

INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES PtMo/ γ -Al₂O₃ EN SU COMPORTAMIENTO EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO

M. VERGARA, S. GIRALDO, A. CENTENO

Centro de Investigaciones en Catálisis, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander.

Bucaramanga, Colombia.

E-mail: Marisol.Vergara@ecopetrol.com.co, acenteno@uis.edu.co

RESUMEN

En este trabajo se ensayaron varios procedimientos de preparación para la obtención de catalizadores bimetálicos PtMo/ γ -Al₂O₃ a saber: co-impregnación húmeda, co-impregnación seca, co-impregnación húmeda con variación en el pH de la solución co-impregnante e impregnación húmeda secuencial. También se estudió el efecto de la naturaleza de la superficie para la impregnación del platino, para lo cual se varió el orden de impregnación, se hizo la impregnación de la sal de platino sobre MoO₃ y sobre el MoS₂ en niveles de bajo contenido de molibdeno y se impregnó el Pt directamente sobre la alúmina antes de la impregnación del molibdeno. Los catalizadores fueron evaluados en la hidrodesulfurización (HDS) del dibenzotiofeno e hidrogenación (HID) del naftaleno simultáneamente. Los resultados mostraron que el procedimiento de impregnación húmeda secuencial es el más adecuado comparado con la co-impregnación. Se encontró que el pH de la solución co-impregnante influye sobre la dispersión del platino y del molibdeno de forma diferente dependiendo del intervalo de pH considerado. Para el sistema PtMo se verificó la hipótesis de que se obtiene mejor dispersión del metal noble cuando se dispone de suficientes sitios de adsorción libres sobre la alúmina para este metal. También se detectó que la proporción de metales es un factor que influye notablemente en el comportamiento catalítico.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de catalizadores más activos que los de CoMo y NiMo actualmente utilizados en la industria, que sean capaces de remover el azufre de las moléculas más refractarias contenidas en las fracciones pesadas del petróleo y de reducir el contenido de aromáticos en los combustibles, ha conducido entre otras posibilidades, a la utilización de metales nobles (MN) como nuevas fases activas^{1,2} y a la optimización de los métodos de preparación³⁻⁵. En este trabajo se estudian estas dos alternativas en la búsqueda de catalizadores más eficientes para las reacciones de hidrotratamiento (HDT), a saber: la utilización de sulfuro de platino como una nueva fase activa y la búsqueda de las mejores condiciones de

preparación para el catalizador bimetálico Pt-Mo/ γ -Al₂O₃. En términos generales se pretende buscar para este nuevo sistema catalítico las condiciones de preparación que favorecerían la dispersión de los componentes activos, especialmente la del platino.

Estudios previos en el Centro de Investigaciones en Catálisis de la UIS (CICAT-UIS)^{6,7} han mostrado que existen marcadas diferencias en la actividad en reacciones de HDT para el caso de catalizadores bimetálicos MN-molibdeno cuando éstos son preparados impregnando el metal noble sobre el óxido de molibdeno que cuando éste es impregnado sobre el sulfuro de molibdeno. Este comportamiento se atribuyó a una mejor dispersión del metal noble en el caso de los catalizadores preparados sobre el sulfuro

de molibdeno debido a que la sulfuración originó un aumento en el número de los sitios de adsorción para el MN sobre la alúmina, comparado con los sitios disponibles para el caso cuando el óxido de molibdeno está cubriendo gran parte de la superficie de la alúmina. Se ha demostrado^{8,9} que los metales nobles presentan interacciones más fuertes con la alúmina comparadas con las existentes entre éstos y el óxido de molibdeno, lo que conduciría muy probablemente, a la formación de aglomerados del metal noble cuando el metal noble se impregna sobre el óxido de molibdeno. Sin embargo, toda esta interpretación es hasta ahora una hipótesis que necesita más respaldo experimental para su verificación.

Por otro lado, algunos estudios sobre catalizadores de platino soportados en alúmina, indican que cuando se utiliza una cantidad apropiada de otro componente tal como un ácido inorgánico (ácido clorhídrico o ácido nítrico) o sales inorgánicas (nitratos) en la solución co-impregnante, se puede obtener un catalizador con una mejor dispersión del componente activo, en este caso del platino^{10,11}.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, en este trabajo se intentaron inicialmente cinco alternativas de preparación del catalizador PtMo soportado en γ -alúmina: co-impregnación húmeda; co-impregnación seca; co-impregnación con distintos contenidos de molibdeno y de platino; esta última con el objeto de promover el mejoramiento en la dispersión de los componentes activos teniendo en cuenta la competitividad entre éstos por los sitios de adsorción en la superficie del soporte y la disponibilidad de éstos; utilización de la impregnación húmeda secuencial tanto para el platino como para el molibdeno; y modificación del pH de la solución impregnante.

