalizadores mostraron un primer resultado interesante. Las máximas dispersión de Pt, actividad de HDS y HID y el mayor efecto de sinergia, los muestran los catalizadores con un contenido de 2 % de MoO₃. Para contenidos mayores que el 4 % de MoO₃ se observa nuevamente un incremento tanto en la dispersión de Pt como en la actividad a medida que el contenido de óxido de Mo aumenta sin llegar al máximo alcanzado en la región con contenido de MoO₃ menor que 4% y opuesto al comportamiento de sinergia. La promoción de la actividad y el efecto de sinergia para las reacciones estudiadas no fueron proporcionales al contenido de metales. Si comparamos con un catalizador convencional típico, los resultados obtenidos son inesperados ya que los catalizadores convencionales muestran un máximo cercano a una relación atómica Co(Ni)/(Co(Ni)+Mo) de 0.3 y requieren un contenido mínimo de óxido de Mo considerablemente alto (el correspondiente a la monocapa de MoO₃, mayor del 10% de Mo) [3,38]. Este alto contenido de óxido de Mo requerido en los catalizadores convencionales es diferente de lo que se encuentra en los catalizadores Pt-Mo en los cuales la impregnación del Pt directamente sobre la alúmina no resulta en la formación de especies o compuestos inactivos y a su vez la interacción Pt – superficie libre de la alúmina gracias a las bajas composiciones de Mo proporcionan un mejoramiento en la dispersión de Pt como se observa en las Figuras 2.1 y 2.2.

Los sitios activos en catalizadores convencionales para hidrogenólisis del enlace C-S e hidrogenación están localizados sobre el sulfuro de Mo y en alguna forma aún no establecida exactamente, los sulfuros de Co o Ni contribuyen a incrementar la actividad de los sitios activos de Mo [39]. De forma similar, se esperaría que los sitios activos en los catalizadores aquí estudiados, continúen encontrándose sobre el sulfuro de Mo y que el Pt podría trabajar como el Co o Ni promoviendo la actividad de los sitios de Mo. Los resultados obtenidos no corresponden a esta predicción. La actividad catalítica no se incrementa proporcionalmente con el aumento en contenido de óxido Mo ó Pt y aún más importante, la sinergia y dispersión están influenciadas no sólo por la proporción de metales en el catalizador.

Para explicar este comportamiento, se propone que es posible formar sitios más activos catalíticamente para determinadas relaciones Pt/Mo lejos de las correspondientes a la monocapa de Mo sobre la alúmina [1]. Esto podría sugerir que

mayores cantidades soportadas de Mo requieren mayores contenidos de Pt. Sin embargo, el uso de mayores contenidos de Mo para una relación atómica Pt/(Pt+Mo) específica influye considerablemente sobre la sinergia así como también sobre la dispersión. Es importante destacar que la sinergia es considerablemente más significativa cuando los catalizadores tienen bajas composiciones de metales para una misma relación atómica, indicando que la formación de sitios activos fuertes para la reacción de HDS en estos catalizadores fue influenciada no sólo por la relación atómica sino también por la alta dispersión de los metales sobre el soporte.

Los resultados muestran que la relación atómica Pt/(Pt+Mo) de 0.15 en el catalizador Pt(0.5)Mo(2)/ γ -Al₂O₃(P) proporciona el mayor efecto de sinergia (173%) y la más alta dispersión de Pt (84%). Estos resultados soportan la hipótesis de la posible existencia de sitios activos formados por el Pt en alguno de sus estados; sitios activos adicionales a los sitios activos relacionados con el Mo [40]. Como se observa en las Figuras 2.1 y 2.3, independientemente de un aumento en la cantidad de Mo y una variación en la relación atómica existe un comportamiento catalítico sobresaliente que puede adjudicarse a una cantidad específica de Pt presente en el catalizador la cual a su vez está directamente relacionada con su dispersión y con el papel de este metal en el trabajo catalítico. Estos sitios catalíticamente activos podrían trabajar separadamente y también promover la actividad del Mo, mejorando la formación, estabilidad y dispersión de los sitios de Mo como lo estableció Schmal *et al.* [41]. Estos autores evidenciaron la formación de especies *bronze* sobre los catalizadores Pt-Mo/ γ -Al₂O₃ durante la reducción de NO por CO, debido a la existencia de una sinergia entre el Pt y el Mo, donde el Pt mantiene los alrededores de las partículas de Mo en su forma activa. Una adecuada interacción entre el Pt y la γ -Al₂O₃ podría proporcionar no sólo la mejor dispersión sino también una localización de las fases metálicas soportadas (Pt y Mo) en la cual bajo las condiciones de reacción se pueden formar compuestos *bronze* o fases mixtas que incrementarían la sinergia de los catalizadores y su selectividad a la reacción de HDS [42-44].

El soporte puede influir sobre el comportamiento catalítico por efectos geométricos, electrónicos ó por cambios morfológicos debidos a la interacción metal-soporte, los cuales son difíciles de determinar separadamente. Los efectos del soporte sobre la HDS y su entendimiento, están íntimamente conectados con otros aspectos de esta investigación, tales como: la estructura del catalizador y el conocimiento de una aproximada descripción de los sitios activos.

La proposición anterior, nos lleva a pensar que además de la relación atómica Pt/(Pt+Mo) hay otros factores involucrados. Uno de estos factores podría estar directamente relacionado con la dispersión de los óxidos metálicos precursores de las fases activas y con la disponibilidad de área superficial del soporte para su impregnación. La impregnación del mismo número de átomos de Pt y Mo por unidad de área superficial de diferentes alúminas comerciales mostró que el catalizador con una composición Pt(0.5)Mo(2) soportados sobre una γ -Al₂O₃ con área superficial

intermedia ($215 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) presentó la mejor dispersión y el mejor comportamiento catalítico. La dispersión aumenta más que la proporción del área total del soporte al comparar los catalizadores soportados sobre alúminas C y P. Esto podría sugerir que una parte del Pt en la superficie se pierde en la alúmina de pequeña área superficial. Sin embargo, la pérdida de dispersión del catalizador soportado sobre alúmina LR demuestra que además de la disponibilidad de área superficial, la naturaleza del soporte influye. Esto resulta contrario a lo expuesto por Wang *et al.* [30-32] quienes sugieren que una alta área superficial hace posible alcanzar notables dispersiones de las especies metálicas cargadas. La disminución en la relación actividad/área superficial de forma directamente proporcional al aumento en el área del soporte, indican una pérdida de eficacia del Pt al aumentar la superficie de impregnación. Los resultados anteriores sugieren que además del área superficial específica, la distribución en la superficie de las alúminas (grupos OH^-) podría jugar un papel importante. Los tres soportes estudiados tienen un área superficial suficiente para no alcanzar la monocapa de MoO_3 para la mayoría de los contenidos de Mo incorporados en los diferentes catalizadores y las diferencias en dispersión sean consecuencia de las interacciones metal-soporte y las propias interacciones entre los precursores ó especies de los dos metales soportados. Es decir, independientemente de la cantidad de metales soportados por unidad de área superficial existe un factor que contribuye fuertemente a determinar la actividad y selectividad de los catalizadores y sugiere la existencia de especies catalíticas (asociaciones Pt/Mo) diferentes.

Considerando la influencia de la composición superficial del soporte, se puede mencionar lo planteado por Salerno *et al.* [27] al investigar el efecto del método de preparación en catalizadores Ni-Mo soportados. Estos autores encontraron que la presencia del Ni favorece la dispersión del Mo, la formación de especies Ni-Mo-O y por tanto, la actividad. De manera que en el caso de los catalizadores PtMo estudiados en el presente trabajo, las interacciones de ambos metales con las diferentes especies superficiales del soporte modificarían la distribución de los metales que en conjunto con su dispersión, les permitiría trabajar tanto en cooperación como independientemente y lo harían de forma diferente dependiendo de la composición y la relación de metales en el catalizador. No sólo influye la dispersión sino también la posible distribución entre las fases de los metales.

2.6 CONCLUSIONES

La dispersión de Pt, la actividad y la sinergia en HDS y HID tienen la misma tendencia y comportamiento en los catalizadores bimetalicos PtMo soportados en alúminas con diferentes propiedades texturales y composición superficial. Los catalizadores soportados sobre la alúmina con área superficial intermedia ($215 \text{ m}^2/\text{g}$, Procatalyse) mostraron las más altas actividades, sinergia y dispersión de Pt independientemente de su composición. El catalizador $\text{Pt}(0.5)\text{Mo}(2)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó los mejores actividad, sinergia y dispersión de Pt, independientemente de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada.

En resumen, los resultados del comportamiento catalítico y propiedades texturales del soporte muestran que no hay un valor específico para la relación atómica de metales que proporciona la mejor actividad catalítica y que una relación óptima depende de la naturaleza de los metales soportados. La cantidad de metales soportados influye considerablemente pero no con una proporcionalidad directa sobre la actividad. El mejor comportamiento catalítico en los catalizadores soportados sobre alúmina Procatalyse está directamente relacionado con la dispersión de sitios activos de Pt pero no con el área superficial del soporte. Sin embargo, el mejor funcionamiento de los catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃ para HDS y HID no está sólo directamente relacionado con el aumento en la dispersión del Pt, la cantidad de metales soportados y la relación atómica; se destaca la importancia de la interacción Pt - soporte que podría relacionarse no solo con la formación de sitios activos sobre el metal noble, sino con el mejoramiento en la distribución de los sitios activos de ambos metales que conduce a una efecto de sinergia sobresaliente. Por lo tanto, un factor que contribuye es la naturaleza del soporte y sugiere la existencia de asociaciones de metales diferentes.

2.7 BIBLIOGRAFÍA

1. M. Vergara, Influencia de la Relación Platino – Molibdeno en Catalizadores de Hidrotratamiento sobre su Comportamiento en Reacciones de Hidrodesulfuración e Hidrogenación, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2001.
2. A. Stiles, in: Catalyst Supports and Supported Catalysts: Theoretical and Applied Concepts, Butterworth-Heinemann, Boston (1987) 40.
3. P. Grange, Cat. Rev. Sci. Eng. 21(1) (1980) 135.
4. A.N. Startsev, Cat. Rev. Sci. Eng. 37 (1995) 353.
5. S. Eijsbouts, Appl. Catal. A 158 (1997) 53.
6. R.A. Van Santen and M. Neurock, Cat. Rev. Sci. Eng. 37 (1995) 557.
7. J.W. Andzelm, A.E. Alvarado-Swaisgood, F.U. Axe, M.W. Doyle, G. Fitzgerald, C.M. Freeman, A.M. Gorman, J.R. Hill, C.M. Kolmel, S.M. Levine, P.W. Saxe, K. Stark, L. Subramanian. M.A. Van Daelen, E. Wimmer and J.M. Newsam, Catal. Today 50 (1999) 451.
8. T.A. Pecoraro and R.R. Chianelli, J. Catal. 67 (1981) 430.
9. M. Zdražil, Bull. Soc. Chim. Belg. 100 (1992) 769.
10. B. Delmon, XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis, Chile, 1994, 1, I-1.
11. B. Pawelec, R. Navarro and J.L.G. Fierro, Fuel 76(1) (1997) 61.
12. M. Sugioka, L. Andaluna, S. Morichita and T. Kurosaka, Catal. Today 39 (1997) 61.
13. J.L. Lemaître, P.G. Menon, F. Delannay, in: Characterization of Heterogeneous Catalysts, Chemical Industries, F. Delannay (Ed.), Vol. 15, Marcel Dekker, New York, USA, 1984, p. 299.

14. C.H. Bartholomew, in: *Catálisis Specialist Periodical Reports*, Vol. 11, The Royal Society of Chemistry, London, England, 1994, p. 93.
15. G. Bergeret and P. Gallezot, in: *Handbook of Heterogeneous Catálisis*, G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp (eds.), Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1997, p. 439.
16. C. Pieck, C. Vera, J. Parera, G. Giménez, L. Serra, L. Carvalho and M. Rangel, *Catal. Today* 107-108 (2005) 637.
17. A. Dolev, G. Shter and G. Grader, *J. Catal.* 214 (2003) 146.
18. O. Alexeev, G. Graham, M. Shelef and B. Gates, *J. Catal.* 190 (2000) 157.
19. Y. Shu, Y. Lee and S.T. Oyama, *J. Catal.* 236 (1) (2005) 112.
20. S.M.A.M. Bowens, J.P.R. Vissers, V.H.J. de Beer and R. Prins, *J. Catal.* 112 (1988) 401.
21. V. Perrichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi and J.C. Lavalley, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 1.
22. Y. Okamoto, M. Breysse, G. Murali Dhar and Ch. Song, *Catal. Today* 86 (2003) 1.
23. M. Sun, D. Nicosia and R. Prins, *Catal. Today* 86 (2003) 173.
24. K. Chary, K. Reddy and Ch. Kumar, *Catal. Comm.* 2 (2001) 277.
25. H. Topsøe, B.S. Clausen and F.E. Massot, *Catalysis Science and Technology*, Vol. 11, in: J.R. Anderson and M. Boudart (Eds.), Springer-Verlag, Berlín 1996.
26. J.J. Lee, H. Kim and S.H. Moon, *Appl. Catal. B* 41 (2003) 171.
27. P. Salerno, S. Mendioroz and A. López Agudo, *Appl. Catal. A* 259 (2004) 17.
28. E.J.M. Hensen, G.M.H.J. Lardinois, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen and R.A. van Santen, *J. Catal.* 187 (1999) 95.
29. Ch. Sun, M. Peltre, M. Briend, J. Blanchard, K. Fajerwerg, J. Krafft, M. Breysse, M. Cattenot and M. Lacroix, *Appl. Catal. A* 245 (2003) 245.
30. A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian and P. Yao, *J. Catal.* 210 (2002) 319.
31. X. Li, A. Wang, Y. Wang, Y. Chen, Y. Liu and Y. Hu, *Catal. Lett.* 84 (2002) 107.
32. A. Wang, X. Li, Y. Chen, D. Han, Y. Wang, Y. Hu and T. Kabe, *Chem. Lett.* (2001) 474.
33. J. Cinibulk, D. Gulková, Y. Yoshimura and Z. Vit, *Appl. Catal. A* 255 (2003) 321.
34. S. Lowell and J. Shields in: *Powder Surface Area and Porosity*, Third edition, Chapman and Hall, 1991.
35. L.M. Ballesteros, Trabajo de grado en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2002, p. 47.
36. M. Antunes Pereira da Silva, R.A. Mello Vieira and M. Schmal, *Appl. Catal. A* 190 (2000) 177.
37. J.F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J. Fronde, Y. Jacquin, B. Juguin, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. Mantarnal, A. Sugier and H. Van Landeghem, in: *Applied Heterogeneous Catalysis. Design Manufacture Use of Solid Catalysts*, Ed. Technip, Paris (1987) 42.
38. Y. Xie, Y. Zhu, B. Zhao and Y. Tang, in: *Preparation of Catalysts VII*, B. Delmon, P. Jacobs, R. Maggi, J. Martens, P. Grange and G. Poncelet (Eds.), Vol. 118, Elsevier, (1998) 441.
39. J. Grimblot, *Catal. Today* 41 (1998) 111.

40. A. Estupiñán, S. A. Giraldo and A. Centeno, XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Eds. Sociedad Venezolana de Catálisis, Venezuela, 2002, p.1062.
41. M. Antunes Pereira da Silva, R.A. Mello Vieira and M. Schmal, Appl. Catal. A 190 (2000) 177.
42. M. Antunes Pereira da Silva and M. Schmal, Catal. Today 85 (2003) 31.
43. A. Timénez-González and D. Schmeisser, J. Catal. 130 (2) (1991) 332.
44. S.H. Choi and J.S. Lee, J. Catal. 167 (1997) 364.

