



CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SULFURADOS W/USY Y SU ACTIVIDAD EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE GASÓLEO
CHARACTERIZATION OF SULFIDED W/USY CATALYSTS AND THEIR ACTIVITY IN HYDRODESULFURIZATION OF GAS OIL

A. Gutiérrez-Alejandre^{1*}, J. Ramírez¹, R. Cid², A. López-Agudo³, I. Puente Lee

¹UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, C.P. 04510, México City, D.F. México.

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

³Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Campus Universidad Autónoma, Cantoblanco, 28049 Madrid, España

Recibido 27 de mayo de 2014; Aceptado 23 de septiembre de 2014

Resumen

Se prepararon dos catalizadores de WS₂ soportados en zeolita Y ultra estable mediante impregnación con soluciones acuosas de metatungstato de amonio a pH ácido (2.7) y básico (11). Estos catalizadores se caracterizaron por HRTEM, SEM-EDX y adsorción de NO (FT-IR) para determinar si la localización y dispersión de las especies de sulfuro de W cambia después del proceso de activación y qué consecuencias tiene este cambio en la actividad catalítica para hidrodesulfuración (HDS) de gasóleo. El catalizador W-2.7 mostró una mayor concentración y distribución homogénea de las estructuras laminares de WS₂ en la superficie externa de la zeolita, así como una menor dispersión de WS₂ dentro de sus cavidades, con respecto a W-11. El catalizador W-2.7 mostró una mayor actividad en la hidrodesulfuración de gasóleo. Los resultados de caracterización indican que debido al tamaño de las moléculas de azufre presentes en el gasóleo, su hidrodesulfuración ocurre predominantemente en la superficie externa de la zeolita, donde este catalizador mostró mayor dispersión de las especies de WS₂.

Palabras clave: hidrodesulfuración, gasóleo, USY, zeolita, tungsteno.

Abstract

Two catalysts of tungsten sulfide supported on an ultra-stable Y zeolite were prepared by impregnation with aqueous solutions of ammonium metatungstate at acidic (2.7) and basic (11) pH values. The catalysts were characterized by HRTEM, SEM-EDX and FT-IR of adsorbed NO to determine if the location and dispersion of the WS₂ particles is changed after the activation of the catalyst, and what consequences this has on the catalyst activity during the HDS of gasoil. W-2.7 catalyst showed a higher concentration and homogeneous distribution of the WS₂ structures on the external surface of the zeolite support, and a decreased amount within the zeolite cavities with respect to W-11. The catalyst prepared at pH=2.7 exhibited higher activity in the HDS of gasoil. The characterization results indicate that because of the size of the sulfur molecules present in the gasoil, their hydrodesulfurization occurs mainly on the external surface of the zeolite, where this catalyst displays a superior dispersion of the WS₂ species.

Keywords: hydrodesulfurization, gasoil, USY, zeolite, tungsten.

*Autor para la correspondencia. E-mail: aidag@unam.mx

1 Introducción

Durante la última década los sulfuros de metales de transición (MT) soportados en zeolita han recibido mucha atención debido a sus excelentes propiedades de hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenación (Dinga y col., (2007 y 2009); Nakano y col. (2013)). Un interés renovado surgió en estos catalizadores después de que algunos estudios reportaron que la incorporación de zeolitas ácidas a catalizadores convencionales Co(Ni)Mo/ γ -Al₂O₃ resultó en catalizadores más activos para HDS que sus contrapartes que no contienen zeolita (Okamoto, (1997), Isoda y col. (1996, 1998 y 2000), Landau y col. (1996), Lecrenay y col. (1997)a,b, Michaud y col. (1998), Alsobaai y col. (2007)). En estos catalizadores que contienen zeolita la conversión de los compuestos de azufre más refractarios a la HDS tales como 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) se incrementa considerablemente mediante su transformación en compuestos más reactivos, ya sea a través de reacciones de isomerización o demetilación (Okamoto, (1997), Isoda y col. (1996 y 1998), Landau y col. (1996), Lecrenay y col. (1997)a,b, Michaud y col. (1998), Alsobaai y col. (2007)) y craqueo (Isoda y col. (2000), Landau y col. (1996)). Considerando la relevancia de la HDS profunda de diesel, es evidente la necesidad de preparar catalizadores de hidrotratamiento más eficientes que contengan zeolita.

La preparación y optimización de este tipo de catalizadores con zeolita que contengan sulfuros metálicos altamente dispersos es de gran importancia para obtener catalizadores eficientes para HDS profunda. Se sabe que la naturaleza, localización y distribución de los óxidos de metales de transición (MT) o las especies de sulfuro de MT soportadas en zeolita dependen mucho de la carga metálica y las condiciones de preparación. Generalmente, el método más conveniente para dispersar MT en zeolitas es por intercambio iónico, pero no para Mo o W porque las formas catiónicas simples de tales metales son escasas y generalmente no estables bajo condiciones de intercambio iónico. Por lo tanto, el método utilizado más frecuentemente para soportar Mo(W) en zeolita es el método de impregnación convencional utilizando soluciones acuosas de heptamolibdato o metatungstato de amonio, seguido por secado y calcinación. Sin embargo, este método puede dar lugar