También se estudia el efecto sobre el comportamiento catalítico de la naturaleza de la superficie para la impregnación del platino. Se varió el orden de impregnación utilizando impregnación húmeda secuencial. Se hizo la impregnación de la sal de platino sobre MoO_3 y sobre el MoS_2 , en niveles de contenido de molibdeno muy inferiores a los necesarios para la formación de la monocapa de óxido de molibdeno sobre la alúmina, también se

impregnó el Pt directamente sobre la superficie de la alúmina antes de la impregnación del molibdeno. Se pretende con estos experimentos, obtener más información para soportar la hipótesis enunciada anteriormente⁶.

Todos los catalizadores fueron ensayados en reacciones simultáneas de HID del naftaleno e HDS del dibenzotiofeno y caracterizados por mediciones de área específica y volumen de poro mediante la determinación de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Preparación de catalizadores

Todos catalizadores fueron preparados utilizando una alúmina de Procatalyse, con un superficie específica de $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volumen total de poro de $0,60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y un diámetro promedio de poro de 112 \AA . La base para la preparación de todos los catalizadores fue de aproximadamente 5 g de alúmina. La alúmina fue sometida a molienda para obtener un diámetro de partícula entre 0,3 y 0,5 mm, se calcinó a 773 K por un periodo de 4 horas bajo un flujo de aire de $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Las sales precursoras utilizadas fueron, el ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, Sigma) y el heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck). La determinación del punto isoeléctrico de la alúmina se realizó agregando 0,5 g de alúmina a 50 ml de una solución 0,1 M de NaNO_3 , haciéndole un seguimiento al pH hasta que éste permaneciera constante, manteniendo una atmósfera de N_2 . El punto isoeléctrico de la alúmina medido fue de 7,7.

Co-impregnación

Se prepararon catalizadores bimetálicos PtMo, por co-impregnación húmeda y co-impregnación seca. Para el caso de la co-impregnación húmeda se disolvieron en un volumen de agua igual a siete veces el volumen de poro del soporte, las cantidades de heptamolibdato de amonio y ácido hexacloroplatínico necesarias para obtener las composiciones de Mo y Pt deseadas en el catalizador y luego el soporte fue sumergido en esa solución. Se le hicieron mediciones de pH hasta su estabilización, la cual se alcanzó aproximadamente después de 4

horas. Luego el sólido fue secado al vacío a 311 K en un rotoevaporador y posteriormente bajo un flujo de aire ($100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) a una temperatura de 393 K durante 12 horas. El calentamiento se hizo con una velocidad de aumento de temperatura de 2K/min. Después fue calcinado a 773 K bajo el mismo flujo de aire durante 4 horas. La velocidad de calentamiento en este caso fue de 8 K/min. Además, se preparó otro catalizador por co-impregnación húmeda, variando el pH de la solución hasta un valor de 5. Para lograr esto se utilizó una solución 10 M de ácido nítrico.

En el caso de la co-impregnación seca las sales fueron disueltas en un volumen de agua igual al volumen de poro de la alúmina, luego adicionada esta solución al soporte y dejado en reposo por cuatro horas. Posteriormente el sólido fue secado en flujo de aire y calcinado a las mismas condiciones que para el caso de la impregnación húmeda.

Impregnación húmeda secuencial

Estos catalizadores fueron preparados introduciendo la alúmina en una solución acuosa de heptamolibdato de amonio y dejándola en contacto con ésta hasta obtener un pH constante. Luego el sólido fue secado y calcinado como en el caso de la co-impregnación húmeda. Posteriormente se hizo la impregnación húmeda de la sal de platino, el secado y la calcinación se realizaron de la

misma forma que cuando se impregnó el heptamolibdato de amonio.

Orden de impregnación

Se prepararon catalizadores con composiciones de 2% en peso de MoO_3 y 0.5% en peso de Pt, por tres procedimientos diferentes: a) impregnación húmeda de la sal de platino sobre la alúmina, secado, calcinación y posterior impregnación húmeda de la sal de molibdeno, secado y calcinación; b) impregnación húmeda de la sal de molibdeno, secado y calcinación, seguida de impregnación húmeda de la sal de platino, secado y calcinación y c) impregnación húmeda de la sal de platino sobre el sulfuro de molibdeno. Para esta última preparación, la sal de platino fue impregnada después de haber sulfurado el catalizador $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ de acuerdo a un procedimiento estándar¹² (mezcla H_2/H_2S a 673 K) por 4 horas.