3. RELACIÓN ENTRE LAS CARACTERÍSTICAS TEXTURALES, LA COMPOSICIÓN SUPERFICIAL DEL SOPORTE Y LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES Pt-Mo/ γ -Al₂O₃ EN HDS Y HID

3.1 INTRODUCCIÓN

Por las razones expuestas en el capítulo 1 y especialmente debido a la influencia enorme de las propiedades superficiales del soporte sobre la formación de sulfuros bien dispersos, una línea importante de investigación se ha enfocado en soportes diferentes de la alúmina y en modificaciones de esta última.

Podría existir una tendencia de los precursores de las fases activas a adsorberse sobre un determinado tipo de grupo OH o a favorecer tanto la dispersión como la formación de especies activas, dependiendo de la distribución de los grupos superficiales del soporte sobre el cual se impregnan estos precursores. La ubicación relativa de los precursores metálicos de las fases activas, que va a depender de la interacción existente entre éstos y los grupos superficiales del soporte, también podría influir en la formación y funcionamiento de los sitios catalíticamente activos. En este sentido y basados en los resultados obtenidos en el capítulo anterior, donde se concluyó que la mejor actividad y sinergia para el sistema catalítico estudiado depende en primer lugar de la alta dispersión del Pt y que más allá de la disponibilidad de área superficial, la naturaleza del soporte sería un factor que contribuye fuertemente; esta etapa del trabajo se centra en la influencia de las propiedades superficiales del soporte (distribuciones de afinidad protónica de la alúmina con los metales que conforman el catalizador). Se estudiará la influencia de esta propiedad sobre la formación de una mayor cantidad de sitios activos y/o de sitios más activos para HDS y HID. Es decir, se estudiará la interacción de los componentes que conforman las fases activas del catalizador con la superficie del soporte sobre la distribución relativa del Pt y el Mo y por tanto la formación de fases más activas; ya que la actividad, sinergia y dispersión en los catalizadores estudiados no dependen directamente del área superficial específica del soporte.

3.2 ESTADO DEL ARTE

3.2.1 EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO

Dentro del desarrollo de estudios relacionados con la influencia del soporte del catalizador sobre su comportamiento en HDS, las investigaciones se han llevado a cabo en varias direcciones. Recientemente, catalizadores de Mo soportados en TiO₂ han adquirido notable atención debido a una mayor reducibilidad del Mo y su influencia en la actividad catalítica [1,2] al compararlos con catalizadores de Mo

soportados en alúmina [3]. Sin embargo, el óxido de titanio como tal no es adecuado para estas aplicaciones industriales por ser poco poroso y tener un área superficial específica muy pequeña al compararla con la de la gamma alúmina, además de su dificultad para ser extrudado. Ramírez *et al.* [4] estudiaron óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soportes de Mo en catalizadores para HDT. Estos óxidos mixtos muestran una interacción entre el TiO_2 , la Al_2O_3 y el metal soportado, lo cual proporciona diferencias en sus propiedades superficiales. En los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ existen sitios Lewis y el número de sitios ácidos aumenta con el contenido de TiO_2 , y esto se correlaciona con la actividad en HDS; así, el número de sitios ácidos sobre el soporte está directamente relacionado con la dispersión del metal durante la impregnación y con la actividad de los sitios de MoS_2 . Leliveld *et al.* [5] mostraron que el soporte influye en la sulfuración de los catalizadores con óxido de Mo y promovidos por Co, con respecto a los intermediarios estructurales de MoS_2 formados y a su dispersión final. La adición de Co al Mo soportado sobre Al_2O_3 aumentó la velocidad de sulfuración. Sin embargo, sobre el TiO_2 se produce el efecto contrario: disminuye la velocidad de sulfuración. Los autores observaron también la presencia de dímeros de sulfuro de molibdeno que no están presentes en el catalizador monometálico.

Basados en un efecto de promoción asignado al soporte en catalizadores Ni-Mo para HDS, Laine *et al.* [6] proponen que en el caso de catalizadores soportados sobre carbón activado, la interacción del soporte y el sulfuro de Mo promueve la exposición de los centros activos de Ni. Sin embargo, no hay suficientes detalles respecto a qué características están involucradas en la promoción de la actividad. Farag *et al.* [7] realizaron un estudio comparativo de catalizadores CoMo soportados sobre carbón y sobre alúmina. En cada caso, compararon la cinética de las reacciones de HDS y encontraron diferencias en el esquema de reacción y en los efectos de inhibición por H_2S y por naftaleno, diferencias que atribuyeron a la naturaleza del soporte. Klimova *et al.* [8] estudiaron catalizadores Mo y NiMo soportados sobre óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(x)$ y atribuyeron los cambios observados en las funciones de HDS y HID a la formación de un molibdato de magnesio y de una solución sólida NiO-MgO, la formación de estos compuestos disminuyó el efecto promotor del Ni. También observaron que se requiere una mayor relación atómica Ni/(Ni+Mo) para recuperar el efecto promotor y sólo los catalizadores con bajo contenido de Mg mostraron una estabilidad textural.

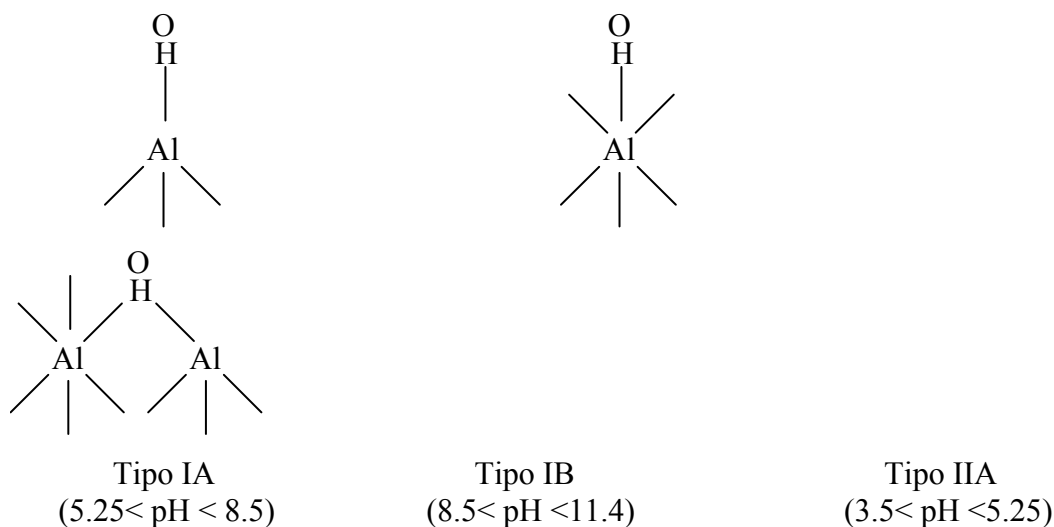
Sharma *et al.* [9] encontraron, en catalizadores bimetálicos Pt-Sn preparados por impregnación húmeda simultánea sobre gamma alúmina y posteriormente calcinados, una variación significativa en la dispersión del Pt al variar la distribución del tamaño de mesoporos (20-100 Å) de la alúmina. La abundancia de mesoporos facilita la dispersión del Pt sobre la superficie de la alúmina. Sin embargo, el porcentaje de poros en este intervalo no debe ser mayor del 30% del volumen total de poros. Los autores concluyeron que existe un compromiso entre el volumen de poro, la distribución del tamaño de poro, y la dispersión del Pt.

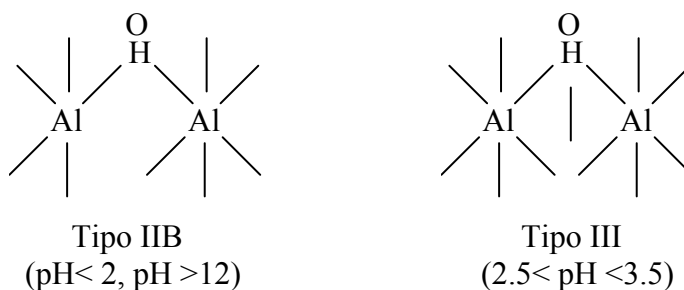
En relación con el estudio sobre el método de preparación de los catalizadores, más específicamente sobre las características del soporte; Venezia *et al.* [10] observaron un aumento de la actividad en HDS con catalizadores CoMo soportados sobre sílice en presencia de iones sodio, al compararlos con los mismos pero sin sodio. La mejor dispersión de los óxidos metálicos se obtuvo preparando los catalizadores por el método sol-gel y en presencia de sodio en el soporte. Sin embargo, estos catalizadores mostraron una actividad catalítica menor. Mientras que los catalizadores preparados por el mismo método sol-gel pero usando como soporte sílice sin sodio, fueron muy activos a pesar de tener tanto una área superficial como una dispersión de los metales bajas.

3.2.2 CARACTERÍSTICAS DE LA ALÚMINA

Las alúminas se usan habitualmente como soporte para catalizadores de HDT debido a las características que poseen, tales como: estabilidad térmica, carácter anfótero, resistencia mecánica, estructura porosa, disponibilidad, reproducibilidad y bajo costo. El papel de las alúminas es dispersar los metales que conforman las fases activas en el catalizador [11,12]. Las alúminas poseen características texturales (área superficial específica, distribución de tamaño de poro) y superficiales (características ácido-base de los grupos hidroxilos) que son propias de cada alúmina. Las alúminas más utilizadas son θ -alúmina y γ -alúmina, estos materiales tienen áreas superficiales específicas comprendidas entre 180 y 350 m².g⁻¹ y una mínima cantidad de microporos, lo cual beneficia la difusión de moléculas grandes presentes en los cortes pesados del petróleo. Las características ácido-base de los grupos hidroxilos de la superficie dan origen al carácter anfótero de la alúmina [12].

Figura 3.1 Tipos de grupos hidroxilo presentes en la superficie de la alúmina [12]





Schwarz *et al.* [13] observaron, a partir de distribuciones de afinidad protónica, una heterogeneidad de los grupos hidroxilo de superficie que pueden relacionarse con la estructura de la alúmina. Stiles [12] determinó que existen cinco tipos de grupos OH en la superficie de la alúmina, denominados IB, IA, IIA, IIB y III cada uno de los cuales se titula a diferentes intervalos de pH como se presenta en la Figura 3.1.

Distribución de Afinidad Protónica (PAD)

La superficie de un sólido presenta sitios que son capaces de donar protones o de aceptar un par de electrones. Los métodos para la caracterización y control de las propiedades ácido/básicas tanto del soporte como de los catalizadores son usados ampliamente para diseñar catalizadores activos y selectivos para reacciones particulares. El concepto ácido/básico es una herramienta para la caracterización sistemática de moléculas y sitios reactivos que permite profundizar en la naturaleza de su reactividad. Con la PAD se puede intentar extender el concepto de superficie sólida de área superficial considerablemente disponible que puede actuar como soporte de catalizadores.

Una descripción aproximada de las situaciones que resultan del enlace de ligandos iónicos a sustratos usados como soportes catalíticos es una etapa importante para desarrollar fundamentos en la preparación de catalizadores. Contescu *et al.* [14] mostraron que en la isomerización de 1-buteno podría existir una relación establecida entre la afinidad protónica de distintos óxidos mezclados en un ambiente acuoso y su actividad catalítica. Así mismo, Adachi *et al.* [15] correlacionaron la actividad de HDS de tiofeno como una función de la cantidad de un componente superficial formado en su estado óxido por adición del promotor de Co.

Cabe resaltar que los enlaces de los iones de los precursores catalíticos al soporte del catalizador resultan en una resistencia al *sintering* (pérdida de la superficie activa del cristal debido al crecimiento o aglomeramiento de cristales de la fase activa) y una gran dispersión de la fase activa [16].

La superficie de la alúmina es una superficie extremadamente complicada. Sin embargo, sus propiedades adsorbentes y catalíticas pueden ser correlacionadas usando modelos para configuraciones de sitios superficiales. La superficie de soportes de alta área como la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede actuar como medio para la dispersión de óxidos de metales de transición. Cuando los compuestos son formados, las propiedades

hidrolíticas de la segunda fase del óxido puede jugar un papel dominante en la siguiente adsorción de metales precursores catalíticos.

El conocimiento de la geometría local y la configuración de los ligandos de los sitios que pueden actuar en adsorción o en intercambio de ligandos con los precursores catalíticos son importantes en la preparación de catalizadores por impregnación húmeda. Una descripción amplia del mecanismo conducente al enlace de los precursores catalíticos o aditivos sobre la superficie del soporte es necesaria. La mayor atención fue dada recientemente a la adsorción de complejos iónicos másicos, tales como oxianiones o aminas catiónicas, los cuales son generalmente usados como precursores de una fase activa en la preparación de catalizadores soportados. La meta de estos estudios fue determinar, en conjunto con otras técnicas, la estructura de las especies adsorbidas y la naturaleza de las interacciones de adsorción como una función de las variables de la solución (pH, composición) y de las características del soporte (punto isoeléctrico, desarrollo de la carga dependiente del pH, aditivos)[17-21].

Las PADs son medidas por titulaciones potenciométricas. Los resultados de las titulaciones potenciométricas son usados para corroborar que los sitios de afinidad protónica en la interfase óxido/solución están determinados por los mismos factores responsables de las diferencias en las propiedades de aceptación/donación de electrones de los correspondientes sitios superficiales. Estos resultados pueden ser directamente convertidos a isothermas de adsorción de protones. Si se tiene un número suficiente de datos puede construirse la isoterma y mediante un ajuste analítico y matemático apropiado puede determinarse el espectro de afinidad del sustrato por los protones [22]. Las titulaciones potenciométricas pueden ser realizadas con equipos comúnmente disponibles en la mayoría de laboratorios analíticos convirtiéndose en un método de gran potencial para la caracterización de catalizadores y su sensibilidad superficial es inequívoca, lo cual contrasta con otras técnicas.

Específicamente, en el presente trabajo las determinaciones de los PADs tanto de los soportes como de los catalizadores se utilizó como una herramienta, la cual a partir de información experimental en conjunto con un tratamiento matemático y aplicada a estudios sistemáticos, proporcionó resultados a partir de los cuales se estableció cualitativamente una tendencia en cuanto a la distribución superficial del soporte e interacción de esta, al depositar los metales que forman parte del catalizador. Esta tendencia podría ser usada para predecir el comportamiento catalítico.

3.3 PARTE EXPERIMENTAL

Se han utilizado tres alúminas comerciales con diferentes características texturales y superficiales (Condea, Procatalyse y La Roche) sobre las cuales se han impregnado iguales contenidos de metales e igual número de átomos de Pt y Mo por unidad de área específica. Los catalizadores estudiados en esta sección fueron preparados según

el procedimiento descrito en la sección 2.3.1 del capítulo 2. También se analizaron tres series de catalizadores soportados sobre un mismo tipo de alúmina (alúmina Procatalyse). La primera serie de catalizadores con un contenido constante de Pt y contenido variable de MoO_3 , la segunda serie catalizadores con un contenido de MoO_3 constante y contenidos de Pt variable y la tercera serie de catalizadores con contenidos variables de ambos metales y relaciones atómicas Pt/(Pt+Mo) constantes. Estos soportes y catalizadores se caracterizarán mediante titulaciones potenciométricas y los resultados serán presentados como las distribuciones de afinidad protónica.