a una pobre dispersión de especies de Mo(W) en el soporte zeolítico ya que sus oxianiones poliméricos (Mo₇O₂₄⁶⁻ o W₁₂O₄₂¹²⁻) son demasiado grandes para entrar en las cavidades de las zeolitas. De acuerdo con lo reportado, a pH de 2.7 predominantemente existe la especie W₁₂O₃₉⁶⁻ y a pH de 11 la especie predominante es WO₄²⁻ (C. Baes y R. E. Mesmer, 1986). Debido a que la concentración de estas formas poliméricas en soluciones acuosas de heptamolibdato o metatungstato de amonio se regula con el pH, el control del pH de la solución de impregnación es un factor clave para alcanzar una alta dispersión de especies de Mo o W en zeolita. Además, en un estudio previo (Cid y col., 1993) se reporta el efecto del pH de impregnación en la dispersión del óxido de tungsteno en catalizadores de W soportados en zeolita HY ultraestable. Los resultados mostraron que a pH básico una parte substancial de las especies de óxido de W estaban altamente dispersas en las cavidades de la zeolita, mientras que a pH ácido las especies de óxido de W se depositaron principalmente en la superficie externa, aunque no se observaron cristallitos de WO₃. Sin embargo, este último catalizador fue más activo que el primero en la HDS de tiofeno. Este resultado se atribuyó a la más alta acidez observada en este catalizador preparado a pH ácido. Otra posible explicación para tal inconsistencia entre actividad y dispersión de W en el estado oxidado podría ser la diferencia en el grado de sulfuración del W entre los dos catalizadores y/o cambios en la localización y dispersión de las especies de W durante el proceso de sulfuración. Sin embargo, en Cid y col. (1993) sólo se determinó la acidez total de los catalizadores sulfurados pero no la localización y dispersión de las estructuras de WS₂. Varios autores han observado que las especies de Ni y Mo son parcialmente expulsadas de las cavidades de la zeolita después de la sulfuración (Leglise y col., 1995; Welters y col., 1996; Cid y col., 1999; Bendezú y col., 2000). Estas posibilidades deben ser también estudiadas para catalizadores a base de W.

En este trabajo se caracterizan catalizadores de W soportados en zeolita USY, en estado sulfurado, con el objeto de investigar si la localización y dispersión de las especies de sulfuro de W cambia después del proceso de activación. Los catalizadores sulfurados se caracterizaron por HRTEM, SEM-EDX, y FTIR-NO. La actividad catalítica se evaluó en la HDS de gasóleo a alta presión en reactor continuo.

2 Metodología

2.1 Preparación de catalizadores

Se impregnó zeolita NaHY ultraestable (USY), obtenida a partir de un intercambio Na-NH₄ del 62 % en una zeolita NaY (Linde LZ-Y52), con una solución acuosa de (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ a pH de 2.7 y 11 siguiendo el procedimiento reportado en Cid y col. (1993). Los valores de pH se ajustaron utilizando HNO₃ y NaOH. Posteriormente se removió el agua en un rotavapor y se secaron las muestras impregnadas a 383 K para finalmente calcinarlas a 823 K en aire durante 4.5 horas. La carga de metal fue del 10 % en peso como WO₃. Estos catalizadores se denominarán W-2.7 y W-11, los números indican los valores de pH de la solución de impregnación.

2.2 Caracterización de catalizadores

La determinación de área específica de la zeolita USY y catalizadores se hizo en un equipo TriStar de micromeritics mediante la adsorción-desorción de nitrógeno a 77K. Antes del análisis, las muestras fueron desgasificadas en vacío a 270 °C durante 12 horas.

El análisis de las muestras por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se realizó utilizando un microscopio electrónico marca Jeol 2010 operado a 200 kV con una resolución de punto a punto de 1.9 Å. Los catalizadores antes del análisis fueron sulfurados *ex-situ* en un reactor de vidrio a presión atmosférica con una mezcla H₂/H₂S (15 vol %) a 673 K durante 4 horas. Después de la sulfuración, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente en flujo de He de 20 cm³ min⁻¹ e inmediatamente se colocó en heptano para evitar su oxidación. La preparación de la muestra para el estudio de HRTEM se realizó dispersando ultrasónicamente una muestra del catalizador en polvo en n-heptano y colocando una gota del líquido sobrenadante en una rejilla de cobre recubierta de carbón. El estudio de microanálisis de elementos SEM-EDX se efectuó en un microscopio de barrido Oxford ISIS.

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro Nicolet Magna 760 FTIR con resolución de 2 cm⁻¹ y 100 barridos por espectro. Para estudiar la región de grupos hidroxilo en catalizadores oxidados, se prepara una pastilla de ~10 mg/cm² con el polvo del catalizador puro y posteriormente se coloca en una celda especial para IR. La pastilla

se desgasifica en alto vacío a 773 K durante 1 hora. Después se enfría hasta temperatura ambiente y se registra el espectro IR.

Para la adsorción de NO en catalizadores sulfurados, se hace una pastilla auto soportada de aproximadamente 25 mg/cm² con el polvo del catalizador oxidado. Esta pastilla se sulfura en una celda para IR *in-situ* utilizando una corriente de H₂/H₂S al 15% (v/v) a 673 K durante 4 horas, transcurrido este tiempo la muestra se enfría hasta temperatura ambiente. Posteriormente se introduce en la celda de IR un pulso de gas NO de 40 Torr (0.01 MPa) y se registra el espectro.

2.3 Prueba de actividad catalítica

La hidrodesulfuración de gasóleo se realizó en un micro-reactor de flujo continuo a alta presión utilizando 0.2 g de catalizador diluido con 5 volúmenes de partículas de SiC de tamaño similar. El gasóleo utilizado tenía un contenido de azufre de 1.85 % en peso y 700 ppm de nitrógeno. Los catalizadores se probaron bajo las siguientes condiciones: Presión total de 3 MPa; LHSV de 18 h⁻¹ (LHSV=espacio velocidad= mL de alimentación líquida/mL de catalizador-h) y temperatura de 598, 623 y 648 K. Antes de la prueba de actividad catalítica, los catalizadores se presulfuraron *in-situ* con una mezcla al 7% en volumen de CS₂/gasóleo a 2 MPa, y 623 K durante 4 h. El contenido de azufre en la alimentación y productos se determinó con un analizador Antek. A partir de los datos de conversión se calculó la actividad de hidrodesulfuración de los catalizadores en términos de las constantes de rapidez de reacción de pseudo-segundo orden por volumen de catalizador, (*k_{HDS}*) (Benítez y col. 1995).