En todos los casos las condiciones de secado y calcinación fueron las mismas que las utilizadas para la preparación de catalizadores por co-impregnación húmeda.

En la Tabla 1 se presenta la totalidad de los catalizadores preparados, indicando entre paréntesis el contenido nominal de metales como porcentaje en peso, el método de preparación empleado y la manera como van a ser identificados en este trabajo.

TABLA 1. Identificación de los catalizadores, composición nominal y método de preparación utilizado

Catalizador	% MoO_3	%Pt	Método de preparación
Pt(0.5)/ MoO_3 (15)	15	0,5	Impregnación húmeda secuencial
Pt(0.5)- MoO_3 (15)h	15	0,5	Co-impregnación húmeda
Pt(0.5)- MoO_3 (15)s	15	0,5	Co-impregnación seca
Pt(0.5)- MoO_3 (15)pH	15	0,5	Co-impregnación húmeda pH modificado
Pt(0.5)/ MoO_3 (2)	2	0,5	Impregnación húmeda secuencial
Pt(0.5)- MoO_3 (2)h	2	0,5	Co-impregnación húmeda
MoO_3 (2)/Pt(0.5)	2	0,5	Impregnación húmeda secuencial
Pt(0.5)/ MoS_2 (2)	2	0,5	Impregnación húmeda secuencial
Pt(1)- MoO_3 (4)s	4	1,0	Co-impregnación seca
Pt(1)- MoO_3 (4)h	4	1,0	Co-impregnación húmeda

Caracterización de los catalizadores

Se determinó la superficie específica, el volumen, distribución y diámetro promedio de poro a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Estas isothermas de adsorción-desorción a 77 K fueron obtenidas en un equipo NOVA 1200 (Quantachrome) utilizando nitrógeno grado UAP (99,999 % de pureza Aga-Fano) como adsorbato. Para el análisis se utilizaron 0.1 g de catalizador, el cual, primero fue desgasificado durante 12 horas a 473 K y bajo vacío de 10^{-5} mm de Hg. La superficie específica fue calculada por el método BET¹³ y el volumen y distribución del tamaño de poro utilizando el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH)¹³. Se analizaron muestras de la alúmina calcinada y a algunos de los catalizadores bimetalicos con PtMo.

Evaluación de los catalizadores

Los catalizadores fueron evaluados en un reactor de lecho fijo de flujo continuo, a 583 K y 5 MPa. El reactor y el procedimiento experimental se encuentran descritos en un trabajo previo⁶. Como carga reactiva se utilizó una solución de moléculas modelo constituida por dibenzotiofeno (Acros, 2 % en peso), naftaleno (Lab. León, 3% en peso), hexadecano (J.T Baker, 2% en peso) como estándar interno para el análisis cromatográfico. Estos compuestos fueron disueltos en ciclohexano. Los catalizadores (aproximadamente 0.5 g) fueron activados "in situ" utilizando un procedimiento estándar¹², por un periodo de dos horas a una temperatura de 673 K. Se hizo el seguimiento del comportamiento de la reacción desde el inicio hasta alcanzar el estado estacionario.

Análisis de productos de reacción. Los productos condensables de la reacción fueron analizados por medio de cromatografía de gases. Para lo cual se utilizó un cromatógrafo de serie HP 6890, con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar HP-5 de 30 metros de longitud (crosslinked 5 % PH ME silicone). Los tiempos de retención y los factores de respuesta en los análisis cromatográficos fueron calculados utilizando sustancias conocidas.

Actividad catalítica

La actividad catalítica en HDS y HID se expresa como el porcentaje de conversión total del dibenzotiofeno o el naftaleno respectivamente. Las mediciones de actividad catalítica se llevaron a cabo en un periodo promedio de seis horas.

Selectividad a hidrodesulfurización

La selectividad (S_{HDS}) se calcula mediante la relación entre las conversiones obtenidas para hidrodesulfurización C_{HDS} e hidrogenación C_{HID} de cada catalizador.

$$S_{HDS} = \frac{C_{HDS}}{C_{HID}} \quad (1)$$

RESULTADOS

Textura de los catalizadores

El resultado obtenido para el área superficial (A_s), el volumen de poro (V_p) y diámetro promedio de poro (D_p) de todos los catalizadores estudiados en este trabajo se presenta en la Tabla 2.