El comportamiento catalítico de los catalizadores se evaluó teniendo en cuenta las condiciones de operación y análisis descritas en la sección 2.3.3. En dicha sección se especifica la composición de la carga a hidrodesulfurar e hidrogenar, las características del equipo de reacción, las condiciones de operación del equipo, el sistema de análisis de los productos de reacción y la forma como se expresan los resultados.

Caracterización del Soporte y los Catalizadores

Se determinó la distribución de afinidad protónica (PAD) de las diferentes alúminas así como la de los catalizadores $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de los catalizadores bimetálicos PtMo soportados, para obtener información concerniente a la localización de las especies activas de acuerdo con la composición superficial de los grupos hidroxilo de las alúminas. Estos resultados se analizan simultáneamente con los resultados de las caracterizaciones descritas en el Capítulo 2.

Las medidas de PAD se realizaron para determinar las características superficiales propias de cada una de las alúminas empleadas y de los catalizadores preparados sin activar. La caracterización se hizo por medio de una titulación potenciométrica de la alúmina en solución y la construcción de las distribuciones de afinidad protónica correspondientes.

Para la realización de las titulaciones potenciométricas se utilizó un titulador Titroline Alpha (SCHOTT). Se agregaron 0.5 g de muestra a una solución acuosa de NaNO_3 0.1 M utilizando un volumen de 50 ml. Se agitó hasta homogeneidad y durante el transcurso del análisis la solución se mantuvo bajo agitación magnética constante. Se adicionó HNO_3 0.1 N a volúmenes constantes de 0.05 ml y a intervalos fijos de 90 s hasta llegar a un pH final de 3. Para cada una de las muestras, se repitió el procedimiento con las condiciones mencionadas anteriormente titulando con NaOH 0.1 N hasta llegar a un valor de pH igual a 11.

El procedimiento empleado para determinar las PAD fue descrito por Jagiello et al. [22,23]. Los datos obtenidos de las titulaciones potenciométricas, es decir los valores de pH en función de los volúmenes acumulados de ácido o base agregados, permiten

construir la función de consumo de protones empleando la Ecuación (3.1) de balance protónico.

$$H^+_{\text{consumo}} = V_o * N_t [(V_o + DV) * ([H^+] - [OH^-])] \quad (3.1)$$

Donde:

V_o = volumen de la solución de NaNO_3 (50 ml).

N_t = normalidad del titulante (positiva para el ácido y negativa para la base).

DV = volumen acumulado de titulante.

$[H^+]$ = concentración de los iones H^+ correspondiente a cada punto de pH.

$[OH^-]$ = concentración de los iones OH^- correspondiente a cada punto de pH.

La función de consumo de protones definida como la fracción de H^+ por cantidad de muestra es una medida del grado de protonación de la superficie de la alúmina. Para una población heterogénea de sitios superficiales, θ es la suma del grado de protonación de los sitios de diferente constante de protonación.

La función de distribución de afinidad protónica se calculó con el método propuesto por Rudzinski y Jagiello [23], usando los primeros tres términos de la serie de la Ecuación (3.2).

$$f(\log K) = \left[\frac{\partial \theta}{\partial \log(H)} - \frac{\pi^2}{3!} \ln^2(10) \frac{\partial^3 \theta}{\partial \log(H)^3} + \frac{\pi^4}{5!} \ln^4(10) \frac{\partial^5 \theta}{\partial \log(H)^5} + \dots \right] \quad (3.2)$$

Las derivadas de función de consumo de protones se hallaron empleando el mejor ajuste posible con la función de estimación lineal de la hoja de cálculo de Microsoft Excel.

3.4 RESULTADOS

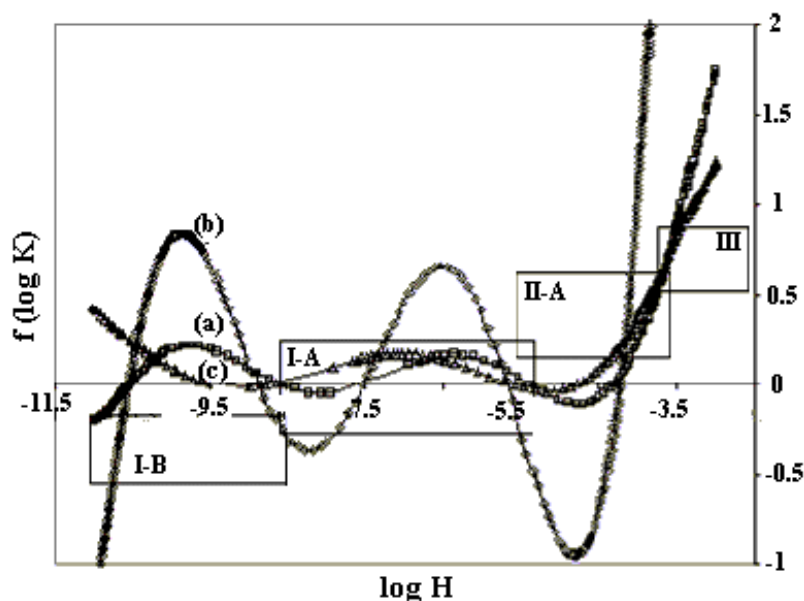
Las curvas de PAD de las γ -alúminas y los catalizadores: $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{PtMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estudiados se presentan en las Figuras 3.1 – 3.6. En estas curvas se observan cualitativamente diferencias considerables en cuanto al tipo de grupos hidroxilos presentes en las superficies de las alúminas utilizadas. Estas diferencias se pueden relacionar directamente como factores que afectan el comportamiento de los catalizadores.

3.4.1 PADs DE ALÚMINAS COMERCIALES

Los resultados de PAD (Figura 3.2) muestran que las alúminas empleadas presentan picos en las zonas correspondientes a grupos OH tipo III, I-A y I-B, según la clasificación determinada por Stiles [12]. El grupo OH tipo III presenta, en las tres alúminas, la mayor intensidad con respecto a los otros tipos de grupos OH. Para la

alúmina La Roche la intensidad de los picos de estos grupos OH es mayor que para las otras alúminas (Procatalyse y Condea). La posición de los picos de las alúminas La Roche y Condea es similar, pero la intensidad de las señales es diferente. La alúmina Procatalyse no presenta un pico definido de los hidroxilos tipo I-B que sí tienen las otras alúminas. Cabe destacar que los picos menos intensos corresponden a la distribución obtenida para la alúmina Procatalyse.

Figura 3.2 Distribución de afinidad protónica en función de log H de las alúminas: (a) Condea (□), (b) La Roche (◇) y (c) Procatalyse (Δ).



3.4.2 EFECTO DEL CONTENIDO DE Pt SOBRE LAS PADs DE LOS CATALIZADORES $Pt(x)Mo(2)/\gamma-Al_2O_3$

Catalizadores $Pt(x)Mo(2)$ soportados sobre alúmina Procatalyse

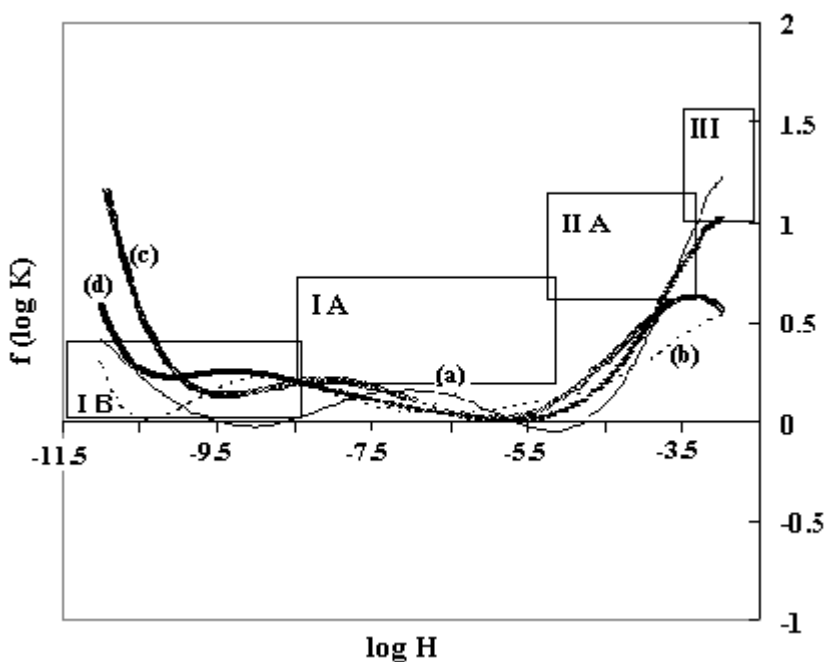
La alúmina Procatalyse (Figura 3.3, curva a), como se había mencionado anteriormente, presenta una distribución de grupos OH con señales de baja intensidad en el intervalo estudiado, no presenta una distribución definida de algún tipo característico de OH excepto el III. Sin embargo, este tipo de grupo OH se encuentra entre un intervalo cercano al límite y un valor por fuera del intervalo de $\log H$ aquí estudiado. Los cambios en la PAD de esta alúmina al impregnar los metales precursores de las fases activas de los catalizadores para HDT corresponden al desplazamiento de la señal de los OH tipo I-A, a valores menores de $\log H$. Al

aumentar el contenido de metales impregnados sobre el soporte la intensidad de esta señal disminuye.

Catalizadores Pt(x)Mo(2) soportados sobre alúmina Condea

La PAD en función del log H para los catalizadores soportados en alúmina Condea (Figura 3.4, curva a) presenta variaciones marcadas en la intensidad de los picos correspondientes a los grupos OH. Al igual que en la alúmina Procatalyse, al aumentar el contenido de metales soportados en la alúmina su intensidad disminuye. La alúmina Condea presenta claramente la presencia de grupos OH tipo I-A así como, una tendencia a una gran cantidad de grupos OH tipo III. La presencia de Mo sobre la alúmina desplaza la posición de los picos en comparación con la alúmina sin Mo; pero a diferencia de lo observado para la alúmina Procatalyse, los picos se desplazan a valores mayores de log H, y sus máximos se encuentran en los intervalos compartidos por grupos OH tipo I-B – I-A y I-A – II-A.

Figura 3.3 Distribución de afinidad protónica en función de log H de los catalizadores soportados sobre alúmina Procatalyse (P): (a)(—) alúmina P, (b)(--)Pt(0)Mo(2), (c) (· · · ·) Pt(0.25)Mo(2) y (d) (→ →) Pt(0.5)Mo(2)



Catalizadores Pt(x)Mo(2) soportados sobre alúmina La Roche

La PAD de la alúmina La Roche (Figura 3.5, curva a) presenta las mayores intensidades de cada uno de los tipos de grupos OH presentes, I-B, I-A y III respectivamente comparadas con las de las otras alúminas. La presencia de metales sobre la alúmina La Roche modifica la PAD, los picos correspondientes a los grupos

OH tipo I-B y I-A desaparecen, excepto en el catalizador Pt(0.25)Mo(2) (Figura 3.5, curva c).

Figura 3.4 Distribución de afinidad protónica en función de $\log H$ de los catalizadores soportados sobre alúmina Condea: (a) alúmina C ($\boxminus$), (b) Pt(0)Mo(2) ($\blacktriangle$), (c) Pt(0.25)Mo(2) ($\diamond$) y (d) Pt(0.5)Mo(2) ($\oplus$).

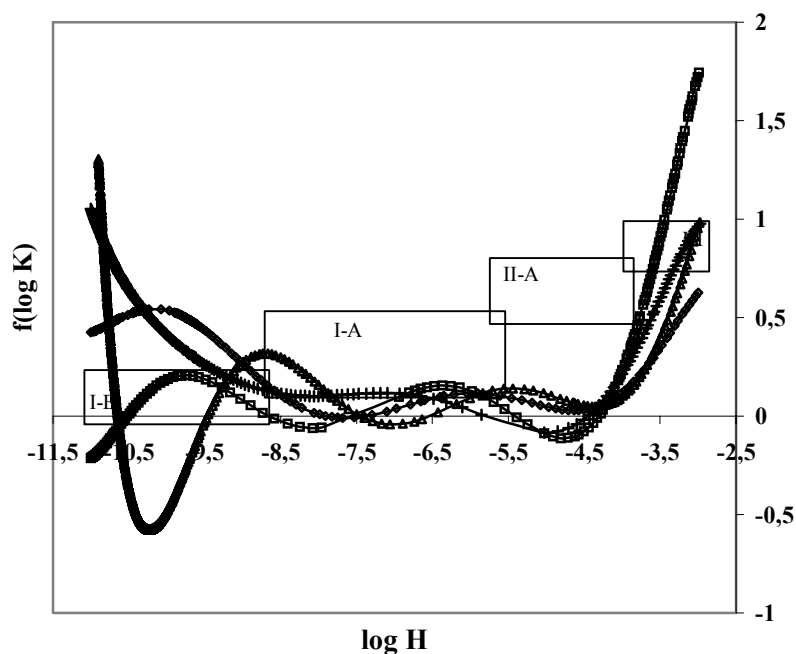
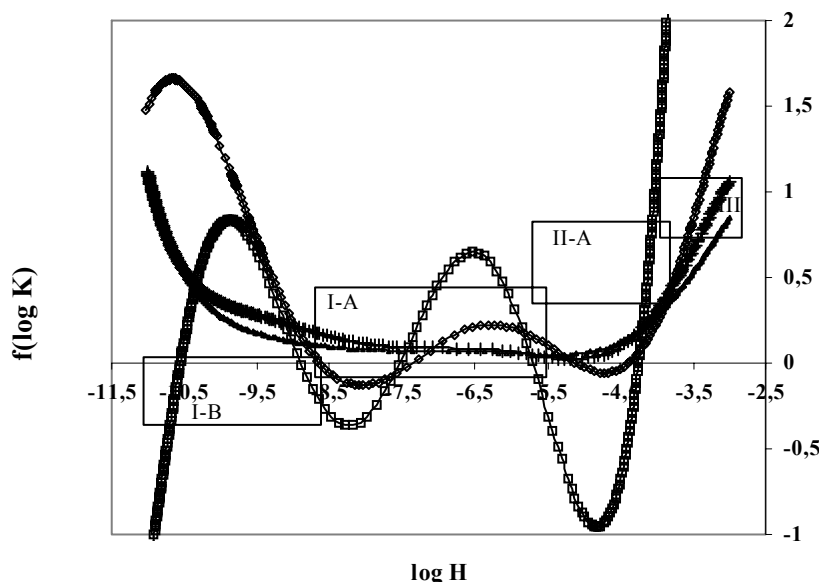


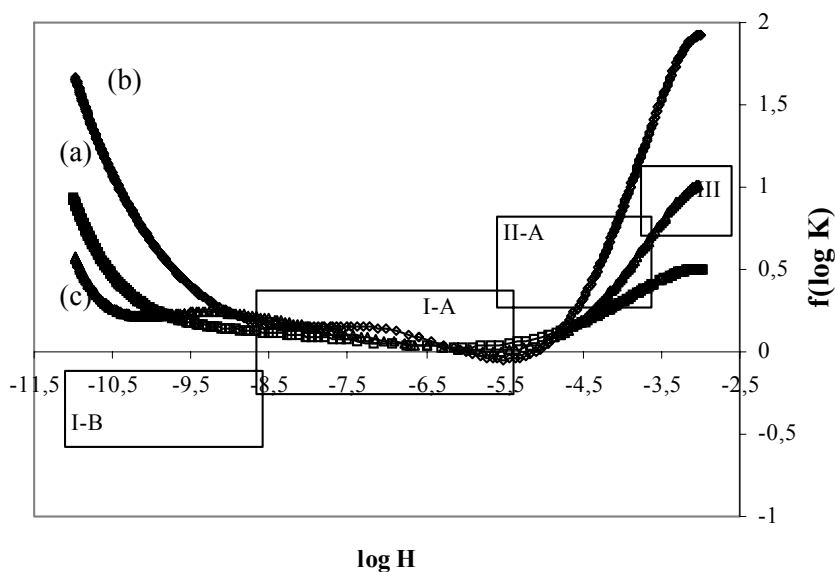
Figura 3.5 Distribución de afinidad protónica en función de $\log H$ de los catalizadores soportados sobre alúmina La Roche: (a) alúmina LR ($\boxminus$), (b) Pt(0)Mo(2) ($\blacktriangle$), (c) Pt(0.25)Mo(2) ($\diamond$) y (d) Pt(0.5)Mo(2) ($\oplus$).