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización de catalizadores

3.1.1 Área específica de soporte y catalizadores

La Tabla 1 muestra el área específica de la zeolita USY y de los catalizadores W-2.7 y W-11 en estado oxidado. El área específica del catalizador W-2.7 es solo 7.5 % menor que la de la zeolita original indicando que la dispersión de los precursores oxidados es alta. Por otro lado, el área de la muestra W-11 es 54 % menor que la de la zeolita. Esto puede deberse a una pérdida de porosidad en la zeolita o a la aglomeración de los precursores oxidados en la superficie externa de la

zeolita causando el taponamiento parcial del sistema poroso. El grado de cristalinidad respecto de la zeolita original para los catalizadores W-2.7 y W-11 fue de 65 % y 82% respectivamente. Esto indica que la destrucción parcial del sistema poroso debido al pH de impregnación no es la causa de la diferencia en área específica observada para los catalizadores. Por lo tanto, los resultados apuntan a una mayor aglomeración de las especies oxidadas de W en la superficie de W-11.

Tabla 1. Área específica de soporte y catalizadores

Muestra	Área _{BET} (m ² /g)
Zeolita USY	717
W-2.7	632
W-11	298

3.1.2 Análisis HRTEM y SEM-EDX

Las micrografías de HRTEM de los catalizadores sulfurados W-11 y W-2.7 claramente muestran la presencia de estructuras laminares a menudo ligeramente curvas con un espaciamiento de ~0.6 nm, cercano al espaciamiento interplanar d_{002} del cristalito de WS₂ reportado en 0.62 nm (Zaikovskii y col., 1984; Benítez y col., 1995; Cruz y col., 1994). La distribución de estos cristalitos de WS₂ en los catalizadores fue heterogénea, con muchas partículas o regiones donde se observan altamente dispersos y otras en donde aparecen aglomerados. Las Figuras 1 y 2 son micrografías HRTEM representativas de regiones de alta dispersión en los catalizadores W-11 y W-2.7 respectivamente. En esta región, la mayor parte de los cristalitos de WS₂ se observa bien dispersa con un apilamiento que va de 1-6 capas y longitud de 1-10 nm, con máximos en número de capas de 2-4 y longitud de 3-6 nm. La localización de los cristalitos más largos debe estar necesariamente en la superficie externa de la zeolita, pero para los más pequeños (~1.5 nm) no es posible determinar si se encuentran dentro o fuera de las cavidades de la zeolita. En la región de alta dispersión difícilmente se observan diferencias en la distribución de los cristalitos de WS₂ sobre las partículas de zeolita entre los dos catalizadores. Sin embargo, el análisis estadístico de los tamaños y apilamiento de los cristalitos permitió detectar algunas diferencias. El catalizador W-11 presentó una densidad menor de estructuras WS₂ y una distribución más amplia que la de W-2.7. La longitud promedio calculada para W-11 (5.8 nm) fue

mayor que para W-2.7 (4.7 nm), mientras que el apilamiento promedio fue similar para ambas muestras de catalizador (2.7 para W-11 y 2.9 para W-2.7).

En ambos catalizadores se observaron regiones de baja dispersión con grandes cantidades de cristalitos de WS₂ (multicapas) aglomerados y desordenados, así como agregados de cristalitos formando estructuras tipo nido. Las Figuras 3 y 4 son micrografías HRTEM representativas de estas áreas en W-11 y W-2.7 respectivamente. Estos grandes agregados de estructuras desordenadas que generalmente se observaron cerca o en los bordes de las partículas de zeolita corresponden a cristalitos de WS₂ presentes en el exterior de las partículas de zeolita. En esta región, la diferencia en la distribución de las estructuras de WS₂ entre ambos catalizadores es clara. El catalizador W-11 presenta una concentración de agregados WS₂ significativamente más alta en multicapas desordenadas que el catalizador W-2.7.

De estas micrografías, resulta claro que la dispersión de las estructuras de sulfuro de tungsteno localizadas fuera de las partículas de zeolitas es menor para W-11 que para W-2.7. Tomando como base estas diferencias, se puede concluir que la fase sulfurada en la superficie externa del catalizador W-11 es más heterogénea que para el catalizador W-2.7. Esta observación en los catalizadores sulfurados resulta contraria a lo encontrado previamente para los catalizadores en su forma oxidada, por ejemplo, las especies oxidadas de W se encontraron depositadas de manera no homogénea fuera de las cavidades de la zeolita para W-2.7 y homogéneamente localizadas dentro de las cavidades para W-11. (Cid y col., 1993).

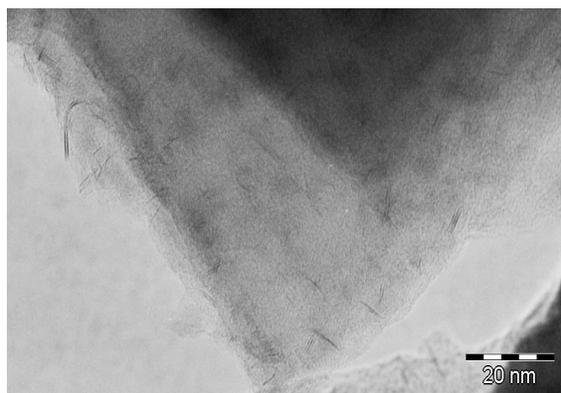


Fig. 1. Micrografía HRTEM de la región de alta dispersión para el catalizador sulfurado W-11.

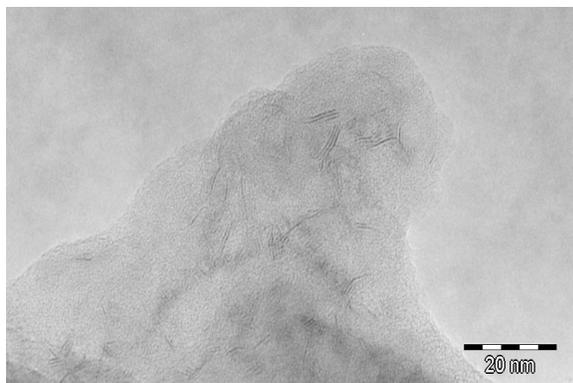


Fig. 2. Micrografía HRTEM de la región de alta dispersión para el catalizador sulfurado W-2.7.