TABLA 2. Area superficial (A_s), volumen de poro (V_p), diámetro promedio de poro (D_p) de alúmina calcinada y catalizadores preparados por co-impregnación húmeda e impregnación húmeda secuencial

CATALIZADOR	$A_s(m^2/g)$	$V_p(cm^3/g)$	$D_p(\text{Å})$
Alúmina calcinada	218	0.63	116
Pt(0.5)/MoO ₃ (15)	192	0.52	103
Pt(0.5)-MoO ₃ (15)h	196	0.54	109
Pt(0.5)/MoO ₃ (2)	217	0.61	113
Pt(0.5)-MoO ₃ (2)h	210	0.60	114
Pt(1)/MoO ₃ (4)	197	0.59	119
Pt(1)-MoO ₃ (4)h	208	0.59	114

En laTabla 2 se observa que los valores de As, Vp y Dp son similares para todas las muestras analizadas y las variaciones presentadas son las esperadas después del proceso de impregnación. Los resultados también indican que todos los sólidos analizados presentan similares isotermas de adsorción-desorción, lo mismo que similares formas de la distribución del tamaño de poros. Por esta razón la diferencia que se encuentre en el comportamiento catalítico no podrá ser atribuido a diferencias en las características texturales entre ellos. Las isotermas (no presentadas aquí) corresponden al tipo II y presentan el fenómeno de histéresis entre 0.1 < P/P₀ < 1.0 tipo A, lo cual indica la presencia de poros cilíndricos abiertos a ambos lados ¹³. Las curvas de distribución de tamaños de poros calculados por el método BJH, indican que los catalizadores son mesoporosos (25 < Dp < 500 Å), todos los poros son menores de 150 Å.

Actividad catalítica

El único producto de la reacción de HDS del dibenzotiofeno detectado en los análisis cromatográficos fue el bifenilo, no se detectó ciclohexilbenceno. En general los catalizadores mostraron una menor actividad para la HID del naftaleno a las condiciones de los ensayos catalíticos, comparada con aquella para la HDS del dibenzotiofeno. El producto de HID detectado fue la tetralina. No se observó la presencia de decalina.

Actividad en función del tiempo

En las Figuras 1 y 2 se presenta la evolución de la actividad catalítica en función del tiempo de reacción para HDS y HID de los catalizadores PtMo preparados por distintos tipos de co-impregnación. La actividad en HDS e HID de estos catalizadores disminuye con el tiempo de reacción, estabilizándose más rápido (1 h) para la reacción de HID.

El aspecto importante para destacar en las Figuras 1 y 2 es el comportamiento de los catalizadores al inicio de la reacción. Al principio la actividad es mayor que cuando finalmente se alcanza el estado estable. El comportamiento para hidrogenación de los tres catalizadores, prácticamente es constante con el tiempo.

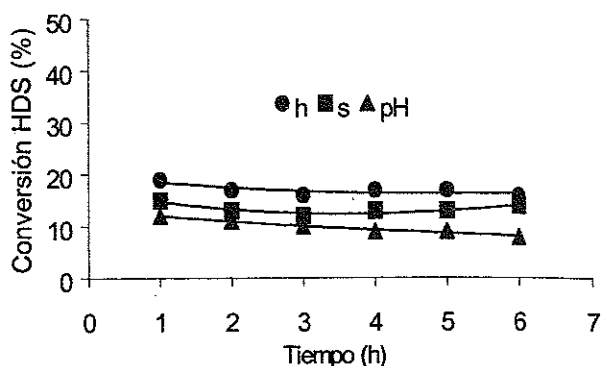


FIGURA 1. Evolución de la actividad para HDS con el tiempo de reacción de los catalizadores Pt(0.5)-MoO₃ (15) preparados por co-impregnación: húmeda (h), seca (s), húmeda con variación en el pH (pH), activados con H₂/H₂S a 673 K.

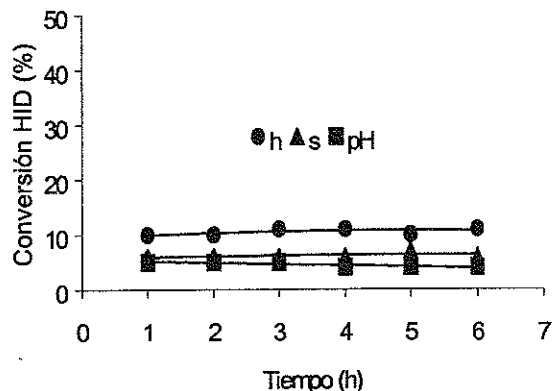


FIGURA 2. Evolución de la actividad para HID con el tiempo de reacción de los catalizadores Pt(0.5)-MoO₃ (15) preparados por co-impregnación: húmeda (h), seca (s), húmeda con variación en el pH (pH), activados con H₂/H₂S a 673 K.

Actividad en estado estacionario

En la Tabla 3 se presentan los resultados de actividad y selectividad de todos los catalizadores preparados después de haber alcanzado el estado estacionario. En la Tabla 3 se han clasificado los resultados en tres series.