3.4.3 PADs DE CATALIZADORES $\text{PtMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CON IGUAL NÚMERO DE ÁTOMOS METÁLICOS POR UNIDAD DE ÁREA DE LA ALÚMINA

En la Figura 3.6 se comparan las PADs de los catalizadores $\text{PtMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los cuales se han impregnado 0.7 át de Pt y 0.39 át de Mo por nm^2 de área superficial del soporte. No se observan señales bien definidas en la PAD para el intervalo de log H entre -9.5 y -4.5. Sin embargo, en la PAD del catalizador soportado en alúmina Procatalyse al impregnar los metales precursores de las fases activas de los catalizadores para HDT se observa un desplazamiento de la señal de los OH tipo I-A, a valores más bajos de log H donde la señal pertenece a grupos OH tipo I-B, vale la pena mencionar que es una señal muy leve. Esta es la consideración más destacable en comparación con los catalizadores soportados en las alúminas La Roche y Condea. Para esta última alúmina muy claramente no se presenta ni indicio de señal alguna en el intervalo mencionado. Y en cuanto al catalizador soportado en alúmina La Roche tiende a presentarse una ligera señal en la región correspondiente a grupos hidroxilo tipo I-A.

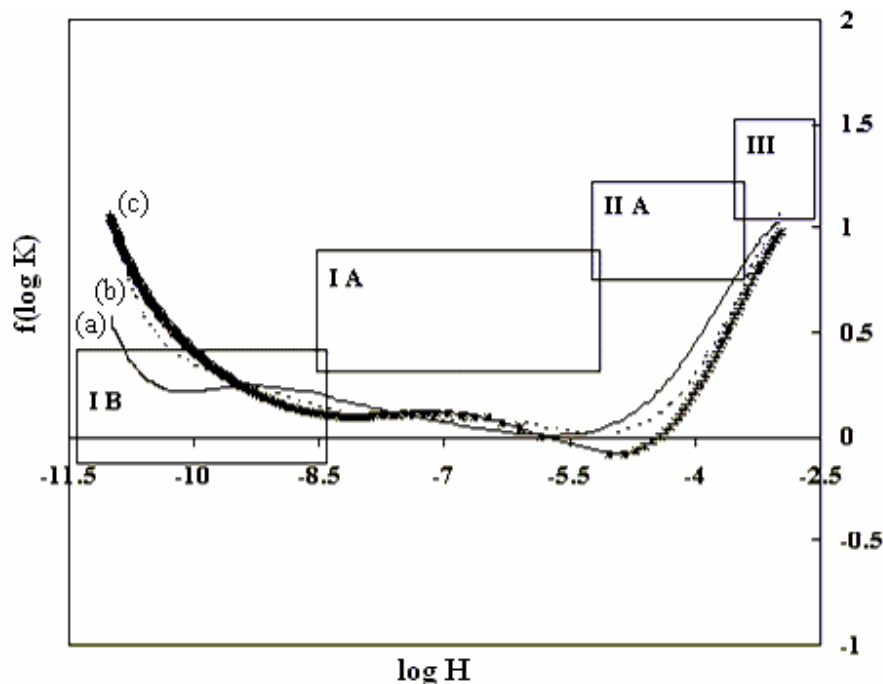
Figura 3.6 Distribución de afinidad protónica en función de $\log H$ de los catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃ con el mismo número de átomos metálicos por unidad de área de soporte (0.07 át. Pt/nm² y 0.39 át. Mo/nm²): (a) Pt(0.3)Mo(1.3)/C ($\square$), (b) Pt(0.7)Mo(2.9)/LR ($\diamond$) y (c) Pt(0.5)Mo(2)/P (Δ).



3.4.4 PADs DE CATALIZADORES Pt(0.5)Mo(2) SOPORTADOS SOBRE ALÚMINAS COMERCIALES

En la Figura 3.7 se presentan los resultados correspondientes a la distribución de afinidad protónica en función del $\log$ de H para los catalizadores con contenido de Pt y Mo constante de 0.5 %p y 2 %p respectivamente soportados sobre γ -alúminas comerciales diferentes (Procatalyse (P), La Roche (LR) o Condea (C)). No existe una señal definida atribuible a determinado grupo OH de la alúmina en ninguno de los casos. Sin embargo, comparando con la Figura 3.2, es importante notar que debido a la impregnación de los metales sobre las alúminas LR y C la desaparición de la señal atribuible a los OH tipo I-B es total, mientras que la deposición de los metales en el catalizador soportado sobre alúmina P se hace selectivamente sobre los grupos OH diferentes al I-B. Para estos tres catalizadores no se presenta una señal totalmente clara y definida en el intervalo de $\log H$ entre -10 a -4 , estableciendo el consumo de todos los grupos OH superficiales de los soporte debido a la impregnación de los metales a este contenido específicamente.

Figura 3.7 Distribución de afinidad protónica en función de log H de los catalizadores Pt(0.5)Mo(2) soportados sobre γ -Al₂O₃: (a) P (—), (b) LR (---), y (c) C (*).



Al comparar los resultados de PAD del catalizador Pt(0.5)Mo(2) soportado sobre las diferentes alúminas (Figura 3.7) se observa que la presencia de los metales en esta composición sobre el soporte conlleva prácticamente a la desaparición de las bandas correspondientes a los grupos OH I-A y II-A de cada uno de los soportes. Las PADs en este caso tienen la misma forma. La similitud de las PADs sugiere que la superfice de las especies soportadas tiene casi las mismas características en las tres alúminas. Se puede notar que la señal que define los grupos OH tipo I-B y por lo tanto inexistentes en la alúmina P es uno de los parámetros que correlaciona mas claramente con la variación en la dispersión de Pt.

3.5 DISCUSIÓN

Esta discusión se ha enfocado en la influencia de las propiedades texturales y superficiales del soporte sobre el comportamiento catalítico de catalizadores Pt-Mo/ $\square$ -Al₂O₃. Partimos de la hipótesis que la composición superficial de la γ -Al₂O₃ influye en la formación y la dispersión de las fases activas sobre los catalizadores.

De acuerdo al número de picos y la posición de ellos, se observa una distribución de afinidad de protones cualitativamente similar para las alúminas La Roche y Condea (Figura 3.2). Teniendo en cuenta las propiedades superficiales de las alúminas empleadas, la relación más evidente entre la dispersión de Pt y las propiedades superficiales del soporte se refiere a la ausencia de señal alrededor de log H = -10 en

la alúmina Procatalyse (Figura 3.2, curva c). Esta señal que define los grupos OH tipo I-B y por lo tanto inexistentes en la alúmina Procatalyse es uno de los parámetros que correlaciona más claramente con la variación en la dispersión de Pt, y a su vez sobre la formación de sitios activos. Otro parámetro importante para considerar es el cambio en la posición de los picos correspondientes a la distribución de grupos OH, especialmente el cambio en el grupo OH tipo I-A cuando se impregna el Mo. La señal correspondiente a los grupos OH tipo I-A se desplaza hacia una posición más básica dentro del intervalo correspondiente a este tipo de grupos OH. La interacción entre los metales y un tipo específico de grupos OH superficiales sugiere una relación con la dispersión del Pt en los catalizadores bimetálicos Pt-Mo soportados sobre alúmina, la formación y distribución de sitios activos y su accesibilidad. En este sentido, la dispersión del Pt no parece mejorar cuando el Pt interacciona con los grupos OH tipo I-B, que son los grupos OH terminales más básicos alrededor de un ión Al^{+3} octaédrico. Los catalizadores soportados sobre alúmina P mostraron una mejor dispersión que los catalizadores soportados sobre alúminas LR y C, posiblemente debido a la presencia en estas últimas de grupos OH superficiales tipo I-B y una mayor proporción de grupos OH superficiales I-A, que podrían hacer que las especies de Pt compitan por adsorberse sobre unos u otros pero quizás con una cierta preferencia por los grupos OH más básicos. En las alúminas LR y C, la preferencia de especies metálicas por ubicarse en estos grupos OH superficiales más básicos, podría relacionarse tanto con la distribución como con la formación de especies activas poco favorables para el funcionamiento en las reacciones de HDS y HID. La mayor proporción de grupos OH tipo I-A a I-B dentro de la PAD de las alúminas influye considerablemente en la formación y distribución de las fases activas en los catalizadores bimetálicos $PtMo/\gamma-Al_2O_3$ y la impregnación de los metales tiende a favorecer un ambiente octaédrico dentro de la PAD.

La comparación de los resultados obtenidos de distribución de grupos hidroxilo tanto de los soportes entre sí, como de éstos y los catalizadores confirma que las isotermas de adsorción protónica son sensibles a la heterogeneidad existente en las superficies de óxidos. Las PADs obtenidas para las tres alúminas no tienen una relación directa entre la cantidad de grupos OH y el área superficial de las alúminas como se observa en la Figura 3.2 y la Tabla 2.3. La mayor intensidad de los picos pertenecientes a grupos OH en la alúmina LR podría atribuirse al hecho de ser la alúmina con mayor área superficial teniendo así la posibilidad de poseer más grupos OH expuestos. Sin embargo, no puede establecerse una relación análoga en el caso de las alúminas C y P pero si se evidencian diferencias claras en cuanto a la heterogeneidad de tipos de grupos OH, especialmente entre esta última alúmina respecto a las otras. Estas diferencias podrían implicar indistintamente interacción de los grupos superficiales de la alúmina con las especies precursoras de los metales.

Partiendo de que la PAD puede proporcionar una aproximación simple y sensible para la caracterización superficial de catalizadores, en nuestro caso un análisis de los resultados de PAD nos permite observar una reducción gradual y en algunos casos un cambio en cuanto a tipo de grupos OH de las alúminas debido a la impregnación del

Mo y Pt sobre ellas. La disminución en la intensidad de los picos correspondientes a los diferentes grupos OH superficiales de la alúmina se hace mayor a medida que aumenta el contenido de metales. Estos resultados están de acuerdo con resultados similares reportados por Vit y Zdražil [24] quienes estudiaron una serie de catalizadores $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferente contenido de Mo y junto con otras técnicas de caracterización analizaron cuantitativamente los grupos OH superficiales y la estequiometría de reacción entre el MoO_3 y los grupos OH superficiales de la alúmina durante la calcinación.

Esta disminución en la intensidad de las señales de los grupos OH superficiales de las alúminas al impregnar el Mo y el Pt, depende de la distribución de estos grupos en cada una de las alúminas usadas. La interacción del precursor del metal con los diferentes tipos de OH puede relacionarse con la competición de grupos OH disponibles para adsorber los precursores de las fases activas y/o la generación de sitios precursores potencialmente activos organizados y distribuidos más uniformemente sobre el soporte.

De un punto de vista mas fundamental, las diferencias en el comportamiento y dispersión del Pt del catalizador $\text{Pt}(0.5)\text{Mo}(2)$ soportado sobre cada una de las alúminas pueden explicarse por diferencias en los planos cristalográficos de la alúmina. Schwarz *et al.* [13] con base en la validez de la suposición de la adsorción localizada de protones, establecen que el desarrollo de la carga superficial como una función del pH tiene características completamente diferentes sobre varios planos superficiales. La evolución de la carga sobre la superficie de la alúmina supone que hay presentes diferentes planos cristalográficos. Una posible explicación del mejor comportamiento catalítico y más específicamente de la mayor dispersión del Pt en los catalizadores soportados sobre alúmina P podría correlacionarse tanto con una interacción metal – soporte que conlleva a una distribución favorable de las fases activas en la superficie del soporte y a su vez a determinada ubicación del MN respecto a la fase de Mo debido a la presencia sólo del plano (111) sobre esta alúmina; mientras que las distribuciones superficiales de grupos OH expuestos sobre la superficie de las alúminas LR y C están distribuidos sobre los planos (111) y (110) con proporciones similares de ambos tipos de planos.

Considerando las propiedades texturales del soporte, la dispersión del Pt se favorece al usar la alúmina P que presenta el mayor diámetro promedio de poros (116 Å), así como también un porcentaje de volumen total de mesoporos (20-100 Å) próximo al 30%. Suponiendo que este tamaño de poro facilita el acceso de las especies de Pt y su adsorción más uniforme sobre la superficie para contribuir a obtener así la más alta dispersión. De igual forma, el mayor diámetro promedio de poro podría facilitar el acceso de las moléculas a HDS hasta todos los sitios activos dispersos sobre la superficie del soporte. Estos resultados son consistentes con los reportados por Sharma *et al.* [9] quienes estudiaron catalizadores $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con valores similares de área superficial y acidez total y observaron que existe un compromiso análogo al

mencionado anteriormente entre el volumen de poro, la distribución del tamaño de poro y la dispersión del metal.

En la literatura, se han reportado trabajos usando PADs para identificar nuevas especies superficiales en catalizadores Co-Mo/Al₂O₃. Adachi *et al.* [15,21] establecieron la aparición de una señal a una intensidad específica en la PAD (pK~6) que correlacionó directamente con la variación en la actividad de HDS. Estableciendo la hipótesis de la posible formación de un compuesto heteropolimolibdato superficial la cual es controlada por el contenido de Co y el pH de la solución de impregnación de Co. Técnicas de caracterización complementarias les permitieron establecer que el sitio activo para HDS es debido a una interacción especial entre Co-Mo que consiste de molibdato octaédrico y Co disperso el cual podría también estar coordinado octaédricamente.

En nuestro caso es evidente la ausencia de nuevas señales en las PADs de los catalizadores estudiados que conlleven a identificar nuevas especies superficiales producto de la interacción de los precursores de las fases activas de Pt y Mo contrario a lo establecido para catalizadores convencionales [15]. Por lo tanto, cada una de las fases precursoras desempeñan un trabajo individualmente y la adsorción sobre grupos OH tipo I-A proporcionaría una distribución relativa entre fases precursoras (a contenidos relativamente bajos) sobre la superficie del soporte que promueve un efecto de cooperación entre ellas de tal forma que bajo las condiciones de reacción (como se mencionaba en el capítulo anterior) favorezcan la formación de compuestos *bronze* o fases mixtas que incrementarían la sinergia de los catalizadores y su selectividad a la reacción de HDS [25-27].

Teniendo en cuenta la presencia de los iones de cloro provenientes de la sal precursora de Pt, pueden atribuirse cambios en las propiedades ácido-básicas del soporte, incrementando su fuerza ácida y produciendo una mejor actividad y selectividad, ya que el cloro puede modificar las propiedades catalíticas y fisicoquímicas de los catalizadores [28,29]. Y el consumo de grupos OH básicos al impregnar los metales sobre el soporte podría asociarse no sólo a la impregnación del metal sino también a la presencia de cloro residual como lo sugiere Vigué *et al.* [30]. En los catalizadores estudiados en este trabajo, es posible que el cloro residual influya sobre el efecto de promoción adjudicado a la fase de Pt, favoreciendo el efecto *spillover* y contrario a lo establecido en la literatura respecto a la promoción del *sintering* debido a la presencia de impurezas [31,32].