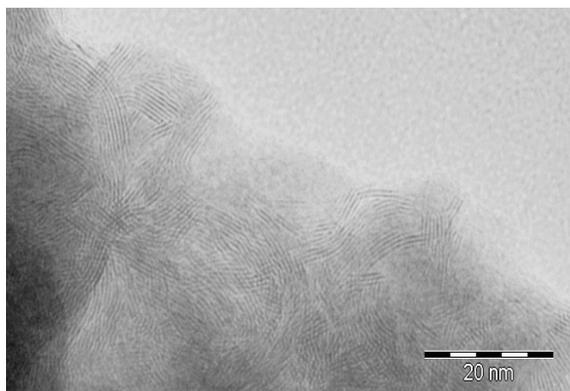


Fig. 3. Micrografía HRTEM de la región de baja dispersión para el catalizador sulfurado W-11.

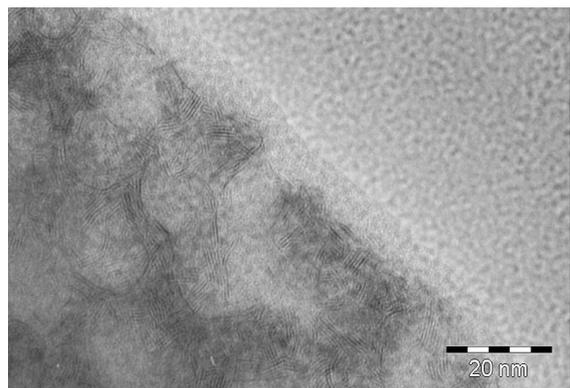


Fig. 4. Micrografía HRTEM de la región de baja dispersión del catalizador sulfurado W-2.7.

Esto indica que el proceso de sulfuración modificó la distribución y localización de las especies de W sobre la zeolita, especialmente para el catalizador W-11. Este cambio en la distribución de W posiblemente se deba a la débil interacción entre la estructura de la zeolita y las especies WS_2 localizadas dentro de sus cavidades, lo que daría lugar a la migración y sinterización de las especies de WS_2 .

La distribución de las especies de sulfuro de W sobre la zeolita también se analizó por SEM-EDX. La Figura 5 compara los perfiles en línea de las señales W $L\alpha$, Al $K\alpha$ y Si $K\alpha$ en pastillas sulfuradas de los catalizadores W-11 y W-2.7. Se observa en esta figura, que el perfil en línea del pico correspondiente a W $L\alpha$ del catalizador W-11 pone en evidencia la mayor heterogeneidad de la concentración de W en este catalizador respecto de W-2.7. Además, cuando se analizaron diferentes zonas del catalizador, se encontró que el contenido promedio de W (% peso) era prácticamente el mismo para los dos catalizadores (8.0 y 8.1 % en peso de W) y muy cerca del valor nominal (7.93 % en peso de W). Sin embargo, la desviación estándar del análisis EDX para el catalizador W-11 fue ligeramente más grande (0.94%) que para el catalizador W-2.7 (0.83%). Estos resultados, contrarios a los obtenidos para catalizadores calcinados (Cid y col. (1993)), indican también que aún a escala micrométrica en el catalizador sulfurado W-11 la distribución de especies de W en la zeolita parece ser más heterogénea que en el catalizador W-2.7, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por HRTEM.

Como los resultados de HRTEM y EDX no pueden dar información más precisa en cuanto a la localización de las especies de W en la zeolita, la pregunta sobre si una parte de la fase de tungsteno después de sulfuración permanece en el interior de la zeolita sigue abierta. Esto es particularmente importante en el caso de W-11 debido a que en su forma oxidada la mayoría de las especies de W se localizaron en el interior de las cavidades de la zeolita (Cid y col., 1993). Se espera entonces que estas especies en el interior de la zeolita sean más difíciles de sulfurar que aquellas en la superficie externa y por lo tanto, el grado de sulfuración para W-11 debería ser menor que para W-2.7. De acuerdo con esto, la relación atómica promedio S/W obtenida del análisis elemental EDX fue menor para W-11 (0.63) que para W-2.7 (0.83). Estos resultados muestran que en el catalizador sulfurado W-11, aunque por HRTEM se detectó la presencia de dominios abundantes de cristalitas de WS_2 muy largos fuera de la zeolita, una

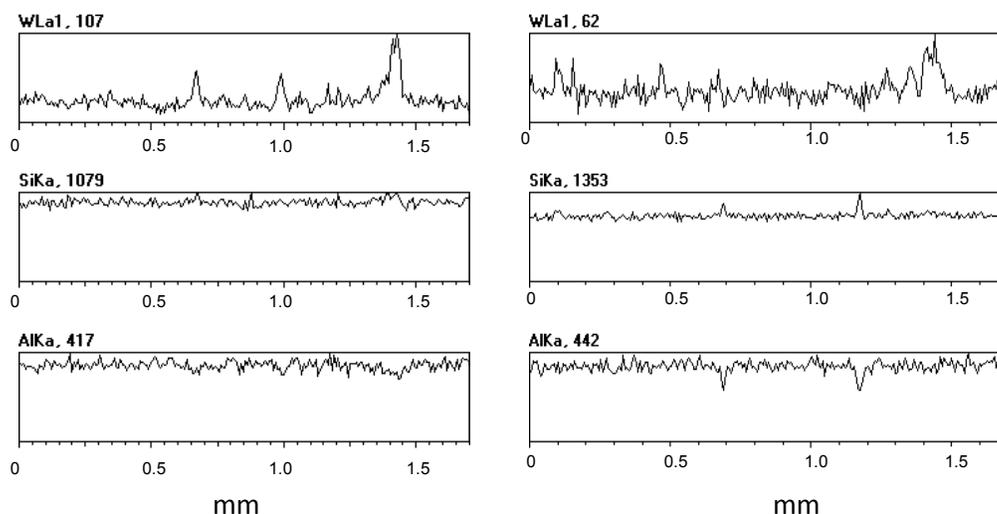


Fig. 5. Perfiles SEM-EDX de las líneas de W $L\alpha$, Al $K\alpha$ y Si $K\alpha$ para los catalizadores sulfurados (a) W-2.7 y (b) W-11.

parte importante de la fase permanece en la forma de pequeños cristalitas de WS_2 , no detectados por HRTEM, dentro de las cavidades de la zeolita. Esta última hipótesis se analiza posteriormente mediante adsorción de NO y su análisis por FTIR.