TABLA 3. Actividad y selectividad de catalizadores preparados por diferentes métodos con variación en el contenido de los metales

CATALIZADOR	% C _{HDS}	% C _{HID}	S _{HID}
Serie 1			
Pt(0,5)/MoO ₃ (15)	53	23	2
Pt(0,5)-MoO ₃ (15)h	14	11	1
Pt(0,5)-MoO ₃ (15)s	12	7	2
Pt(0,5)-MoO ₃ (15)pH	9	7	1
Serie 2			
Pt(0,5)-MoO ₃ (2)h	31	4	8
Pt(0,5)/MoO ₃ (2)	60	10	6
MoO ₃ (2)/Pt(0,5)	52	9	6
Pt(0,5)/MoS ₂ (2)	50	15	3
Serie 3			
Pt(1)-MoO ₃ (4)h	41	6	7
Pt(1)/MoO ₃ (4)	63	16	4

La serie 1 corresponde a cuatro catalizadores con la misma composición y un contenido alto de molibdeno (15% p como MoO₃), que fueron preparados por impregnación húmeda secuencial, co-impregnación húmeda y seca y modificación en el pH de la solución impregnante. La serie 2 corresponde a cuatro catalizadores con la misma composición y contenido bajo de molibdeno (2% p como MoO₃), los cuales fueron preparados por: impregnación húmeda secuencial, co-impregnación húmeda e impregnando la sal de platino directamente sobre la alúmina y sobre el MoS₂. La serie 3 corresponde a dos catalizadores preparados por impregnación húmeda secuencial y co-impregnación húmeda, de igual composición y con un contenido de molibdeno de 4 %.

La actividad catalítica para HDS no presenta una gran diferencia para los casos en los cuales el catalizador fue preparado por co-impregnación húmeda y por co-impregnación seca. Los valores de actividad catalítica para el caso de la co-impregnación húmeda están ligeramente por encima de aquellos obtenidos para la co-impregnación seca. Además, estos catalizadores tienen actividades muy bajas (menores del 20 %) comparadas con los del catalizador preparado por impregnación húmeda secuencial. También se observa que el efecto en la modificación del pH es negativo en la actividad para HDS. Con relación a la actividad para HDS y HID, se puede establecer la

siguiente tendencia para los catalizadores de la serie 1: Pt(0.5)/MoO₃(15) > Pt(0.5)-MoO₃(15)h > Pt(0.5)-MoO₃(15)s > Pt(0.5)-MoO₃(15)pH.

En la Tabla 3 se destaca la actividad del catalizador Pt(0.5)/ MoO₃(2) comparada con la de los otros dos catalizadores, especialmente con el catalizador que tiene el mismo contenido de Pt y 7 veces más de MoO₃.

Para el caso de los catalizadores preparados por co-impregnación que tienen la misma relación atómica Pt/Mo pero diferentes contenidos de metales (catalizadores Pt(0.5)-MoO₃(2)h y Pt(1)-MoO₃(4)h) se observa que presentan actividades diferentes para HDS. La actividad del catalizador con mayor contenido de metales es más elevada pero no proporcional a la cantidad de metales.

Para el caso de la HID no hay mucha diferencia en las actividades. Al comparar el catalizador Pt(0.5)/MoS₂(2) con su análogo Pt(0.5)/MoO₃(2) se observa que la actividad para HDS del primero disminuye un poco y para HID aumenta ligeramente.

La selectividad para HDS disminuye. Pero cuando se compara con el catalizador en el cual el Pt se impregnó directamente sobre la alúmina (catalizador MoO₃(2)/Pt(0.5)) se observa que la actividad para HDS es la misma y para HID es sólo un poco menor en este último.

DISCUSIÓN

La discusión de esta parte del trabajo, se hace principalmente alrededor de dos aspectos: la influencia sobre el comportamiento catalítico al variar el procedimiento de la impregnación de los metales y el efecto de la variación de la superficie de impregnación del platino. Se hace también un ligero análisis sobre el comportamiento de todos los catalizadores al inicio de la reacción.

Los resultados que aquí se han relatado muestran que los catalizadores preparados por co-impregnación presentan una actividad catalítica menor comparada con la de aquellos catalizadores con igual contenido de metales preparados por impregnación secuencial (ver Tabla 3). Esto conduce a pensar que la co-impregnación no es el mejor procedimiento de preparación para el caso de los catalizadores bimetalicos con metales nobles para HDT. Este comportamiento es contrario al presentado por otros sistemas catalíticos, como es el caso de otros resultados que han sido reportados^{5,10}, que indicaban que había aumento en la actividad para el reformado de naftas y la eliminación de compuestos nitrogenados, cuando los catalizadores eran preparados con un agente co-impregnante. En general se considera que los componentes de los catalizadores preparados por co-impregnación tienen la posibilidad de ubicarse sobre el soporte dependiendo de la afinidad de las especies formadas por cada una de las sales utilizadas en la impregnación, las cuales entrarían en una competición por los sitios de adsorción. Esta situación es contraria a la que se presenta en el caso de la impregnación secuencial, en la cual el segundo componente se ubica en los espacios libres del soporte o sobre el primer componente impregnado que de acuerdo con los resultados obtenidos por⁴ conlleva a una menor dispersión del segundo componente.