Por otra parte, no existe una relación definida entre el comportamiento catalítico y la acidez total de cada una de las alúminas. Para las diferentes alúminas empleadas como soporte en este trabajo, las alúminas Procatalyse y La Roche tienen una acidez total similar y superior a la de la alúmina Condea (Tabla 2.3). Independientemente de la clase de soporte utilizado este resultado difiere de lo propuesto por Simon *et al.* [33] quienes encontraron que la velocidad de descomposición del tiofeno aumenta con la concentración de sitios ácidos sobre zeolitas parcialmente intercambiadas en

presencia y ausencia de Pt. La no existencia de una relación definida entre comportamiento catalítico y acidez total, nos conduce a evaluar la existencia de parámetros adicionales a ésta que influyen sobre las propiedades del catalizador, y específicamente sobre la magnitud de la dispersión de Pt en ellos.

Relacionando los resultados de dispersión de Pt con el área superficial del soporte como se mencionó en el capítulo anterior, no se observa una tendencia definida entre la dispersión y el área superficial específica del soporte. La dispersión varía con el contenido de metales en los catalizadores. Para los catalizadores con diferentes composiciones de metales soportados sobre diferentes alúminas, se observa que la mejor dispersión de Pt se obtiene al impregnarlo sobre la alúmina Procatalyse; esta alúmina tiene un área superficial intermedia comparada con las otras alúminas, sugiriendo una posible relación entre el número de átomos impregnados y el área superficial del soporte. Sin embargo, al impregnar el mismo número de átomos de Pt y Mo por unidad de área específica de las diferentes alúminas, se encuentra una variación significativa en la dispersión, especialmente en el catalizador con alúmina Procatalyse (P), en relación con las alúminas La Roche (LR) y Condea (C); sugiriendo la necesidad de analizar, además de las propiedades texturales, aún con mayor énfasis las propiedades superficiales de la alúmina. La razón de los resultados de una dispersión alta y por ende una actividad alta, con el catalizador soportado sobre alúmina P se podría encontrar relacionada específicamente con la interacción de los grupos superficiales de la alúmina con las especies precursoras de los metales.

La excelente dispersión del Pt proporcionada por la ausencia de grupos I-B en la distribución de los grupos OH superficiales y la presencia de planos cristalográficos (111) del soporte sobre el cual el metal ha sido depositado son de gran importancia. Este hecho a su vez refuerza la hipótesis mencionada en el capítulo 2, la cual atribuye el comportamiento de los catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃ estudiados al papel del Pt, el cual trabaja como sitio activo independiente, y a la vez promueve el funcionamiento de los sitios activos de Mo, influyendo en la distribución final de la ubicación de las fases activas sobre la superficie del soporte.

3.6 CONCLUSIONES

Los resultados del comportamiento catalítico, la composición química y las propiedades texturales del soporte muestran que no sólo la relación atómica Pt/(Pt+Mo) de 0.15 proporciona la mayor actividad y sinergia para HDS y HID; la cantidad de metales soportados influye considerablemente sobre la actividad pero no de manera directamente proporcional. Y a su vez, el mejor comportamiento catalítico de los catalizadores soportados en alúmina Procatalyse está directamente relacionado con la dispersión.

La impregnación de las fases precursoras de los sitios activos del catalizador sobre la alúmina con mayor diámetro promedio de poros y área superficial específica

intermedia (Procatalyse) en comparación con las otras dos alúminas comerciales evaluadas favorece la dispersión del Pt en los catalizadores bimetálicos PtMo y a su vez mejora su comportamiento catalítico. La dispersión está influenciada por la relación entre el porcentaje de volumen total de mesoporos (20-100 Å) y el diámetro promedio de poros, y la facilidad de acceso del Pt más uniformemente sobre la superficie. La dispersión del Pt se favorece cuando la alúmina sobre la que se impregnan los catalizadores tiene el mayor diámetro promedio de poro, siendo esta una de las características texturales que presenta una diferencia considerable en las alúminas utilizadas.

La variación en la distribución de grupos hidroxilo superficiales es un factor de gran importancia sobre el comportamiento de los catalizadores bimetálicos PtMo/ γ -Al₂O₃. Al analizar las propiedades superficiales de las alúminas se observa que la ausencia de grupos hidroxilo tipo I-B y una distribución de grupos OH superficiales homogénea conducen a catalizadores con mayor dispersión de Pt y por ende alta actividad en HDS y HID, y más alto efecto de sinergia. Es decir, las interacciones de ambos metales con las diferentes composiciones de grupos OH superficiales de las alúminas afecta la distribución de las especies metálicas sobre estas y a su vez la distribución entre los mismos metales, lo cual sugiere una distribución de fases activas que les permitiría trabajar como sitios activos tanto en cooperación como independientemente.

3.7 BIBLIOGRAFÍA

1. S. Yoshinaka and K.I. Segawa, *Catal. Today* 45 (1998) 293.
2. S. Damyanova, A. Spojakina and K. Jiratova, *Appl. Catal. A* 125 (1995) 257.
3. K.I. Segawa, T. Soeya and D. Kim, *Chem. Intermediates* 15 (1991) 129.
4. J. Ramírez, L. Ruiz-Ramírez, L. Cedeno, V. Harlé, M. Vrinat and M. Breyse, *Appl. Catal. A* 93 (1993) 163.
5. R. Leliveld, J. Van Dillen, J. Geus and D. Koningsberger, *J. Catal.* 171 (1997) 115.
6. J. Laine, F. Severino and M. Labady, *J. Catal.* 147 (1994) 355.
7. H. Farag, I. Mochida and K. Sakonishi, *Appl. Catal. A* 194-195 (2000) 147.
8. T. Klimova, D. Solís Casados and J. Ramírez, *Catal. Today* 43 (1998) 135.
9. L. Sharma, M. Kumar, A. Saxena, M. Chand and J. Gupta, *J. Mol. Catal. A* 185 (2002) 135.
10. A. Venezia, V. La Parola, G. Deganello, D. Cauzzi, G. Leonardi and G. Predieri, *Appl. Catal. A* 229 (2002) 261.
11. D. Fuerstenau and K. Osseo-Asare, *J. of Colloid and Interf. Sci.* 118 (1987) 524.
12. A. Stiles, in: *Theoretical and Applied Concepts*, Boston Butterworths (1987) 40.
13. J.A. Schwarz, Cr. Contescu and J. Jagiello, in: *Preparation of Catalysts VI*, G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P. Jacobs and P. Grange (Eds.) Vol. 91, (1995) 237.
14. Cr. Contescu, V.T. Popa, J.B. Miller, E.I. Ko and J.A. Schwarz, *J. Catal.* 157 (1995) 244.
15. M. Adachi, Cr. Contescu and J.A. Schwarz, *J. Catal.* 158 (1996) 411.

16. J.A. Schwarz, Cr. Contescu and J. Jagiello, in: "Catalysis", Vol. 11, 127, Specialist Periodical Report, Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, 1994.
17. P. Chu, E.E. Peterson and C.J. Radke, *J. Catal.* 117 (1989) 52.
18. Y.J. Huang, B.T. Barren and J.A. Schwarz, *Appl. Catal.* 24 (1986) 241.
19. F.M. Mulcahy, M. Houalla and D.M. Hercules, *J. Catal.* 106 (1987) 210.
20. N. Spanos, L. Vontonis, Ch. Kordulis and A. Lycourghiotis, *J. Catal.* 124 (1990) 301.
21. M. Adachi, Cr. Contescu and J.A. Schwarz, *J. Catal.* 162 (1996) 66.
22. Cr. Contescu, J. Jagiello and J.A. Schwarz, *Langmuir* 9 (1993) 1754.
23. W. Rudzinski and J. Jagiello, *J. of Low Temp. Phys.* 45 (1981) 1.
24. S. Vit and M. Zdražil, *J. Catal.* 171 (1997) 305.
25. M. Antunes. Pereira da Silva and M. Schmal, *Catal. Today* 85 (2003) 31.
26. A. Timénez-González and D. Schmeisser, *J. Catal.* 130 (2) (1991) 332.
27. S.H. Choi and J.S. Lee, *J. Catal.* 167 (1997) 364.
28. J.K. Beatti and H. De Bruyn, *Vib. Spectrosc.* 8 (1995) 461.
29. F. Arena, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 3353.
30. H. Vigué, P. Quintard, T. Merle-Méjean and V. Lorenzelli, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 305.
31. M. Antunes. Pereira da Silva, R.A. Mello Vieira and M. Schmal, *Appl. Catal. A* 190 (2000) 177.
32. J.G. Kim, J.Z. Shyu and J.R. Regalbuto, *J. Catal.* 139 (1993) 153.
33. L. Simon, M. Rep, J. Van Ommen and J. Lercher, *Appl. Catal. A* 218 (2001) 161.

4. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ÓXIDO DE NITRÓGENO (NO) POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJO SOBRE CATALIZADORES Pt-Mo/ γ -Al₂O₃

4.1 INTRODUCCIÓN

El diseño de nuevos catalizadores heterogéneos para su uso en procesos de interés aplicado debe ir acompañado por una completa caracterización de los mismos, ya que de esta forma se pueden relacionar la estructura y características de los materiales sintetizados con sus propiedades catalíticas. Los sitios activos superficiales son función del tamaño, del estado químico y de la estructura de los agregados metálicos soportados, lo cual le confiere unas determinadas propiedades geométricas y electrónicas particulares, que afectan y condicionan el comportamiento catalítico. Para el estudio de las propiedades superficiales resulta útil la espectroscopia IR aplicada a la adsorción de una molécula sonda, la cual asociada a la evaluación de las propiedades catalíticas en una reacción modelo puede ayudar a definir el origen de comportamientos particulares. Si el tratamiento preliminar a la caracterización es similar al de la reacción catalítica, podrían establecerse correlaciones entre los datos de adsorción y el funcionamiento catalítico. Esta es una etapa importante para determinar la estructura de las fases activas en los catalizadores [1].

En el presente capítulo se estudiará la adsorción de NO sobre catalizadores soportados para HDS y HID (catalizadores de Pt, Mo y Pt-Mo) usando espectroscopia IR. El objetivo es evaluar la influencia del contenido de metales sobre la capacidad de adsorción de NO en estos catalizadores, para correlacionarla posteriormente con su comportamiento catalítico. La posición de las bandas de adsorción, su ancho y forma serán analizados para así obtener información respecto a la estructura de la fase activa. Este estudio busca complementar los resultados de quimisorción presentados en el capítulo 2 y obtener una explicación a los cambios en dispersión con la cantidad de metales soportados para contribuir a elucidar el papel del Pt como promotor o fase activa en catalizadores bimetálicos Pt-Mo soportados sobre alúmina para HDT.

4.2 ESTADO DEL ARTE

4.2.1 ESPECTROSCOPIA IR CON ADSORCIÓN DE NO

El NO es una molécula que tiene un número impar de electrones. Los tres orbitales moleculares entre el nitrógeno y el oxígeno son parcialmente compensados por el electrón no apareado en el orbital molecular π antienlazante. La interacción mutua de los electrones no apareados de dos moléculas de NO probablemente ayuda a la

estabilización del grupo. Esta puede ser una razón por la que el NO tiene una tendencia a adsorberse como un par de moléculas [2]. Y debido a la adsorción de NO como par, su espectro infrarrojo presenta dos bandas: una correspondiente a la interacción simétrica (mayor frecuencia) y la otra a la interacción antisimétrica del cis-dímero (menor frecuencia) [3]. Las principales causas del ensanchamiento de las bandas IR de NO adsorbido son: (i) la distribución de los sitios de adsorción, llevando a diferentes grados de interacción con las moléculas adsorbidas; y (ii) la interacción entre moléculas adyacentes de NO adsorbidas. Esta última puede también influir sobre la intensidad relativa de las bandas.

La espectroscopia IR de NO como molécula prueba quimisorbida ha sido ampliamente usada para caracterizar los sitios metálicos sobre la superficie del catalizador. Ha sido demostrada que la intensidad de las bandas de adsorción de NO correlaciona ampliamente con la actividad del catalizador [4,5]. Kasuzaka *et al.* [6] y Rosen *et al.* [7] propusieron la formación de complejos dinitrosilo de Mo debido a la adsorción del NO sobre un catalizador de Mo/Al₂O₃. Estos autores sugirieron que los dos grupos dinitrosilo adsorbidos por sitio de Mo fueron fuertemente apareados ya que fueron muy estables aún a altas temperaturas de desgasificación (673 K). Conclusiones similares fueron reportadas por Topsøe *et al.* [8].

En la mayoría de espectros IR de NO adsorbido sobre cationes Mo o Co, es posible notar que la banda simétrica es menos ancha que la antisimétrica. Una posible explicación a este fenómeno fue dada por Yao *et al.* [3]; basado en el modelo del dímero de NO y suponiendo que su adsorción ocurre verticalmente, a través de los átomos de N. Los autores notaron que el momento de transición vibracional resultante de la interacción simétrica fue principalmente perpendicular a la superficie del catalizador mientras que la interacción antisimétrica fue principalmente paralela a esta. Bajo estas condiciones, heterogeneidades de la superficie del catalizador deberían tener una influencia más marcada sobre las interacciones antisimétricas y por esto, el ancho de las bandas es mayor.

Apoyados en diferentes técnicas de caracterización, entre ellas IR con adsorción de NO estudios recientes correlacionaron la estructura y actividad catalítica. Toba *et al.* [9] desarrollaron catalizadores CoMoP/Al₂O₃ usando ligandos y examinaron su comportamiento catalítico para la HDS selectiva de gasolina; a partir de los resultados de adsorción por pulsos de NO y FT-IR de NO adsorbido encontraron que los residuos orgánicos derivados del ligando influyen en la formación de CUS de Mo y evidencian diferencias del comportamiento catalítico entre el catalizador desarrollado y el catalizador comercial. La caracterización de catalizadores de Mo, NiMo y CoMo en estado sulfurado soportados en óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ para estudiar el efecto de la composición del soporte fue realizada por Zanella *et al.* [10]. Los resultados de la cantidad total de NO adsorbido, para los catalizadores no promovidos de Mo sulfurado, mostraron que la adsorción de éste y la actividad catalítica presentan una tendencia similar en función del contenido de Ti en el catalizador. Sin embargo, en el

caso de catalizadores promovidos, los resultados indican la presencia de especies de Co y Ni menos sulfuradas a contenidos intermedios de titania. Las variaciones en la actividad con el contenido de titania se asociaron a los cambios de sulfuración, observado por el desplazamiento en las bandas de absorción de NO. Recientemente *Zepeda et al.* [11] evaluaron el efecto del Ti sobre las propiedades de catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS en la reacción de HDS de 4-etil-6-metildibenzotiofeno atribuyendo el incremento en la actividad de los catalizadores que contenían Ti respecto a las muestras libres de Ti, al incremento en la superficie expuesta de CoS₂ y MoS₂ así como también al incremento en la acidez de Lewis y Bronsted. Por otra parte, Ramírez *et al.* [12] caracterizaron y evaluaron catalizadores CoMo soportados sobre alúmina-MCM-41. Los resultados mostraron que la incorporación de MCM.41 al catalizador conduce a una mayor actividad y disminuye la interacción de las fases de Co y Mo con el soporte. Los cambios en la intensidad y posición de las bandas IR de adsorción de NO indicaron la relación existente entre el Co y el Mo, y su efecto promotor, así como que no todo el Co presente en el catalizador está completamente sulfurado y por lo tanto no puede contribuir a la formación de una fase mezclada Co-Mo-S catalíticamente activa.