3.1.3 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Para obtener más información acerca de la localización y dispersión de las especies de W en la zeolita, se estudiaron por FTIR los catalizadores en su estado oxidado y sulfurado. Un análisis comparativo de la intensidad de las bandas IR correspondientes a grupos hidroxilo externos e internos para los dos catalizadores, puede aportar información sobre la cantidad relativa de W dentro y fuera de las partículas de zeolita. La dispersión de los cristalitas de WS_2 puede evaluarse mediante el análisis de las bandas de NO adsorbido ya que éste se adsorbe selectivamente sobre los sitios coordinativamente insaturados (CUS) localizados en los bordes de los cristalitas de WS_2 que se sabe son sitios activos para la HDS (Topsoe y col., 1996).

3.1.3.1 Región de grupos hidroxilo de catalizadores oxidados

La Figura 6 muestra los espectros FTIR en la región de estiramiento O-H para la zeolita USY pura y para los catalizadores W-11 y W-2.7 en su estado oxidado después de tratamiento térmico. Todos los espectros

muestran tres bandas principales en ~ 3743 , ~ 3693 y ~ 3609 cm^{-1} , con dos pequeños hombros en ~ 3673 y 3576 cm^{-1} . Este resultado está de acuerdo con lo reportado por Fritz y col. (1989) para una muestra de zeolita sódica tipo Y. La banda menos intensa en 3743 cm^{-1} es característica de grupos silanol (Si-OH) localizados en la superficie externa de la zeolita. La banda en 3693 cm^{-1} se asigna a grupos hidroxilo originados por la interacción de un catión de Na^+ con agua residual, mientras que el hombro en 3673 cm^{-1} se puede asignar a hidroxilos relacionados con óxido de aluminio fuera de la red de la zeolita o a especies oxo-hidroxi. La banda en ~ 3609 cm^{-1} puede resultar de la interacción de grupos hidroxilo fuera de la red de la zeolita con grupos Al-OH de alta frecuencia (grupos hidroxilo en las supercajas de la zeolita) localizados en 3645 cm^{-1} , de acuerdo con lo que reporta Corma y col (1996). El hombro en 3576 cm^{-1} podría asignarse a hidroxilos tipo puente (Al-OH-Si) en las cajas de sodalita (Zhang y col. (1999)).

Después de la impregnación de W en la zeolita, disminuye ligeramente la intensidad de las bandas de grupos hidroxilo localizadas en ~ 3743 , ~ 3693 y ~ 3609 cm^{-1} , indicando que las especies impregnadas de óxido de W reemplazaron algunos de estos grupos hidroxilo. La disminución en intensidad de las bandas IR es más notable para W-11, sugiriendo que en éste una fracción mayor de especies de óxido de tungsteno interacciona con los grupos hidroxilo de la zeolita, dando lugar a una mejor dispersión de las especies de

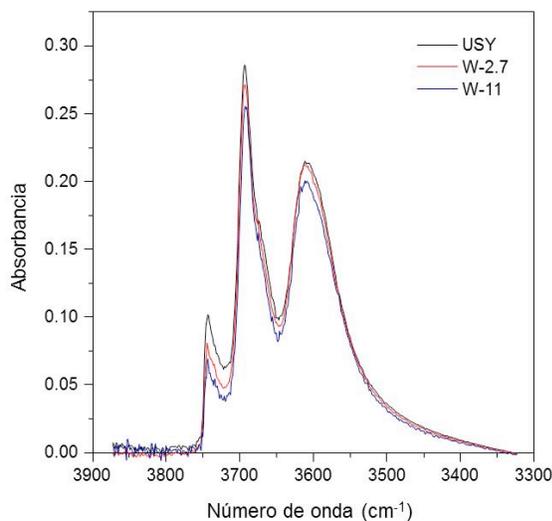


Fig. 6. Espectros FTIR de la región de grupos hidroxilo para catalizadores calcinados W-2.7 y W-11, y zeolita USY después de desgasificación en vacío a 773 K.

W, de acuerdo con los resultados de SEM-EDX reportados anteriormente en catalizadores calcinados (Cid y col., 1993). La disminución significativa en la intensidad de la banda correspondiente a grupos silanol externos (3743 cm^{-1}) indica que una parte importante de las especies de óxido de tungsteno está localizada en la superficie externa de la zeolita para ambas muestras de catalizadores. Sin embargo, no se puede concluir acerca de la distribución cuantitativa de W dentro de las cavidades de la zeolita USY ya que no se cuenta con los valores del coeficiente de extinción para los diferentes tipos de grupos hidroxilo presentes.