Sin embargo, en el caso de la co-impregnación del molibdeno y MN además otro factor que influye, como es la relación entre el punto isoeléctrico de la superficie del soporte y el pH de la solución impregnante. La alúmina que se utilizó en este trabajo tenía un punto isoeléctrico de 7.7, el cual se encuentra dentro del intervalo 7-9 hallado por otros autores^{14,15}. La

preparación de los catalizadores con el pH natural de la solución co-impregnante alrededor de 6.3, favorece la formación de especies heptaméricas $Mo_7O_{24}^{-6}$ ^{16,17}. El ácido hexacloroplatínico a este pH, forma iones poco reactivos con la superficie de la alúmina¹⁸. Esta condición explica los resultados obtenidos en el presente trabajo ya que el pH empleado favorece la interacción de los complejos iónicos de Mo con la alúmina, la cual se carga positivamente a pH menores a su punto isoeléctrico y no la de los correspondientes al platino. Por lo tanto es de esperarse que aunque se consiga una buena interacción del molibdeno con la superficie de la alúmina, el platino no presente este mismo comportamiento y conlleve a una actividad catalítica baja, posiblemente a causa de una pobre dispersión del platino en la alúmina.

Por otro lado y a diferencia del caso de la co-impregnación, en la preparación por impregnación húmeda secuencial de los catalizadores Pt(0.5)/MoO₃(15) y Pt(0.5)/MoO₃(2), el pH natural de la solución impregnante de platino estuvo dentro del intervalo 4 a 5, en donde se favorece la formación de complejos octaédricos Pt⁴⁺, los cuales a su vez favorecen la formación de fases activas⁸. El punto isoeléctrico del soporte disminuye a 6.8 luego de impregnar el molibdeno, los iones PtCl₆⁻² presentes en la solución encuentran un medio adecuado para ser adsorbidos, ya que el soporte se carga positivamente. Esto explicaría en parte del mejor comportamiento observado en estos catalizadores comparados con el de sus correspondientes co-impregnados (catalizadores Pt(0.5)-MoO₃(15)h y Pt(0.5)-MoO₃(2)h).

Los resultados obtenidos para los catalizadores con contenidos de Mo inferiores a los requeridos para la formación de la monocapa de óxido de molibdeno sobre la alúmina e igual contenido de Pt, catalizadores Pt(0.5)/MoS₂(2) y MoO₃(2)/Pt(0.5), se pueden interpretar con argumentos que van en la misma dirección de la hipótesis que se planteó en la introducción. Efectivamente, el hecho de que la impregnación del platino sobre el sulfuro de molibdeno no cambie la actividad catalítica si se compara con aquella cuando éste se impregna directamente sobre la alúmina (ver Tabla 3), soporta la

hipótesis de que la dispersión del platino está directamente relacionada con los sitios de adsorción libres sobre la superficie de la alúmina en el momento de la impregnación. Los catalizadores comparados en esta parte del trabajo $\text{MoO}_3(2)/\text{Pt}(0.5)$ y $\text{Pt}(0.5)/\text{MoS}_2(2)$, tienen contenidos de molibdeno muy inferiores a los correspondientes a la monocapa de MoO_3 , lo cual no hace diferencia significativa en el número de sitios libres sobre la alúmina para la adsorción del platino. Teniendo en cuenta que el procedimiento de preparación, que es el factor que más influye en la dispersión de los metales, fue en estos dos casos el mismo, es de esperarse que se obtenga una actividad catalítica aproximadamente igual para esos dos catalizadores si la hipótesis planteada es correcta, pues el número de sitios de adsorción para el Pt sobre la superficie del soporte es también aproximadamente igual en los dos casos. Los resultados muestran que efectivamente esto ocurrió, lo que permite concluir que la dispersión del platino, que está directamente relacionada con la actividad catalítica debe ser también aproximadamente igual. Con respecto a la impregnación de metales nobles sobre el MoS_2 ¹⁹ comprobó que la dispersión del metal noble en estos catalizadores es mucho más alta que en catalizadores no sulfurados antes de adicionar MN. Por otro lado, la literatura indica que las interacciones del platino con la alúmina son más fuertes que con el óxido de molibdeno⁸.