4.2.2 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE NO – PAPEL DE LOS COMPONENTES DEL CATALIZADOR

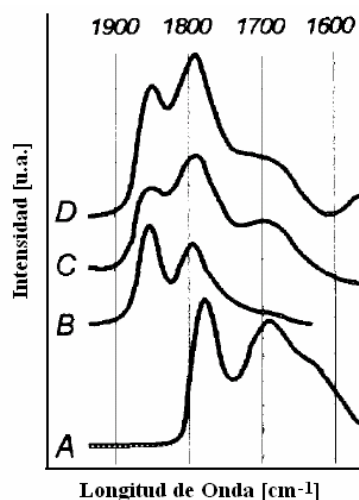
El hecho de que la longitud de onda de las bandas de IR de NO adsorbido sea sensible al tipo de átomos en la superficie y a los que los rodean, proporciona información sobre los componentes del catalizador. Potencialmente, la adsorción de NO en catalizadores convencionales para HDT constituye uno de los escasos métodos que permiten establecer, en particular, el efecto de una posible cooperación entre fases para avanzar en el conocimiento de este efecto poco común.

Numerosos estudios [13-21] han sido enfocados al entendimiento de la sinergia catalítica entre el Co(Ni) y el Mo, la estructura de los sitios activos, el mecanismo de las reacciones de HDS y los efectos del soporte con el propósito de diseñar y preparar catalizadores de HDS altamente activos.

Portela *et al.* [13,14] y Prada Silvy *et al.* [5] estudiaron la adsorción de NO y la distribución de las fases activas en la superficie del soporte en catalizadores convencionales para HDS. Estos autores concluyeron que la capacidad de adsorción depende del procedimiento de activación, el cual influye en la distribución de las especies activas soportadas. Este efecto fue claramente identificado en el caso de catalizadores monometálicos (Mo/Al₂O₃). La adición de Co al catalizador de Mo conduce a un incremento en su dispersión debido a un aumento de la sensibilidad al procedimiento de activación. Y a su vez, la presencia del Mo antes de depositar el Co previene su *sintering*. El parámetro de mayor importancia en la determinación de la actividad catalítica es un balance óptimo entre la cantidad de NO quimisorbido sobre los sitios de Co y la cantidad de NO quimisorbido sobre los sitios de Mo. Estos

resultados juntos con los de XPS condujeron a concluir que sulfuros separados de Co y Mo actúan en cooperación, correspondiente al efecto de sinergia explicado con la teoría del control remoto [22-24]. Estudios semi-cuantitativos y cualitativos de las fases presentes permitieron correlacionar el papel de los metales con la actividad de los catalizadores. La Figura 4.1 muestra los espectros IR de NO adsorbido sobre catalizadores activados mediante reducción-sulfuración según Portela *et al.* [14] en los cuales se observa los dobletes usuales del Mo y Co, el triplete en el caso de catalizadores bimetálicos y la posición de sus bandas, definiendo las estructuras y el fundamento de las nociones de cooperación entre fases como las que se han mencionado anteriormente.

Figura 4.1 Espectro IR de NO adsorbido sobre catalizadores (RS): (A) Mo, (B) Co, (C) Co-Mo (lab), (D) Co-Mo (ind) [10].



Zanella *et al.* [10] estudiaron catalizadores CoMo soportados en óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los que la actividad catalítica muestra una correlación simple con el NO adsorbido sobre Co ó Ni mas no con la cantidad de NO adsorbido sobre Mo, siendo el Co ó Ni los responsables de la promoción del Mo en HDS y atribuyendo al TiO_2 la facilidad de activación de los catalizadores. Mientras que Gulari *et al.* [25] usando TiO_2 como soporte de estos mismos catalizadores sugiere que la adición de Co al catalizador de Mo evita la formación MoO_3 y favorece la formación de una fase cobalto-molibdato que interacciona fuertemente con el soporte.

Y por otra parte, Okamoto *et al.* [26] estudiaron la formación selectiva de la fases CoMoS en catalizadores modelo CVD-Co/MoS₂/Al₂O₃ y CVD-Co/MoS₂/TiO₂ mediante XPS, FTIR y adsorción de NO. Mostrando que en este caso, la actividad de HDS de tiofeno fue proporcional a la cantidad de fase CoMoS y su comportamiento de adsorción.

4.3 PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se correlaciona el funcionamiento de los catalizadores heterogéneos Pt/ γ -Al₂O₃, Mo/ γ -Al₂O₃ y Pt-Mo/ γ -Al₂O₃ en la HDS y HID con las propiedades superficiales, específicamente la interacción entre las moléculas de NO adsorbidas sobre los compuestos que conforman las fases activas en éstos catalizadores. Los espectros infrarrojo de la adsorción de NO fueron utilizados para explorar qué factores están involucrados en el comportamiento catalítico característico de los catalizadores monometálicos y principalmente de los catalizadores bimetálicos, mediante posibles cambios que ocurran en la estructura y composición de las especies soportadas.

Los catalizadores estudiados en esta sección fueron preparados según el procedimiento descrito en la sección 2.3.1. Se prepararon catalizadores monometálicos Pt/ γ -Al₂O₃ y Mo/ γ -Al₂O₃ así como también catalizadores bimetálicos PtMo/ γ -Al₂O₃ con diferentes composiciones químicas superficiales de metales. También se analizaron tres series de catalizadores soportados sobre alúmina Procatalyse: la primera serie de catalizadores con un contenido constante de Pt y contenido variable de MoO₃, la segunda serie catalizadores con un contenido de MoO₃ constante y contenidos de Pt variable y la tercera serie de catalizadores con contenidos variables de ambos metales y relaciones atómicas Pt/(Pt+Mo) constantes. El comportamiento de los catalizadores se evaluó teniendo en cuenta las condiciones de operación y análisis descritas en la sección 2.3.3.

Caracterización de los Catalizadores

En esta etapa del trabajo se trata de detectar las posibles modificaciones de los sitios catalíticos en los catalizadores MoO₃/ γ -Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃ y los catalizadores bimetálicos PtMo/ γ -Al₂O₃ con la adsorción de NO como molécula sonda, para obtener información respecto a la superficie del catalizador y más específicamente respecto a las fases activas del catalizador; considerando la interacción molécula sonda – fase activa superficial. Estos resultados se analizaron simultáneamente con los resultados de las caracterizaciones descritas en los capítulos 2 y 3.

Los espectros infrarrojos fueron realizados usando un espectrómetro Bruker Equinox 55 en un intervalo de energía de 370 - 4000 cm⁻¹ (100 scan) con una resolución de 1.5 cm⁻¹. La adsorción de NO fue realizada en una celda de pyrex con una ventana de NaCl que permitió la activación del catalizador “in situ”. El catalizador activado se molió finamente para hacer pastillas (láminas de 1.3x10⁻² m de diámetro) con un peso entre 5 y 20x10⁻³ g. Estas pastillas fueron reactivadas dentro de la celda a las mismas condiciones de activación iniciales (H₂/H₂S (58/15 v/v), 673 K). La adsorción de la molécula prueba y las mediciones de IR se realizaron evitando el contacto con el ambiente. La celda de IR se dejó enfriar a temperatura ambiente y fue evacuada bajo vacío durante 1 h (5x10⁻⁵ mbar). A estas condiciones, se tomó un espectro de

referencia. Seguidamente, el catalizador fue evacuado por 30 min a 473 K. Después de un nuevo enfriamiento hasta temperatura ambiente, se introdujeron 40 mbar de NO (Praxair 99.9% de pureza nominal, purificado por la técnica de enfriamiento “freeze-thaw”, usando solo la fracción media del gas enfriado) a la celda y la adsorción fue llevada a cabo por 30 min a temperatura ambiente. Al final, el exceso de NO fue removido, vía condensación en una trampa a la temperatura del N₂ líquido (77 K). Los espectros fueron tomados una vez se alimentó el NO así como también cuando el exceso de NO fue removido.

4.4 RESULTADOS

En los espectros IR de la adsorción de NO se encuentran diferencias considerables en cuanto a intensidades y posiciones de las bandas correspondientes a la adsorción del NO sobre los componentes que conforman las fases activas de los catalizadores. Los espectros IR para cada uno de los catalizadores estudiados se presentan en las Figuras 4.2 – 4.7.

4.4.1 ESPECTROS IR DE LAS ALÚMINAS

Los resultados de adsorción de NO medidos con IR de las alúminas empleadas se presentan en la Figura 4.2. En el recuadro de esta figura se muestran los espectros IR de las alúminas sin adsorción de NO. Al comparar los espectros no se observan cambios entre sí. No existe ninguna interacción entre el NO y la superficie de la alúmina que produzca una señal característica de su interacción. Las tres alúminas presentan dos bandas a bajas longitudes de onda, aproximadamente a 1450 y 1550 cm⁻¹; así como sus bandas características en la región correspondiente a los grupos OH de la alúmina donde se distinguen claramente dos máximos (3560 y 3650 cm⁻¹ aprox.) y un hombro a una mayor longitud de onda (3750 cm⁻¹ aprox.). La intensidad de las bandas en la zona de menores longitudes de onda es similar. Sin embargo, las bandas a mayores longitudes de onda se diferencian en su intensidad; el orden de intensidad de estas bandas corresponden de mayor a menor a La Roche > Condea > Procatalyse.

4.4.2 ESPECTROS IR DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS

Los espectros IR de los catalizadores MoO₃/P se presentan en la Figura 4.3; al comparar estos espectros con el de la alúmina P (Figura 4.2) se observan claramente diferencias. El espectro IR sin adsorción de NO del catalizador MoO₃(8) soportado en alúmina P se observa en el recuadro de la Figura 4.3, la comparación muestra la desaparición de uno de los picos de baja longitud de onda así como el corrimiento del pico que permanece presente a un valor aún menor de longitud de onda (1350 cm⁻¹). Al comparar el espectro IR del catalizador de MoO₃, con el espectro de adsorción de NO para este mismo catalizador es evidente la presencia de dos bandas

correspondientes a las vibraciones generadas por la interacción entre el NO y los sitios correspondientes a la fase de sulfuro de Mo, las cuales se hacen más intensas a mayores contenidos de Mo. Estas bandas se encuentran a longitudes de onda de aproximadamente 1680 y 1780 cm^{-1} . Mientras que la intensidad y resolución de las bandas en los espectros IR sin y con adsorción de NO presentes entre los 3000 a 4000 cm^{-1} disminuyen con la presencia y el aumento en el contenido de Mo.

Figura 4.2 Espectros IR sin y con adsorción de NO de alúminas comerciales: (LR) La Roche, (P) Procatalyse y (C) Condea.

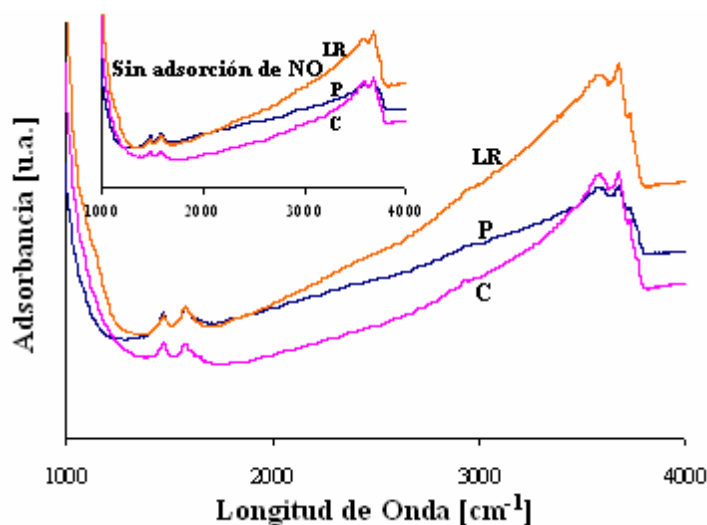
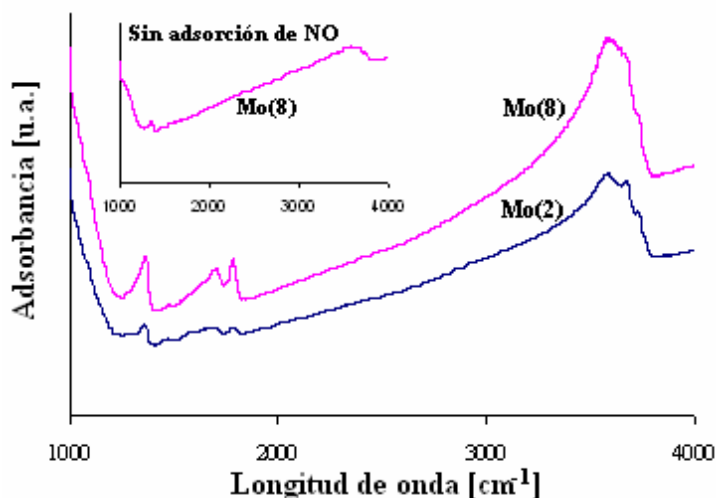
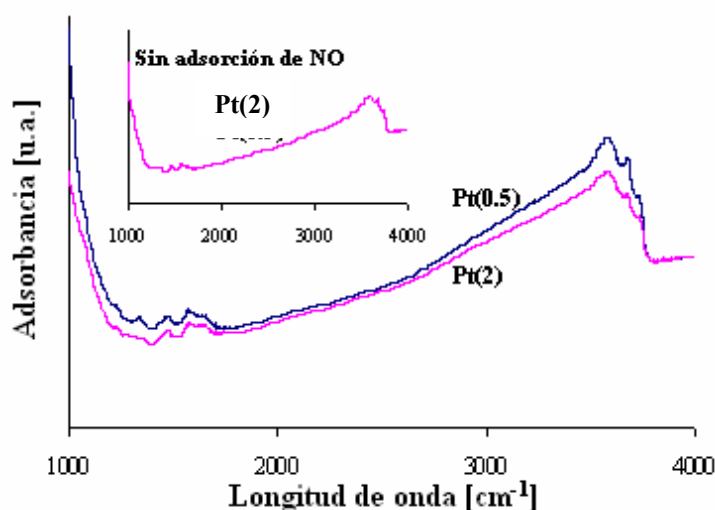


Figura 4.3 Espectros IR sin y con adsorción de NO de catalizadores con diferente contenido de Mo soportados sobre alúmina Procatalyse



En la Figura 4.4 se observan los espectros IR de catalizadores de Pt/P con contenidos de Pt de 0.5 y 2 %p soportados sobre alúmina Procatalyse. En el recuadro de la figura se observa el espectro del catalizador Pt(2) sin adsorción de NO. La impregnación del Pt sobre el soporte de forma general no afecta la presencia y posición de las bandas del soporte. Sin embargo, la intensidad de las bandas varía ligeramente, las bandas de bajas longitudes de onda disminuyen y se deforman, mientras que las de mayores longitudes de onda se observan más definidas. El aumento en contenido de metal noble soportado, no presenta variaciones considerables en los espectros IR.