3.1.3.2. Adsorción de NO en catalizadores sulfurados

De los experimentos de adsorción de NO en los catalizadores sulfurados se obtuvo más información acerca de la distribución y dispersión de las especies de WS_2 en el soporte de zeolita, los resultados se presentan en la Figura 7. Tanto para W-11 como para W-2.7 se observan tres bandas de absorción IR en 1789 (muy débil), 1713 (muy fuerte), y 1634 cm^{-1} (amplia). Las dos primeras bandas se asignan al modo de vibración de estiramiento N-O simétrico y antisimétrico de especies dinitrosilo quimisorbidas en sitios coordinativamente insaturados de tungsteno respectivamente (Atanasova y col., 1995; Benítez y col., 1997; Reinhoudt y col., 2000; Zanella, 2002). La banda amplia en 1634 cm^{-1} puede ser el resultado del traslape de dos bandas: un sobretono del modo

de vibración de estiramiento Si-O y el modo de doblamiento de agua fisisorbida (Hadjiivanov y col., 1998; Mariscal y col., 2000). Esta agua fisisorbida puede resultar de la disociación de la molécula de NO con la participación de grupos hidroxilo de la zeolita (Mariscal y col., 2000). Al comparar los espectros de la Figura 7, es evidente que hay una mayor adsorción de NO para W-11 que para W-2.7 indicando una mayor dispersión de las especies sulfuradas de W en el catalizador W-11. Sin embargo, los resultados de HRTEM muestran que en este catalizador existe aglomeración de los cristalitas de WS_2 en la superficie externa, por lo que se puede considerar que a pesar de la existencia de estos aglomerados, localizados en la superficie externa y posiblemente en las bocas de los poros de la zeolita, una parte importante de WS_2 altamente disperso permanece dentro de las cavidades de la zeolita después del proceso de sulfuración y es responsable de la gran adsorción de NO. Para el catalizador W-2.7, el grado de aglomeración de las partículas de WS_2 en la superficie externa parece ser menor, como se observó por HRTEM. Sin embargo, los resultados de NO indican que la dispersión de WS_2 es menor que para W-11.

En la Figura 7 se observa una notable diferencia en la intensidad relativa de las dos bandas asignadas a especies adsorbidas de $\text{W}^{4+}(\text{NO})_2$ (intensidad más alta de la banda en 1713 cm^{-1} que en 1789 cm^{-1}), lo que indica un cambio en el ángulo del dipolo entre las dos moléculas de NO. Dependiendo del medio ambiente y configuración del sitio de adsorción, el ángulo formado entre las dos moléculas del dímero cis- $(\text{NO})_2$ se aproxima a 180° . En estas condiciones sólo la banda correspondiente al modo de estiramiento antisimétrico se observaría de acuerdo a lo reportado por Braterman (1975). En nuestro caso, se observa predominantemente la banda IR del modo de estiramiento antisimétrico. El ángulo entre los dos moléculas de NO, estimado de la intensidad relativa del doblete (relación de intensidad de absorbancia integrada de las bandas de estiramiento simétrico a antisimétrico), es de 160° y 147° para W-2.7 y W-11 respectivamente. Estos valores están alejados del valor del ángulo de 90° observado para dinitrosilo adsorbido en sulfuro de molibdeno (Portela y col., 1995) y son cercanos a 180° , sugiriendo que la interacción de la molécula de NO con la superficie del catalizador es en la forma de un dímero. La banda IR a más alta frecuencia (1789 cm^{-1}) está asociada al modo

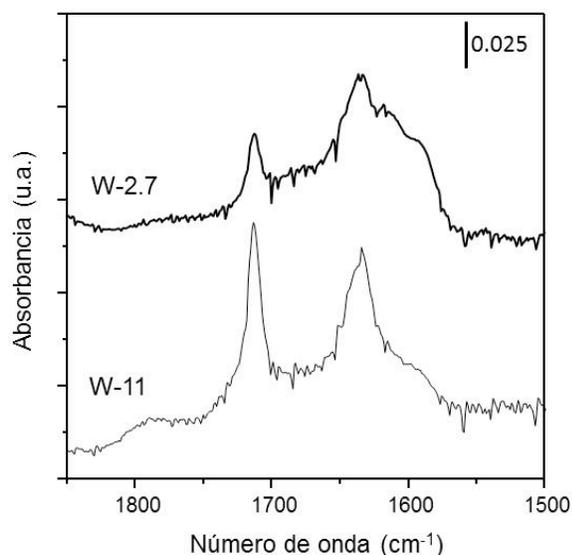


Fig. 7. Espectros FTIR de NO adsorbido a temperatura ambiente en catalizadores sulfurados.

de estiramiento simétrico, que toma lugar perpendicular a la superficie, mientras que la banda IR a baja frecuencia (1713 cm^{-1}) asociada al modo de estiramiento antisimétrico, que ocurre paralelo a la superficie y es afectada por sus irregularidades. Como en nuestro caso la banda asociada al modo de vibración de estiramiento simétrico está casi ausente, mientras que la banda correspondiente al modo de vibración de estiramiento antisimétrico es intensa y bien definida, es muy probable que la mayoría de los sitios coordinativamente insaturados disponibles para la adsorción de NO se encuentren en el interior de los canales de la zeolita donde la vibración N-O simétrica no sería favorable. Otra causa probable para obtener un valor de ángulo grande sería una baja interacción adsorbato-adsorbato lo que indicaría que los sitios de adsorción se encuentran retirados uno del otro como se reporta en el trabajo desarrollado por Anderson J.A. y col. (1993) para catalizadores de Mo soportados en zeolita USY. Los resultados de HRTEM y adsorción de NO indican que aunque en el catalizador W-11 hay aglomerados de WS_2 más grandes en la superficie externa de la zeolita, la dispersión debida a la contribución de cristalitas de WS_2 bien dispersos localizados en el interior de los canales de la zeolita, es más alta que para el catalizador W-2.7 que no muestra cristalitas largas de WS_2 en la superficie externa.

