

# CARACTERIZACION Y PREPARACION DE CATALIZADORES DE $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

F.G. Requejo,

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas,  
Universidad Nacional de La Plata, C.C. 67, 1900 La Plata.*

N. Quaranta\*

*CINDECA, Facultad de Ciencias Exactas,  
Universidad Nacional de La Plata, C.C.67, La Plata.*

J. Soria\*\*

*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)  
Cantoblanco, Madrid, España.*

Los catalizadores de hidrotratamiento generalmente contienen Mo como elemento activo, Co ó Ni como promotores y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ó  $\text{SiO}_2$  como soporte catalítico. Si bien la mayor actividad corresponde a los catalizadores soportados sobre  $\text{TiO}_2$ , en comparación con los soportados con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el  $\text{TiO}_2$  posee un área superficial cuatro veces más pequeña que la de la alúmina. Resulta así interesante estudiar el sistema  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para tratar de obtener un soporte con la porosidad y área de la alúmina pero con las propiedades químicas superficiales similares a las del  $\text{TiO}_2$ . En el presente trabajo se preparó el catalizador ternario Mo-Ti-Al-O por impregnación con heptamolibdato de amonio de un soporte mixto Ti-Al-O. Dicho soporte se obtuvo por reacción del isopropóxido de Ti con los grupos OH superficiales de la alúmina de alta superficie específica. Las muestras fueron caracterizadas por diversas técnicas como  $S_{\text{BET}}$ , FTIR, TPR, RAYOS-X.

## I. INTRODUCCION

Los catalizadores de hidrotratamiento más comunmente usados contienen molibdeno promovido por Co y/o Ni sobre un soporte de alúmina de elevada superficie específica<sup>1-3</sup>. Se ha tratado de obtener mejoras sobre dichos sistemas (ahorro de H, diseño de procesos capaces de modificar drásticamente el balance de las diferentes reacciones en un solo paso, mayor selectividad) a través del empleo de nuevos modificadores y soportes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc)<sup>4-8</sup>. El ejemplo más reciente lo constituye el óxido mixto  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , el cual ha cobrado un gran interés<sup>9</sup>. En efecto, debido a que la mayor actividad corresponde a los catalizadores soportados sobre  $\text{TiO}_2$  y que la mayor superficie específica corresponde a la alúmina, en trabajos recientes se ha tratado de combinar ambas características para obtener un soporte con la porosidad y área superficial de la alúmina y con las propiedades químicas superficiales similares a las del óxido de titanio.

Los catalizadores de óxido de molibdeno soportado también han resultado activos en diversos procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos, como por ejemplo en la oxidación parcial de alcoholes<sup>4,10,11</sup>.

En el presente estudio, se ha preparado un óxido mixto  $\text{TiO}_2(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  y catalizadores de Mo-Ti-Al-O con concentraciones de 8 y 16% de  $\text{MoO}_3$  sobre dicho soporte mixto. Para determinar las características y propiedades de estos sistemas se realizaron

medidas con técnicas tales como RX,  $S_{\text{BET}}$ , TPR, FTIR y microscopía SEM. Con fines comparativos también se realizaron ensayos de caracterización análogos sobre los sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3(8\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ , este último preparado según el método utilizado para las muestras ternarias Mo-Ti-Al-O.

## II. EXPERIMENTOS:

### a) PREPARACION DE SOPORTE Y CATALIZADORES.

**Preparación del soporte mixto  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ :** para preparar el óxido mixto Ti-Al-O se puso en contacto una disolución de alcóxido de titanio ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ) en hexano con alúmina de alta superficie específica ( $214\text{m}^2/\text{g}$ ), en la proporción de 6 ml de disolución por gramo de óxido-soporte. La cantidad de alcóxido se calculó en base a la necesaria para obtener una monocapa teórica de  $\text{TiO}_2$  (rutilo) sobre la alúmina (12% de  $\text{TiO}_2$  w/w). Luego se añadió acetato de acetilo ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ) en relación 1:1 molar con el alcóxido, con el fin de retardar la hidrólisis entre el alcóxido y los hidroxilos de alúmina. La mezcla se mantuvo en agitación durante 1 h bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$ . La humedad sobrante se eliminó mediante calentamientos en flujo de  $\text{N}_2$  hasta los  $400^\circ\text{C}$ . Posteriormente se calcinó a  $600^\circ\text{C}$  durante 3 hs y se dejó enfriar al aire durante 18 hs.