Figura 4.4 Espectros IR sin y con adsorción de NO de catalizadores con diferente contenido de Pt soportados sobre alúmina Procatalyse



4.4.3 ESPECTROS IR DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS $\text{PtMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

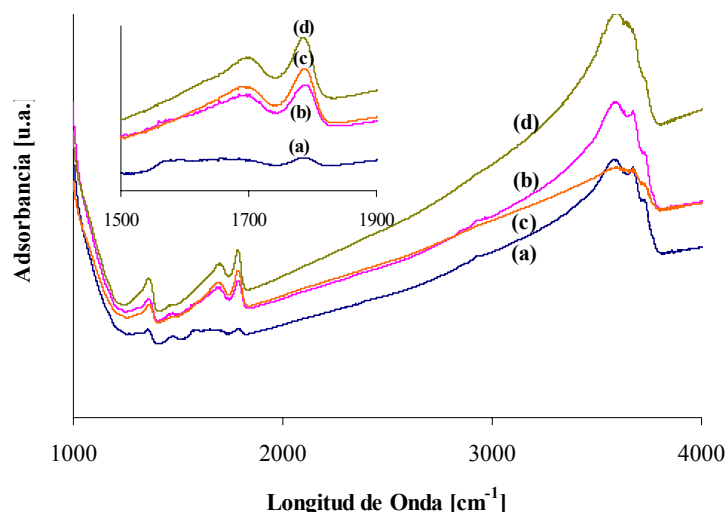
Los resultados que se presentan a continuación muestran la influencia del contenido de metales, la relación atómica de los metales y las características superficiales y texturales del soporte en los catalizadores $\text{PtMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre la capacidad de adsorción de NO por las fases activas.

Influencia del Contenido de Mo

En la Figura 4.5 se muestran los espectros IR con adsorción de NO de catalizadores $\text{Pt(0.5)Mo(y)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los cuales varía el contenido de Mo; en el recuadro de esta figura se amplía la zona de bajas longitudes de onda. La influencia del contenido de Mo sobre la interacción entre las moléculas de NO y la superficie del catalizador se observan claramente en las bandas a 1680 y 1780 cm^{-1} (esta última más definida) correspondientes a la interacción de la fase de sulfuro de Mo con la molécula de NO adsorbida. Estas bandas se hacen más intensas a mayores contenidos de Mo. El incremento en la intensidad de las bandas no es proporcional al contenido de Mo. El

mismo comportamiento lo tiene la señal correspondiente a la alúmina que se encuentra a la menor longitud de onda y que debido a la presencia de metales sobre el soporte, se desplaza a un valor menor de longitud de onda (~ 1350 cm⁻¹). Las señales correspondientes a las más altas longitudes de onda (región comprendida entre 3000 a 4000 cm⁻¹) pierden la definición de unos máximos exactos a medida que aumenta el contenido de Mo en el catalizador. El comportamiento de los espectros IR es consistente con los resultados correspondientes tanto a comportamiento catalítico como a dispersión de Pt.

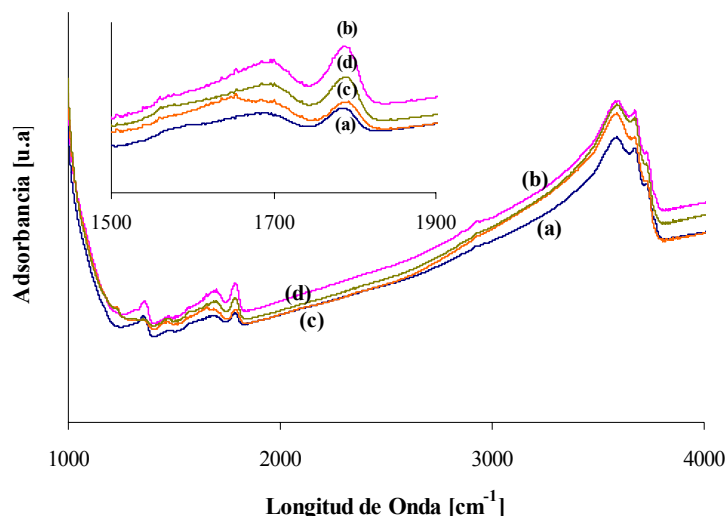
Figura 4.5 Espectros IR con adsorción de NO de catalizadores Pt(0.5)Mo(y)/ γ -Al₂O₃: (a) y = 1, (b) y = 2, (c) y = 4 y (d) y = 8. Recuadro: ampliación de la zona de baja longitud de onda.



Influencia del Contenido de Pt

La Figura 4.6 muestra la influencia de la composición del Pt sobre la formación y distribución de las fases que interaccionan con el NO adsorbido en la superficie de los catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃ con un 2 %p de óxido de Mo y contenidos de Pt en un intervalo desde 0.25 a 1 %p; el recuadro de la figura corresponde a la ampliación de la zona de bajas longitudes de onda. Al incrementar el contenido de Pt en el catalizador Pt-Mo/ γ -Al₂O₃ manteniendo constante el de óxido de Mo, no se observa una relación directa entre el aumento en la cantidad de Pt y la intensidad de las bandas atribuidas a la interacción de la fase de Mo con el NO adsorbido. Las señales más intensas y definidas que representan la adsorción del NO sobre la fase de Mo corresponden al catalizador con una composición de 2 %p MoO₃ y 0.5 %p Pt (curva (b)) y este máximo coincide con el máximo tanto de actividad catalítica como de intensidad de sinergia para la reacción de HDS. Las bandas asignadas al Mo permanecen en las mismas posiciones que para el catalizador monometálico de Mo. En la región de altas longitudes de onda se observa para todos los catalizadores los máximos correspondientes a los OH de la alúmina.

Figura 4.6 Espectros IR con adsorción de NO de catalizadores Pt(x)Mo(2)/ γ -Al₂O₃: (a) x = 0.25, (b) x = 0.5, (c) x = 0.8 y (d) x = 1. Recuadro: ampliación de la zona de baja longitud de onda.



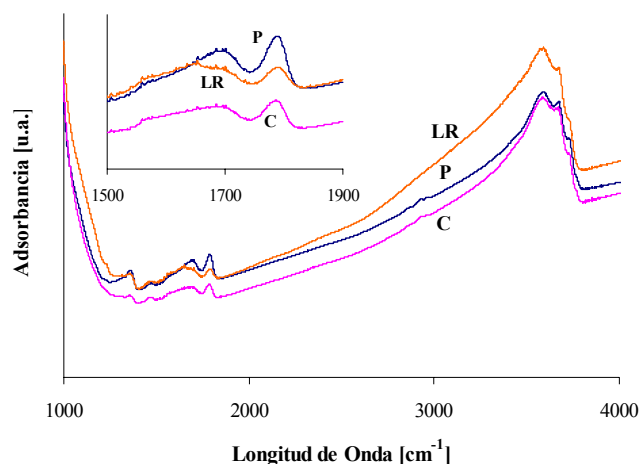
Influencia de las Características de la Alúmina

La interacción de las moléculas de NO adsorbidas sobre la superficie de los catalizadores bimetálicos Pt(0.5)Mo(2) soportados sobre diferentes alúminas comerciales se muestra en la Figura 4.7; en el recuadro de esta figura se amplía la zona correspondiente a bajas longitudes de onda. El catalizador Pt(0.5)Mo(2) soportado sobre la alúmina Procatalyse, presenta las señales más definidas e intensas comparado con los mismos catalizadores pero soportados en las otras dos alúminas. Las bandas presentes en el intervalo entre 3000 – 4000 cm⁻¹ están directamente relacionadas con el área superficial de cada una de las alúminas, a mayor área superficial, mayor intensidad en estas bandas. La intensidad de las bandas, la dispersión del Pt y el comportamiento de los catalizadores Pt-Mo/ γ -Al₂O₃ variando el tipo de alúmina comercial empleada, presenta una misma tendencia.

4.4.4 NORMALIZACIÓN DE LA INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE NO ADSORBIDO EN CATALIZADORES PtMo/ γ -Al₂O₃

La variación en el área de los dos picos atribuidos a las especies de Mo que adsorben el NO (bandas correspondientes a las longitudes de onda 1680 y 1780 cm⁻¹) teniendo en cuenta su normalización a una misma cantidad de Mo se muestra en las Figuras 4.8 y 4.9 para los catalizadores soportados en alúmina P con contenido de MoO₃ variable manteniendo constante la cantidad de Pt y el caso contrario respectivamente.

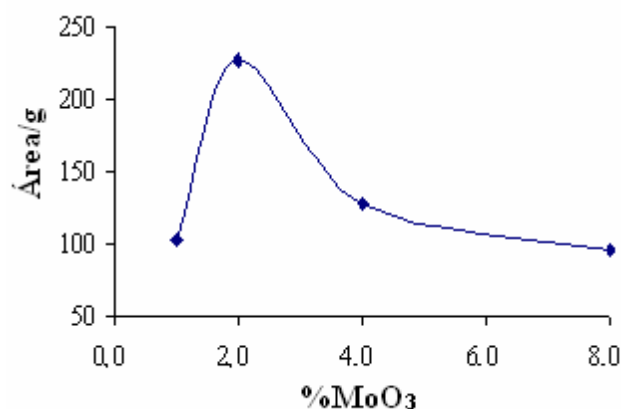
Figura 4.7 Espectros IR con adsorción de NO de catalizadores bimetálicos Pt(0.5)Mo(2) soportados sobre alúminas comerciales (C: Condea, P: Procatalyse y LR: La Roche). Recuadro: ampliación de la zona de baja longitud de onda.



Influencia del Contenido de Mo

En la Figura 4.8 se observa que la influencia del contenido de óxido de Mo sobre el área normalizada de la región correspondiente a la adsorción de NO sobre la fase de Mo de los catalizadores Pt-Mo/ γ -Al₂O₃ para una composición de Pt constante de 0.5 %p, conduce a un máximo valor del área para un contenido de MoO₃ de aproximadamente 2 %p. Se tiene una primera zona para bajos contenidos de Mo (menores del 4%) en la cual se presenta el máximo mencionado anteriormente. A composiciones mayores, tiende a estabilizarse en un valor menor a medida que aumenta el contenido de óxido de Mo.

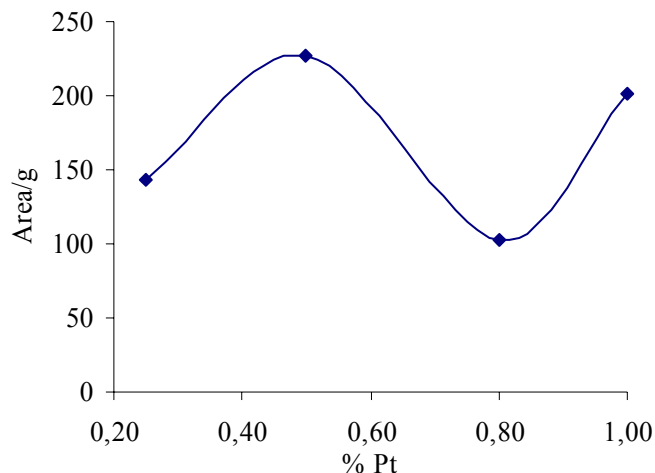
Figura 4.8 Área correspondiente a la adsorción de NO sobre especies de Mo de catalizadores Pt(0.5)Mo/ γ -Al₂O₃ con diferentes composiciones de MoO₃



Influencia del Contenido de Pt

En la Figura 4.9 se muestra la influencia de la composición de Pt sobre el área de adsorción de NO por especies de Mo en catalizadores con un contenido constante de 2 %p de MoO₃ y contenidos de Pt entre 0.25 a 1 %p. De igual forma que en los catalizadores anteriormente mencionados, se puede observar que se sigue manteniendo una buena correlación entre comportamiento catalítico, sinergia y dispersión de platino. Al incrementar el contenido de Pt en el catalizador Pt(x)Mo(2)/ γ -Al₂O₃ manteniendo constante el contenido de de óxido de Mo, el área correspondiente a la intensidad de la señal IR de adsorción de NO aumenta hasta llegar a un valor máximo. Después de este valor, el área disminuye progresivamente tendiendo a aumentar nuevamente para altos contenidos de Pt (>0.8%). Los catalizadores estudiados presentan un máximo en esta área a una composición de 2 %p MoO₃ y 0.5 %p Pt.

Figura 4.9 Área correspondiente a la adsorción de NO sobre especies de Mo de catalizadores PtMo(2)/ γ -Al₂O₃ con diferentes composiciones de Pt.



4.5 DISCUSIÓN

Considerando los resultados anteriores la discusión se encamina a analizar los datos de adsorción de NO sobre la superficie de los catalizadores para definir factores relacionados con la interacción entre las fases activas y/o el soporte y su funcionamiento catalítico. Buscando soportar la hipótesis de la posible existencia de sitios catalíticamente activos sobre el Pt los cuales podrían trabajar separadamente y a su vez promoviendo la actividad de la fase activa de Mo (mejorando su formación, estabilidad y dispersión), se encontraron resultados importantes a partir del análisis de espectroscopia IR con adsorción de NO que apoyan la comprobación de la hipótesis.

Se corroboró que la utilización de NO como molécula sonda es adecuada para caracterizar los catalizadores estudiados, puesto que las señales presentes en los espectros IR de alúmina pura sin y con adsorción de NO no presentaron variaciones entre sí. Acorde con la literatura [27-31], el NO se adsorbe sobre la fase activa que se encuentra depositada sobre el soporte y no directamente sobre la superficie de éste (Figuras 4.1 y 4.2) y más específicamente en nuestro caso, sobre las especies de Mo.

Los resultados de los espectros IR de las especies de NO adsorbidas en catalizadores soportados en alúmina que contienen Mo como parte de su fase activa, mostraron en la zona de menores longitudes de onda dos bandas: una correspondiente a la interacción simétrica (mayor frecuencia, $\sim 1780\text{ cm}^{-1}$) y la otra a la interacción antisimétrica del cis-dímero (menor frecuencia, $\sim 1680\text{ cm}^{-1}$) conforme con lo establecido en la literatura [32,13]. En cuanto a las características de estas bandas, la primera de estaba menos resuelta, lo cual según Yao *et al.* [3] correspondería a la suposición de que la adsorción del dímero de NO a través de los átomos de N resultante de la interacción simétrica ocurre perpendicularmente a la superficie del catalizador, mientras que en la interacción antisimétrica la adsorción del dímero de NO es paralela. Teniendo en cuenta los resultados de la literatura [33] y considerando el contenido de Mo en los catalizadores y el área superficial del soporte, se puede concluir que la formación predominante de especies de Mo corresponde, en nuestro caso, a especies con coordinación tetraédrica; las cuales podemos relacionar con las especies formadas al interaccionar preferencialmente con los grupos OH tipo I-A como se mencionaba en el capítulo anterior.

Debemos recordar que en las señales de los espectros IR de las alúminas, las bandas presentes en la zona de mayores longitudes de onda son asignadas a los grupos OH superficiales. La banda IR a la mayor frecuencia ha sido asignada al grupo hidroxilo más básico y la disminución en la frecuencia de los hidroxilos superficiales ha sido asociada con el incremento en acidez [34]. Las intensidades de las bandas correspondientes a los grupos OH superficiales de la alúmina Procatalyse son menores y su distribución más uniforme comparada con las alúminas La Roche y Condea; confirmando los resultados de distribución de la composición superficial de esta alúmina como se mencionó en el capítulo anterior (Figura 3.2), aunque no es posible precisar el tipo de grupos OH correspondiente a cada una de las señales.