Otro aspecto para discutir es el hecho de que la mayoría de los catalizadores bimetálicos PtMo, al inicio de la reacción presenta una mayor actividad comparada con la alcanzada en el estado estacionario. Este comportamiento indica que las condiciones de activación del catalizador empleadas, que corresponden a las recomendadas para los sistemas CoMo y NiMo (se utilizó la mezcla H_2S 15% en volumen diluido en H_2 pues éstas no han sido aún bien establecidas para los sistemas que contienen MN), parecen no ser las más favorables en esos casos. Hay publicaciones en las cuales se insinúa que ésta no es la mejor mezcla activante para estos nuevos sistemas catalíticos⁶. Por lo tanto, los resultados presentados aquí se interpretan, considerando que el número y naturaleza de sitios activos formados durante la activación, no corresponden a los que se alcanzarían en condiciones de trabajo estables con influencia de diferentes concentraciones de

H_2S en el sistema reaccionante, tal como se encuentra en la literatura^{20,21} o a los que se alcanzarían bajo otras condiciones de activación. Vale la pena analizar este aspecto de los resultados pues su entendimiento permitiría lanzar hipótesis que de ser verificadas permitirán avanzar en el conocimiento del comportamiento de estos nuevos catalizadores PtMo para HDT. Esta tendencia hace pensar que al comienzo de las reacciones el catalizador con Pt tiene cierta cantidad y calidad de sitios activos y a medida que avanza la reacción parte de estos sitios, por alguna razón se desactivan o su actividad intrínseca disminuye. Es posible que este comportamiento esté directamente relacionado con las condiciones de activación que posiblemente no son las más apropiadas para estos catalizadores, pues los resultados aquí que se presentan conducen a pensar que los sitios activos que se forman durante esta etapa, no son lo suficientemente estables durante la reacción y que evolucionan con el transcurso de ella hasta alcanzar unas condiciones de nuevo equilibrio. Un resultado sorprendente que merece un estudio más profundo, es el efecto de la proporción Pt/Mo en el catalizador. Se observa que en el sistema catalítico PtMo, la proporción y las cantidades de los metales juegan un papel muy importante en el comportamiento catalítico. En todos los casos los catalizadores con bajo contenido de molibdeno y de platino presentaron actividades muy superiores a los de alto contenido de molibdeno especialmente en la reacción de HDS. Estos catalizadores son altamente selectivos a HDS observándose una muy baja actividad para la reacción de HID. Este aspecto es tan influyente en el comportamiento catalítico, que inclusive los catalizadores preparados por co-impregnación presentan esta misma tendencia.

La explicación de este comportamiento es compleja y con la información experimental desarrollada hasta aquí no es posible darle una interpretación satisfactoria. Hay muchos factores que pueden estar involucrados como por ejemplo, la relación atómica, la dispersión relativa de los metales a través de la superficie del soporte, las características texturales y grupos de superficie del soporte, y fundamentalmente el mecanismo propio de formación y funcionamiento de los sitios activos.

CONCLUSIONES

El procedimiento de impregnación húmeda secuencial es el más adecuado para la preparación de catalizadores PtMo soportados en alúmina, si se compara con los procedimientos de co-impregnación húmeda y seca.

El pH de la solución co-impregnante influye sobre la dispersión del platino y el molibdeno en forma diferente dependiendo del intervalo de pH considerado.

Para el sistema PtMo se verificó la hipótesis de que se obtiene mejor dispersión de MN cuando se dispone de suficientes sitios de adsorción libres sobre la alúmina para estos metales.

En los catalizadores PtMo la proporción de metales es un factor que influye notablemente en el comportamiento catalítico.

ABSTRACT

In this work were used different preparation procedures to obtain bimetallic PtMo/ γ -Al₂O₃ catalysts: wet and dry co-impregnation, pH modification of the co-impregnación solution and sequential wet impregnation. The effect of the surface nature for the platinum impregnation was also studied. In this case impregnation order was changed, Pt was impregnated on MoO₃ or on MoS₂ at low molybdenum contents and impregnated directly on alumina before molybdenum. Catalysts were evaluated in dibenzothiophene hydrodesulfurization and naphthalene hydrogenation. Results show that sequential wet impregnation procedure is better than co-impregnation. pH of co-impregnation solution has a differentiated influence on the dispersion of Mo and Pt depending upon the pH range considered. The hypothesis that noble metal dispersion is depending of the number of adsorption sites on alumina was verified for the PtMo system. A high influence of the Pt/Mo ratio on the catalytic performance was detected.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS por el apoyo financiero en el marco del proyecto 1102-08-271-94: "Desarrollo de nuevos Catalizadores

para el Hidrotratamiento de fracciones pesadas de crudos colombianos".