**Preparación del catalizador Mo-Ti-Al-O:** se prepararon catalizadores de  $\text{MoO}_3$  soportado sobre el óxido mixto  $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ , y también usando como soporte

\* Investigador CICIPBA

\*\* Prof. de Investigación, CSIC, España

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La preparación se realizó por el método de impregnación incipiente. Se puso en contacto heptamolibdato de amonio (APM) disuelto en agua desionizada y el soporte correspondiente en la proporción de 1 ml de solución por gramo de soporte. El valor del pH se mantuvo en 6, con el agregado de NH<sub>4</sub>(OH). El exceso de humedad fue eliminado a través de un vaporizador rotatorio (100°C, 40 kN/m<sup>2</sup>) durante 8 hs. Posteriormente se dejó 15 hs secando al aire y la calcinación fue realizada en dos etapas: 250°C durante 2 hs y 500°C durante 4 hs. La velocidad de calentamiento fue, en todos los casos, de 10°C/min.

## b) CARACTERIZACION DE SOPORTES Y CATALIZADORES.

### *Superficie Específica (S<sub>BET</sub>):*

Las áreas superficiales fueron determinadas en un equipo Accusorb Micromeritics, por el método BET, por isothermas de absorción de nitrógeno a -194°C y tomado un valor de 0.164 nm<sup>2</sup> para el área de la molécula de N<sub>2</sub> absorbida. Las muestras fueron desgasificadas a 100°C durante 12 horas, antes del ensayo de absorción.

### *Difracción de Rayos X (DRX):*

Los espectros de difracción de Rayos X fueron registrados en un equipo Philips PW 1390, en el intervalo de 2θ entre 5° y 10°, a una velocidad de barrido de 2°/min. Se utilizó radiación CuK y filtro de Ni. El tubo de RX fue operado a 40 KV y 20 mA.

### *Reducción Térmica Programada (TPR):*

Los ensayos de reducción fueron realizados en una celda de flujo, conectada a una línea de mezclado de gases, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.

Las muestras (c.a. 50 mg) fueron desgasificadas primero a temperatura ambiente, y luego a 100°C para remover el agua absorbida. La mezcla de gases utilizada, 10% H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, fue aplicada con una velocidad de flujo de 25 cm<sup>3</sup>/min, a presión de 760 torr. El calentamiento hasta 1000°C fue realizado a una velocidad de 5°C/min.

### *Espectroscopía Infrarrojo (FTIR):*

Para estos análisis se utilizó un equipo de infrarrojo de transformada de Fourier, BRUKER IFS 66. Las muestras ensayadas se midieron en forma de tabletas de BrK. Los espectros obtenidos reflejan un promedio de 32 determinaciones.

### *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):*

Las medidas correspondientes a microanálisis con sonda de electrones se realizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido, Philips 505, con detector de Rayos X de electrones secundarios y de electrones retrodifundidos. La señal originada por los electrones

secundarios genera la imagen en un tubo de rayos catódicos. El microscopio tiene adicionado un sistema de análisis de rayos X, dispersivo de energía (EDAX 9100), que procesa los espectros. La preparación de las muestras ensayadas (metalizadas con oro) se realizó en un equipo Balzers SCD 030, cuyas condiciones de trabajo se fijaron en 30 mA de corriente y con un tiempo de exposición de 30 seg.

## III. RESULTADOS Y DISCUSION.

**SBET:** Las superficies específicas determinadas en soportes y catalizadores, indican que el área superficial de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuye aproximadamente un 10% por el depósito de óxido de titanio, debido posiblemente al bloqueo de los poros más pequeños de alúmina. La incorporación posterior de un 8% de MoO<sub>3</sub> sobre estos soportes, provoca una nueva disminución de la S<sub>BET</sub> (7%), siendo más importante con un contenido de 16% de Mo (14%). No obstante, los catalizadores ternarios obtenidos, poseen superficies específicas muy por encima de 70 m<sup>2</sup>/g, hallada para Mo-TiO<sub>2</sub>, (ver Ref. 5).