La deposición de los metales sobre la alúmina revela que los grupos OH superficiales de la alúmina están siendo consumidos al impregnar los componentes que conforman las fases activas (Figuras 4.2 - 4.6). De acuerdo a lo planteado por Wachs *et al.* [32,35] el consumo de estos grupos OH superficiales se lleva a cabo de forma secuencial, las bandas debidas a los OH más básicos desaparecen primero y a mayores cargas desaparecen las bandas correspondientes a los grupos neutros o más ácidos. Este comportamiento concuerda con los resultados de PAD (Cap. 3) y refuerza la hipótesis de la posible competición de los metales a depositarse en grupos

hidroxilo tipo I-B más básicos que los I-A en los catalizadores cuyo soporte corresponde a las alúminas C y LR, perjudicando la distribución de las fases activas en el catalizador e influyendo directamente sobre la dispersión y comportamiento catalítico. Es decir, existe una influencia de los grupos OH superficiales en el modo de interacción metal soporte. La disminución en las intensidades IR de las especies OH superficiales una vez se ha impregnado el Mo /o Pt fundamentan las interacciones entre las fases de cada uno de los metales y la superficie de la alúmina, bien sea determinando su dispersión y así mismo su distribución y/o configuración. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por Topsøe *et al.* [36] y Segawa *et al.* [37] quienes empleando esta misma técnica, así como también analizando el contenido de hidrógeno superficial medido por una reacción de intercambio isotópico H-D con el aumento en el contenido de Mo, fundamentan sus análisis en la interacción de los grupos OH superficiales y los metales depositados en el catalizador.

La intensidad de las bandas correspondientes a especies de Mo sulfurado es directamente proporcional al contenido de metal en los catalizadores monometálicos Mo/ γ -Al₂O₃. De acuerdo a los datos de la literatura los sitios de adsorción de NO son formados preferiblemente en los bordes de los cristales de MoS₂ donde las especies de azufre son más lábiles [38] y la aparición de las bandas correspondientes a la adsorción de NO sobre la fase activa de catalizadores sulfurados es una señal de la existencia de sitios insaturados de coordinación (CUS) [13,14]. Así, en estos catalizadores monometálicos, el incremento proporcional de la cantidad de NO adsorbido indica la formación de una mayor cantidad de CUS debido a la mayor cantidad de átomos de Mo depositados en la superficie del catalizador. Mientras que la impregnación del Pt sobre la superficie de la alúmina no modificó los espectros IR con adsorción de NO del soporte, excepto en la región correspondiente a los grupos OH superficiales. Si se consideran solamente estos resultados se podría concluir que los sitios de adsorción de NO para el Mo son idénticos en los catalizadores monometálicos que en los bimetálicos PtMo/ γ -Al₂O₃. La posición de las bandas de los espectros IR es aproximadamente la misma independientemente de la presencia del segundo metal. Por lo tanto, esto debería significar que el incremento en actividad del catalizador bimetálico no debe ser relacionado solo a la posible formación de nuevos tipos de sitios de Mo sino a un mejor funcionamiento de los existentes. Respecto al Pt, igual que en los catalizadores monometálicos, en los bimetálicos no se presentan señales correspondientes a la presencia de ninguna fase de este metal, de tal forma que la relación será establecida indirectamente de acuerdo a su influencia sobre el Mo.

Sin embargo, es interesante destacar que la presencia del Pt en los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃ conduce a cambios importantes en la adsorción de NO sobre la superficie del catalizador comparado con los catalizadores monometálicos de Mo (Fig. 4.5 y 4.6). La disponibilidad de los sitios de adsorción de NO sobre las especies de Mo está relacionada con la presencia del Pt, de tal forma que la intensidad de las bandas de

adsorción de NO aumenta con respecto al catalizador monometálico de Mo. Sin embargo, este incremento no es directamente proporcional al contenido de Mo en los catalizadores (Fig. 4.8 y 4.9). Probablemente, mas allá que el incremento por la cantidad de especies de Mo capaces de adsorber NO, una interacción entre las fases de Pt y Mo permite recuperar capacidad de adsorción de la fase de Mo debido a un efecto de cooperación entre las fases activas del MN y el Mo. Lo cual podría correlacionarse como el efecto promotor sobre la actividad en el catalizador Pt(0.5)Mo(2)/ γ -Al₂O₃ de acuerdo al papel principal del H₂O, fundamento de la teoría del control a distancia [23,24], debido al incremento en el número de sitios activos creados por la especie de Pt sobre la fase activa de Mo y por otra parte, al mejoramiento en el funcionamiento de los sitios activos existentes.

Explorando la influencia del contenido de Pt sobre la capacidad de adsorción de NO de las especies de Mo (Figuras 4.5 y 4.8) con miras a determinar el efecto promotor del MN se encontró que, el incremento en el contenido de Pt no es acompañado por un incremento proporcional a la cantidad de NO adsorbido por el Mo. Sin embargo, la dispersión de Pt y la capacidad de adsorción de NO de estos catalizadores presentan la misma tendencia, de tal forma que el efecto promotor no es compensado con el incremento en el contenido de Pt sino con su dispersión. Acorde con los resultados del capítulo anterior, podría suponerse que la distribución entre los metales sobre la superficie del soporte conlleva a una interacción y cooperación entre las fases activas del catalizador de forma que el Pt podría: (i) incrementar la dispersión de la fase de Mo, la cual se refleja en la capacidad de adsorción de NO por la presencia de una mayor área de Mo expuesta, ya que el contenido de Mo en el catalizador es constante de igual forma que se ha establecido en los catalizadores convencionales [13,14], ó como se mencionó anteriormente y/o (ii) incrementar su capacidad de adsorción debido al aumento en el número de sitios.

La ausencia de una señal de adsorción de NO correspondiente al Pt imposibilita sustentar una explicación adicional el efecto de sinergia, basada en el funcionamiento de los sitios creados sobre el Pt que trabajan de forma independiente. Sin embargo, este efecto de sinergia puede consolidarse con la dispersión del Pt y a su vez, con la distribución entre los dos metales sobre la superficie del soporte.

La capacidad de adsorción es afectada bien sea por el incremento en la dispersión de las fases activas o por la organización de éstas sobre el soporte. De acuerdo a las PADs, la capacidad de adsorción de NO (Figura 4.7) se favorece por la ausencia de grupos OH tipo I-B, la mayor proporción de grupos I-A a I-B y una distribución más uniforme de OHs sobre la superficie del soporte destacando la importancia de la composición superficial del soporte y la interacción de los metales con este bajo las condiciones establecidas. Así mismo, es importante destacar la gran diferencia del Pt respecto al promotor en los catalizadores convencionales; la interacción de este con a

superficie de la alúmina sin formar compuestos no activos permitió analizar la influencia de factores adicionales que contribuyen a interpretar el efecto de sinergia.

4.6 CONCLUSIONES

La adsorción de NO sobre los catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃ estudiados presenta la misma tendencia que la dispersión de Pt, la actividad y la sinergia en HDS y HID. Esta tendencia de la capacidad de adsorción, pone en evidencia el efecto de promoción que ejerce el Pt sobre la fase activa de Mo. Este efecto de promoción se favorece en el caso del catalizador Pt(0.5)Mo(2)/ γ -Al₂O₃ con una relación atómica de 0.15.

Así mismo, este efecto promotor podría estar influenciado por la posición de la fase activa de Pt con respecto a la de Mo sobre la alúmina, lo cual se sugiere, basados en la intensidad de las bandas de adsorción de NO sobre el sulfuro de Mo y en su posición; simultáneamente, al considerar la alta dispersión del Pt puede sugerirse un funcionamiento independientemente de la fase correspondiente.

Los resultados de comportamiento catalítico y la adsorción superficial de NO muestran que no hay una relación atómica específica que proporcione la mejor actividad catalítica y que la relación óptima depende de la naturaleza de los metales soportados. La cantidad de metales soportados influye considerablemente pero no con una proporcionalidad directa sobre la capacidad de adsorción de NO por parte de las fases activas.

4.7 BIBLIOGRAFÍA

1. J. Ryczkowski, Catal. Today 68 (2001) 263.
2. M.C. Kung and H.H. Kung, Cat. Rev. Sci. Eng. 27 (3) (1985) 425.
3. H.C. Yao and W.G. Rothschild, Proc. Climax 4th Int. Conf. Chem. (H. F. Barry, P. C. H. Mitchell Eds.) Climax Molybd. Co. (1982) 31.
4. Y. Okamoto and T. Kubota, Catal. Today 86 (2003) 31.
5. R. Prada Silvy, P. Grange and B. Delmon, in: Catalysts Petroleum Refining 1989, Vol. 53, D.L. Trimm, *et al.* (Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis, 1990.
6. A. Kazusaka and R.F. Howe, J. Catal. 63 (1980) 447.
7. R.P. Rosen, K.I. Segawa, W.S. Millman and W.K. Hall, J. Catal. 90 (1984) 368.
8. N.Y. Topsøe and H. Topsøe, J. Catal. 75 (1982) 354.
9. M. Toba, Y. Miki, Y. Kanda, T. Matsui, M. Harada and Y. Yoshimura, Catal. Today 104 (2005) 64.
10. R. Zanella, J. Maturano, R. Cuevas and L. Cedeño, Rev. Mex. Ing. Química 1 (2002) 13.
11. T.A. Zepeda, B. Pawelec, J.L.G. Fierro and T. Halachev, J. Catal. 242 (2006) 254.

12. J. Ramírez, R. Contreras, P. Castillo, T. Klimova, R. Zárate and R. Luna, *Appl. Catal. A* 197 (2000) 69.
13. L. Portela, P. Grange and B. Delmon, *Catal. Rev. Sc. Eng.* 37 (1995) 699.
14. L. Portela, P. Grange and B. Delmon, *J. Catal.* 156 (1995) 243.
15. H. Topsøe, B.S. Clausen and F.E. Massoth, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis—Science and Technology*, Vol. 11, Springer, Berlin, 1996.
16. K. Kabe, A. Ishihara and W. Qian, *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*, Kodansha, Tokyo, 1999.
17. R. Prins, V.H.J. de Beer and G.A. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31 (1989) 1.
18. R.R. Chianelli, M. Daage and M.J. Ledoux, *Adv. Catal.* 40 (1994) 177.
19. A.N. Startsev, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 37 (1995) 353.
20. D.D. Whitehurst, T. Isoda and I. Mochida, *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.
21. M. Breyse, J.L. Portefaix and M. Vrinat, *Catal. Today* 10 (1991) 489.
22. B. Delmon, *Ind. Chem. Eng.* 20 (1980) 639.
23. B. Delmon, in: *Catalysis in Petroleum Refining 1989*, Vol. 53, D.L. Trimm *et al.* (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1990, p. 1.
24. B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 104 (4-5) (1995) 173.
25. K.Y.S. Ng and E. Gulari, *J. Catal.* 92 (1985) 340.
26. Y. Okamoto and T. Kubota, *Catal. Today* 86 (2003) 31.
27. C.L. O’Young, C.H. Yang, S.J. DeCanio, M.S. Patel and D.A. Storm, *J. Catal.* 113 (1988) 307.
28. F.P. Daly, J.L. Schmitt and E.A. Sturm, *J. Catal.* 97 (1986) 248.
29. J. Miciukiewicz and F.E. Massot, *J. Catal.* 119 (1989) 531.
30. Y. Okamoto, A. Maezawa and T. Imanaka, *J. Catal.* 120 (1989) 29.
31. M. Yamada and Y. Obara, *J. Japan Petr. Inst.* 33 (4) (1990) 221.
32. I.E. Wachs, *Catal. Today* 27 (1996) 437.
33. Y. Okamoto and T. Imanaka, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 7102.
34. H.P. Boehm and H. Knozinger in: J.R. Anderson and M. Boudart (Eds.), *Catalysis*, Vol. 4, Springer, Berlin, 1983.
35. A.M. Turek, I.E. Wachs and E. DeCanio, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5000.
36. H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel and S. Morup, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 (1981) 1311.
37. K. Segawa and W.K. Hall, *J. Catal.* 76 (1982) 133.
38. F.E. Massoth and P. Zeuthen, *J. Catal.* 145 (1994) 216.

CONCLUSIONES GENERALES

El objetivo general y fundamental del presente trabajo de investigación fue contribuir a la elucidación de los factores que influyen sobre el efecto de sinergia en catalizadores bimetalicos MN-Mo/ γ -Al₂O₃ para las reacciones de HDS y HID; específicamente en el sistema catalítico que contiene Pt como Metal Noble (MN). Con el fin de interpretar el fenómeno que hace que se formen sitios activos con una mayor actividad y un notable efecto de sinergia al asociar bajas cantidades de Mo y Pt en un catalizador bimetalico soportado en alúmina, se planteó la hipótesis de la existencia de una influencia sobre el fenómeno de sinergia de parámetros como la naturaleza del metal noble, las características fisicoquímicas del soporte, la dispersión y la naturaleza de las fases activas formadas en el catalizador que le proporcionan a la fase del Pt, la capacidad de favorecer el comportamiento catalítico desempeñando roles diferentes.

Partiendo desde el punto de vista anteriormente mencionado, las conclusiones generales obtenidas de esta investigación se resumen a continuación:

La dispersión de Pt, la capacidad de adsorción superficial de NO por la fase activa de Mo, la actividad catalítica y la sinergia en HDS y HID tienen la misma tendencia y comportamiento en los catalizadores bimetalicos Pt-Mo/ γ -Al₂O₃. El mejor comportamiento catalítico en los catalizadores soportados sobre alúmina Procatalyse está directamente relacionado con la dispersión de sitios activos de Pt, la composición de OH superficiales de esta alúmina, así como también con la formación y distribución de la fase activa de Mo expuesta sobre la superficie del soporte y su papel conjunto con la fase de Pt. Los catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃ presentaron mejores propiedades catalíticas que los catalizadores convencionales y a su vez un comportamiento atípico. Entre los sistemas catalíticos estudiados, el catalizador Pt(0.5)Mo(2) soportado sobre alúmina Procatalyse mostró el mejor funcionamiento catalítico y la relación atómica apropiada para la formación de sitios activos corresponde a Pt/(Pt+Mo) $\sim$ 0.15.

En comparación con el catalizador convencional, existe una gran variación en la relación atómica óptima. Por lo tanto, la relación atómica óptima en catalizadores para HDT es uno de los factores que influye en el funcionamiento catalítico dependiendo de la naturaleza de los metales soportados. Sin embargo, adicional a la relación atómica, la cantidad de metales soportados en los catalizadores PtMo influye considerablemente, pero no con una proporcionalidad directa sobre la actividad y sinergia de los catalizadores. La interacción del Pt con la superficie de la alúmina permite interpretar su influencia sobre el funcionamiento catalítico. Es así como, un factor de gran importancia al considerar las características texturales y la composición superficial del soporte, es la distribución de grupos OH superficiales. La interacción del Pt con la superficie de la alúmina modifica no sólo la dispersión del Pt, sino también, la distribución de las fases activas en el catalizador. La ausencia de grupos hidroxilo tipo I-B y una distribución de grupos OH superficiales

homogénea conducen a catalizadores con mayor dispersión de Pt y por ende alta actividad en HDS y HID, y más alto efecto de sinergia.

El efecto promotor está relacionado con la posición de la fase activa de Pt con respecto a la de Mo sobre la alúmina. La adsorción de NO sobre los catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃ pone en evidencia el efecto de promoción que ejerce el Pt sobre la fase activa de Mo. Adicional al efecto promotor del Pt, la alta dispersión de este metal y el funcionamiento catalítico del sistema PtMo/ γ -Al₂O₃ sugiere que la fase de Pt funciona como sitio activo independiente.