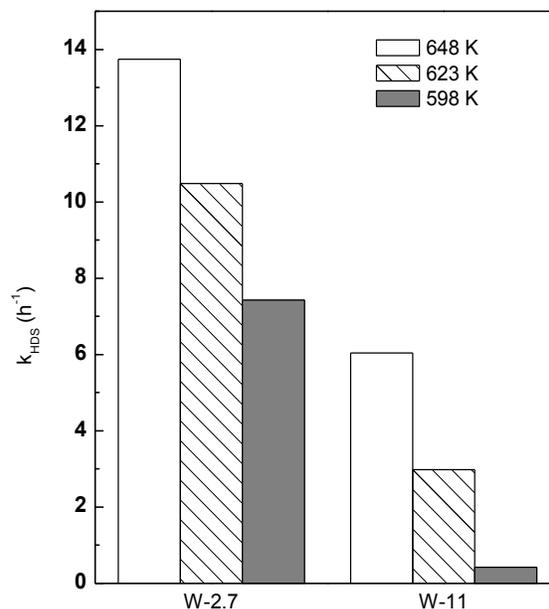


Fig. 8. Actividad de catalizadores W-2.7 y W-11 en la HDS de gasóleo (1.85 % en peso de azufre y 700 ppm de nitrógeno). Presión total de 3 MPa; LHSV de 18 h^{-1} ; y temperatura de 648, 623 y 598 K.

3.2 Actividad catalítica

En la Figura 8 se presentan los resultados de HDS de gasóleo, expresados como constantes de rapidez de pseudo-segundo orden, k_{HDS} . De acuerdo con los resultados de adsorción de NO, el catalizador W-11 debería ser más activo que W-2.7 ya que tiene un mayor número de sitios coordinativamente insaturados (CUS). Sin embargo, W-2.7 mostró una mayor actividad catalítica que W-11. La diferencia en actividad de los dos catalizadores se puede explicar por los resultados de caracterización que muestran que el catalizador W-2.7 tiene partículas de WS_2 más pequeñas y más dispersas en la superficie externa de la zeolita que W-11.

De hecho, para W-11 es posible que los cúmulos de partículas de WS_2 más grandes observados por HRTEM se encuentren bloqueando parcialmente las bocas de los poros de tal manera que la molécula de NO pueda entrar pero que los compuestos de azufre presentes en el gasóleo que tienen un mayor tamaño estén impedidos para difundirse hacia el interior de la zeolita. Por lo tanto, en este caso, la dispersión de los cristalitas de WS_2 situados fuera de las cavidades de la zeolita determina en gran medida la actividad de HDS. Así que la alta actividad de W-2.7 se atribuye

a la mejor dispersión de las partículas de WS₂ en la superficie externa.

Conclusiones

La localización y dispersión de las partículas de WS₂ soportadas en zeolita USY formadas después de la activación afecta significativamente la actividad del catalizador. En particular, la alta actividad de W-2.7, preparado a pH ácido, se atribuye a la mejor dispersión de las partículas de WS₂ en la superficie externa. En contraste a lo observado en los precursores oxidados, que en un trabajo previo se evidenciaron bien distribuidos en el interior de la zeolita para el catalizador W-11, en el estado sulfurado se observa una mayor aglomeración de partículas de WS₂ en la superficie externa y en las bocas de los poros. Esto indica que el proceso de activación causa la migración de las especies de WS₂ del interior de la zeolita hacia la superficie externa. Así pues, la mayor actividad de W-2.7 respecto de W-11, se atribuye a la mejor dispersión de las partículas de WS₂ en la superficie externa.

Esta localización permite que los compuestos de azufre grandes presentes en el gasóleo puedan interactuar y reaccionar más fácilmente con los sitios de WS₂ localizados en la superficie externa que con aquellos que se encuentran dentro de las cavidades de la zeolita.

Agradecimientos

Al apoyo financiero de DGICYT, Ministerio de Ciencia y Tecnología, España, proyecto BQU2001-2126, y al Programa de Cooperación Bilateral CSIC(España)/CONACYT (México). A Toural Quiroga por su ayuda en las mediciones de actividad catalítica.

Referencias

- Alsobaai, A.M., Zakaria, R., Hameed, B.H., (2007). Gas oil hydrocracking on NiW/USY catalyst: Effect of tungsten and nickel loading. *Chemical Engineering Journal* 132, 77-83.
- Anderson, J.A., Pawelec, B., García Fierro, J.L. (1993). Mo-USY zeolites for hydrodesulphurization. II. Surface properties of sulphided catalysts and activity for thiophene hydrodesulphurization. *Applied Catalysis A: General* 99, 55-70.
- Atanasova, P., Vladov, Ch., Halachev, T., J. Fierro, L.G, López Agudo, A., (1995). Influence on the phosphorus concentration and the method of preparation on the hydrodesulfurization activity of P-Ni-W/alumina catalysts. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 104, 219-223.
- Braterman, P. S. (1975) *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London.
- Baes, C.F., Mesmer, R.E. (1986) *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley and Sons, Inc. USA.
- Bendezú, S., Cid,R., Fierro, J.L.G., López Agudo, A., (2000). Thiophene hydrodesulfurization on sulfided Ni, W and NiW/USY zeolite catalysts: effect of the preparation method. *Applied Catalysis. A: General* 197, 47-60.
- Benitez, A., Ramírez, J., Vázquez, A., Acosta, D., López Agudo, A., (1995). Influence of alumina fluoridation on the dispersion and hydrotreating activity of W/Al₂O₃ catalysis. *Applied Catalysis. A: General* 133, 103-119.
- Benitez, A., Ramírez, J., Cruz-Reyes, J., López Agudo, A., (1997). Effect of Alumina Fluoridation on Hydroconversion of n-Heptane on Sulfided NiW/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Catalysis* 172, 137-145.
- Cid, R., Neira, J., Godoy, J., Palacios, Mendioroz, J.M., S., López Agudo, A., (1993). Characterization of Tungsten-Modified Ultrastable Y Zeolite Catalysts and Their Activity in Thiophene Hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis* 141, 206-218.
- Cid, R., Atanasova, P., López Cordero, R., Palacios, J.M., López Agudo, A., (1999). Gas Oil Hydrodesulfurization and Pyridine Hydrodenitrogenation over NaY-Supported Nickel Sulfide Catalysts: Effect of Ni Loading and Preparation Method. *Journal of Catalysis* 182, 328-338.
- Corma, A., Martínez, A., Martínez, C., (1996). The role of extraframework aluminum species in USY catalysts during isobutane/2-butene alkylation. *Applied Catalysis. A: General* 134, 169-182.