**DRX:** Los espectros de difracción de Rayos X obtenidos para los soportes y catalizadores mostraron únicamente algunas líneas de difracción anchas correspondientes a la alúmina amorfa. En ningún caso se observaron señales de difracción pertenecientes a TiO<sub>2</sub> o a los óxidos de Mo. Debido a que la técnica de DRX se limita a tamaños de partícula mayores a 4 nm para el caso de los óxidos, estos resultados nos indican que en ambos casos (óxidos de Ti y Mo), se han obtenido fases muy dispersas, ya sea como pequeños microcristales, o como compuestos superficiales altamente desordenados (amorfos).

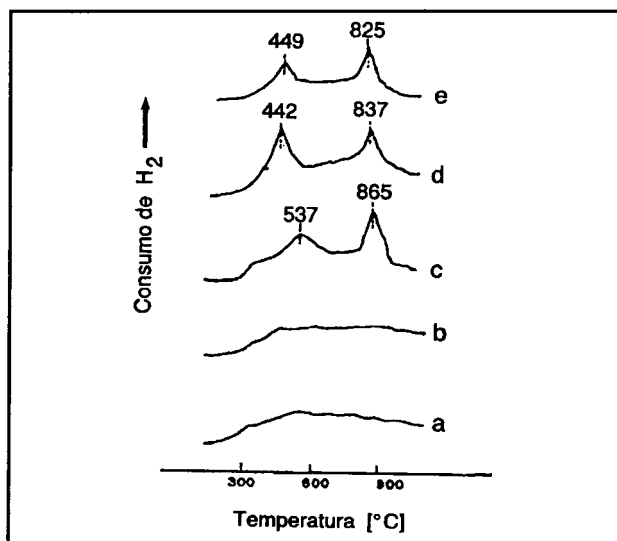


Fig. 1: Espectros de TPR correspondientes a: a) Al-O, b) Ti-Al-O, c) Mo(8)-Al-O, d) Mo(16)-Ti-Al-O y e) Mo(8)-Ti-Al-O

**TPR:** Los perfiles de TPR de los soportes no presentaron ningún pico de reducción como puede observarse en la Fig. 1. El catalizador Mo-Al-O en cambio, mostró dos picos a temperaturas 537 y 865°C, mientras que en las muestras ternarias éstos se corren a temperaturas menores. El MoO<sub>3</sub> no soportado presenta dos picos a 729 y 866°C, originados por la reducción MoO<sub>3</sub> a MoO<sub>2</sub> y MoO<sub>2</sub> a Mo<sup>0</sup> respectivamente<sup>12</sup>. Los resultados obtenidos en nuestros ensayos, nos sugieren la presencia de estos dos pasos de reducción, y nos indican diferencias en la reducibilidad según el soporte utilizado.

**FTIR:** Se obtuvieron los espectros IR, de soportes y catalizadores, observándose en todos ellos, en la zona 3000-4000 cm<sup>-1</sup>, una banda ancha característica de OH<sup>-</sup> del agua absorbida superficialmente. Sobre dicha banda, en el caso del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se notó la presencia de tres picos, a valores 3457, 3522 y 3616 cm<sup>-1</sup>, asignados a la vibración del grupo Al-OH. Estos picos, no se observaron en el espectro del soporte mixto Ti-Al-O, ni en el catalizador Mo-Al-O; este fenómeno se interpretó como debido al cubrimiento superficial de la alúmina por una capa de óxido de Ti o Mo respectivamente, o bien debido a la desaparición real de estos grupos de reacción con el alcóxido de Ti o con el APM, usado en la preparación.

En la Fig. 2, se observa la respuesta IR correspondiente a la zona 400-1000 cm<sup>-1</sup>, de las muestras ensayadas. El soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta un "plateau" característico<sup>13</sup> entre 520 y 870 cm<sup>-1</sup>. El catalizador de óxido de Mo obtenido con este soporte (Mo(8%)-Al-O) responde de manera similar, sin detectarse ninguna señal característica de los compuestos de Mo (MoO<sub>6</sub>, MoO<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub>, polimolibdatos, etc.), todos ellos con respuesta entre 800 y 1000 cm<sup>-1</sup>. La ausencia de bandas correspondientes a modos Mo-O, debe asignarse a la presencia dispersa de alguna de las especies molibdato, o incluso a su coexistencia<sup>10,14</sup>.