REFERENCIAS

1. P. Grange, X. Vanhaeren, Hydrotreating catalysts and old story with new challenges, *Catal. Today*, 36: 12-, 1997.
2. R. Navarro, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, P.T. Vasudevan, J.F. Cambra, P.L. Arias, Deep hydrodesulfurization of DBT and diesel fuel on supported Pt and Ir catalysts, *Appl. Catal. A; General*, 137: 269-, 1996.
3. W. A. Konopny, A. Juan, D. Damiani, Preparation and characterization of Al₂O₃ - supported PdMo catalyst, *Appl. Catal. A: General*, 79: 145-, 1991.
4. R. Prada S, Y. Romero, J. Garegua, R. Galiasso, Influence of the preparation procedure on the physical properties, surface, acidity and dispersion of MoP/Al₂O₃ catalysts, *Preparation Of Catalysis V*, 605-, 1987.
5. I. Halasz, A. Brenner, M. Shelef, K.Y. Simon, Preparation and characterization of PdO-MoO₃/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A*, 82: 51-, 1992.
6. L.I. Meriño, A. Centeno, S. Giraldo, Influence of the activation conditions of bimetallic catalysts NMMo/Al₂O₃ (NM= Pt, Pd, Ru) on the activity in HDT reactions, *Appl. Catal. A: General*, 197: 61-, 2000.
7. M.H Pinzon, L.I. Meriño, A. Centeno, S. Giraldo, Performance of noble metal-Mo/Al₂O₃ Catalysts: effect of preparation parameters. 2nd International Symposium, 7th European Workshop on Hydrotreatment and Hydrocracking of oil fractions, 97-, 1999.
8. U. R. Olsbey, Wendelbo, D. Arkoriaye, Study of Pt/alumina catalyst preparation, *Appl. Catal. A*, 152: 127-, 1997.
9. F. Machuca, S. Giraldo, A. Centeno, J.L.G Fierro, Pt-(and Co-) promoted molybdena-alumina catalysts: Analysis of the impregnation steps, *Journal col. Interf. Scien*, 2 (37): 290-293, 2001.
10. Y. S. Shyr, W. R. Ernst, Preparation of nonuniformly active catalysts, *J. Catal.*, 63: 425-, 1980.
11. A. A. Castro, O. A. Scelza, E. R. Benvenuto, S. R. Baronette, S. R. De Miguel, J. M Parera, Competitive adsorption of H₂PtCl₆ and HCl on Al₂O₃ in the preparation of

- naphtha reforming catalysts, Preparation of catalysts III, 47-, 1983.
12. R. Prada Silvy, Y. Romero, P. Grange, B. Delmon, Influence of activation procedure in the nature and concentration of the active phase in hydrodesulfurization catalysts, Preparation of catalysts IV, 37-, 1991.
 13. S. Lowell, J. Shields, Powder Surface Area and Porosity, Third edition, Chapman and Hall, 1991.
 14. G.A Parks, The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complexes systems, Chem. Rev., 65: 177-, 1965.
 15. S. Subramanian, J.S. Noh, J.A. Schwarz, Determination of point zero of composite oxides, Journal of catal., 114: 433-, 1988.
 16. N. L Spanos, L. Vordonis, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, Molybdenum-oxo species deposited on alumina by adsorption, Journal of Catal., 124: 301-, 1990.
 17. G. A Tsigdinos, H. Chen, B.J. Streusand, Molybdate solutions for catalyst preparation. Stability, adsorptions, properties and characterization, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20: 619-, 1981.
 18. Th. Mang, B. Breitscheidel, P. Polanek, H. Knozinger, Adsorption of platinum complexes on silica and alumina: preparation of non-uniform metal distributions within support pellets, Appl. Catal. A, 108: 239-, 1993.
 19. X. Vanhaeren, New Catalysts for Deep removal of sulfur by hydrogenolysis and for the Hydrogenation of aromatics, These Docteur en Sciences Agronomiques et Ingénierie Biologique, Université Catholique de Louvain, Louvain -la- Neuve, Belgium, 1997.
 20. L. Portela, P. Grange, B. Delmon, XPS and NO adsorption studies on alumina-supported Co-Mo catalysts sulfided by different procedures, J. Catal., 156: 243-, 1995.
 21. R. Prada Silvy, F. Delannay, P. Grange, B. Delmon., Effect of the activation conditions on structure and catalytic activity of a Co-Mo hydrodesulfurization catalysts, Polyhedron, 5: 195-, 1985.