- Cruz Reyes, J., Avalos-Borja, M., López Cordero, R., López Agudo, A., (1994). Influence of phosphorus on the structure and the hydrodesulphurization and hydrodenitrogenation activity of W/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 120, 147-162.
- Dinga, L., Zhenga, Y., Zhangb, Z., Ringc, Z., Chenc, J. (2007). Hydrotreating of light cycle oil using WNi catalysts containing hydrothermally and chemically treated zeolite Y. *Catalysis Today* 125, 229-238.
- Dinga, L., Zhengb, Y., Yanga, H., Parviza, R., (2009). LCO hydrotreating with Mo-Ni and W-Ni supported on nano- and micro-sized zeolite beta. *Applied Catalysis A: General* 353, 17-23.
- Fritz, P.O., Lunsford, J.H., (1989). The effect of sodium poisoning on dealuminated Y-type zeolites. *Journal of Catalysis* 118, 85-98.
- Hadjiivanov, K., Saussey, J., Frezsz, J.L., Lavalley, J.C., (1998). FT-IR study of NO + O₂ co-adsorption on H-ZSM-5: re-assignment of the 2133 cm⁻¹ band to NO+ species. *Catalysis Letters* 52, 103-108.
- Isoda, T., Nagao, S., Xiaolinag, M., Y. Korai, Mochida, I., (1996) Hydrodesulfurization Pathway of 4,6-Dimethyldibenzothiophene through Isomerization over Y-Zeolite Containing CoMo/Al₂O₃ Catalyst. *Energy Fuels* 10, 1078-1082
- Isoda, T., Kusakabe, K., Morooka, S., Mochida, I., (1998). Reactivity and Selectivity for the Hydrocracking of Vacuum Gas Oil over Metal-Loaded and Dealuminated Y-Zeolites. *Energy and Fuels* 12, 493-502.
- Isoda, T., Takase, Y., Kusakabe, K. and Morooka, S. (2000) Changes in Desulfurization Reactivity of 4,6-Dimethyldibenzothiophene by Skeletal Isomerization Using a Ni-Supported Y-Type Zeolite. *Energy Fuels* 14, 585-590.
- Landau, M.V., Berger, D., Herkowitz, M., (1996). Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes: Fundamental Study of Routes to Deep Desulfurization. *Journal of Catalysis* 159, 236-245.
- Lecrenay, E., Mochida, I., (1997)a. Catalytic hydrodesulfurization of petroleum middle distillate and model sulfur compounds over a series of catalysts activity and scheme. *Studies in Surface Science and Catalysis* 106, 333-342.
- Lecrenay, E., Sakanishi, K., Mochida, I., (1997)b. Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme. *Catalysis Today* 39, 13-20.
- Leglise, J., Manoli, J.M., Potvin, C., Djega-Mariadssou, G., Cornet, D.J., (1995). The Nature of NiMo Phases Encaged in Hy Zeolites. *Journal of Catalysis* 152, 275-290.
- Mariscal, R., Navarro, R.M., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., (2000). Factors affecting Ni-sulfide formation in Y-type zeolites: a combined Fourier transform infrared and X-ray photoelectron spectroscopy study. *Microporous and Mesoporous Materials* 34, 181-194.
- Michaud, P., Lemberon, J.L., Perot, G., (1998). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst. *Applied. Catalysis. A: General* 169, 343-353.
- Nakano, K., Syed, A. A., Kim, H., Kim, T. Alhooshani, K. Park, J., Mochida, I., (2013) Deep desulfurization of gas oil over NiMoS catalysts supported on alumina coated USY-zeolite. *Fuel Processing Technology* 116, 44-51.
- Okamoto, Y., (1997). Preparation and characterization of zeolite-supported molybdenum and cobalt-molybdenum sulfide catalysts. *Catalysis Today* 39, 45-59.
- Portela, L., Grange, P., Delmon, B., (1995). The Adsorption of Nitric Oxide on Supported Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: A Review. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 37, 699-731.
- Reinhoudt, H.R., Crezee, E., van Langeveld, A.D., Kooyman, P.J., van Veen, J.A.R., Moulijn, J.A., (2000). Characterization of the Active Phase in NiW/γ-Al₂O₃ Catalysts in Various Stages of Sulfidation with FTIR(NO) and XPS. *Journal of Catalysis* 196, 315-329.

- Topsoe, H. Clausen, B.S., Massoth, F.E. (1996). *Hydrotreating Catalysis*, Editorial Springer-Verlag, Nueva York.
- Welters, W.J.J., Vorbeck, G., Zandbergen, H.W., van de Ven, L.J.M., van Oers, E.M., J.W. de Haan, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, (1996). NaY-Supported Molybdenum Sulfide Catalysts: I. Catalysts Prepared via Impregnation with Ammonium Heptamolybdate. *Journal of Catalysis* 16, 819-828.
- Zaikovskii, V.I., Shepelin, A.P., Burmistrov, V.A., Startsev, A.N., Yermakov Yu.I., (1984), TEM and XPS studies of Ni/WS₂ catalysts for thiophene hydrogenolysis. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 25, 17-22.
- Zanella, R., Maturano, J. Cuevas, R., Ramírez, J., Cedeño, L.. (2002) Caracterización de Catalizadores Mo, NiMo y CoMo en su estado sulfurado. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 1, 13-21.
- Zhang, W., Burckle, E.C., Smirniotis, P.G., (1999). Characterization of the acidity of ultrastable Y, mordenite, and ZSM-12 via NH₃-stepwise temperature programmed desorption and Fourier transform infrared spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials* 33, 173-185.