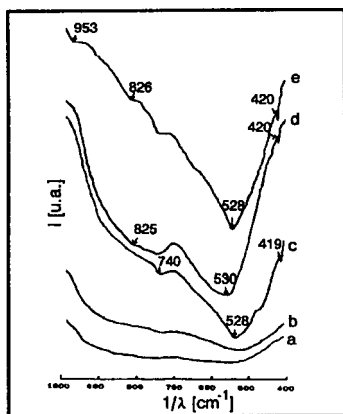


Fig. 2: Espectros de IR correspondientes a: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Mo(8)-Al-O, c) Ti(12)-Al-O, d) Mo(8)-Ti-Al-O y e) Mo(16)-Ti-Al-O.

Los catalizadores ternarios y el soporte mixto Ti-Al-O, presentaron una mayor transparencia en la zona analizada. Los picos presentes en el espectro del soporte mixto son asignables<sup>15</sup> a la estructura rutilo del TiO<sub>2</sub>. Los catalizadores con Mo, presentan básicamente el mismo espectro del soporte binario, al que se agrega una señal en 825 cm<sup>-1</sup> para la muestra que contiene 8% de Mo, y dos picos en 826 y 953 cm<sup>-1</sup> para un contenido de Mo de 16%. Estas bandas han sido previamente asignadas a MoO<sub>3</sub> sobre una matriz de TiO<sub>2</sub> por K.Y.S. Mg y colaboradores<sup>6</sup>.

**SEM:** Mediante esta técnica se observó la morfología superficial, notándose que las muestras que contienen Ti, presentan un aspecto menos granular, con bordes más rectos y definidos, correspondientes a una mayor cristalinidad, y con tamaño promedio de partículas mayores que las de alúmina y Mo-Al-O. Mediante el análisis con microsonda de electrones se determinó una muy buena dispersión de Ti sobre el soporte mixto Ti-Mo-O, sin observarse zonas concentradas ni espacios libres en la superficie de la alúmina. Las concentraciones determinadas varían entre el 9 y el 16%.

#### IV. CONCLUSIONES

El método de preparación utilizado para obtener el sistema Ti-Al-O condujo a un soporte mixto de alta superficie específica, con una fase de TiO<sub>2</sub> (rutilo) muy dispersa sobre la matriz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Las especies de Mo-O obtenidas durante la preparación de los catalizadores ternarios, reaccionan preferentemente con el TiO<sub>2</sub>. Se registra en este caso, una mayor reducibilidad de dichas especies respecto a cuando se emplea alúmina como soporte.

#### REFERENCIAS

1. F.E.Massoth, Adv.Catal. **27**, 265 (1978).
2. P.Grange, Catal.Rev.Sci.Eng. **21**, 135 (1980).
3. J.L.G.Fierro, J.Soria, y A.L.Agudo, Appl.Catal. **3**, 117 (1982).
4. Y.Matsuoka, M.Niwa y Murakami, J.Phys.Chem. **94**, 1477 (1990).
5. R.Quincy, M.Houalla y D.Hercules, J.Catal. **106**, 85 (1987).
6. K.Y.S.Ng y E.Gulari, J.Catal. **92**, 340 (1985).
7. Y.Chang Xie y. Qi Tang, Adv.Catal. **37**, 1 (1990)
8. S.Stampfl, Y.Chen, J.Dumesic, C.Niu y C.Hill, J.Catal. **105**, 445 (1987).
9. J.Ramírez, V.Harle, L.Ruiz-Ramírez, L.Cerdeño,

- M. Vrinat y M. Breysse, Proceedings del Congreso Iberoamericano de Catálisis (España), **V2**, 151 (1992).
10. C. Martín, M. J. Martín y V. Rives, New Develop. Select. Oxidation, St. Surf. Sc. Catal. (Eds. P. Ruiz y B. Delmon) **72**, 415 (1992).
11. M. Ai, J. Catal. **83**, 242 (1983).
12. P. Arnoldy, J. C. M. de Jonge y J. A. Moulijn, J. Phys. Chem. **89**, 4517 (1985).
13. N. Giordano, La chimica e l' Industria **61**, 283 (1979).
14. J. Okamoto y T. Imanaka, J. Phys. Chem. **83**, 1166 (1979).
15. J. A. Gadsden, *Infrared Spectra of Mineral and Related Inorganic Compounds*. Butterworth & Co Publishers (1975).