

## CARACTERIZACION DE CATALIZADORES PARA HDT SOPORTADOS EN MATERIALES MESOPOROSOS MODIFICADOS CON Ce, La Y Sm

### CHARACTERIZATION OF CATALYSIS FOR HDT SUPPORTED IN MESOPOROUS MODIFIED WITH Ce, La AND Sm

L. Cedeño-Caero <sup>1,2</sup> \*, D. Hernández-Vega <sup>1,2</sup> y J. Ramírez-Solís <sup>1</sup>

<sup>1</sup>UNICAT, Dpto. de Ing. Química, Facultad de Química, UNAM. Conjunto E, Cd. Universitaria 04510 México D.F.  
<sup>2</sup>Instituto Mexicano del Petróleo.

#### Resumen

Se prepararon MCM-41 con tierras raras (Ce, Sm o La) incorporadas en la red de la sílice mesoporosa durante la síntesis, para estudiar el efecto de éstas sobre sus propiedades catalíticas y texturales. Los materiales fueron caracterizados por: difracción de rayos-X (XRD), adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, microscopía electrónica de alta resolución (HREM), acidez por TPD de amoníaco y adsorción de piridina analizada por FT-IR. Los materiales sintetizados fueron utilizados como soportes de catalizadores de Mo y se evaluó su actividad catalítica en HDS de tiofeno y posteriormente fueron caracterizados por TPR-S, para evaluar la cantidad de sitios activos presentes durante las condiciones de reacción. Los resultados muestran la formación de la estructura hexagonal típica para materiales MCM-41. El catalizador de Mo soportado en MCM-Ce presenta la mayor actividad catalítica, atribuible a un mayor grado de sulfuración de las especies de Mo.

*Palabras clave:* Acidez, HDS de tiofeno, HREM, MCM-41, síntesis, TPR-S, XRD.

#### Abstract

Rare earth-containing mesoporous silica of the MCM-41 type was prepared by incorporating of Ce, La or Sm during the synthesis, in order to analyze the effect of the incorporation on the catalytic and textural properties of mesoporous silicas. The materials were characterized by N<sub>2</sub> adsorption measurements, XRD, TPD of ammonia, pyridine adsorption analyzed by FTIR and HREM. The catalytic activity of Mo supported on rare earth-MCM was measured in the thiophene HDS reaction. The Mo catalysts were characterized by TPR-S after the catalytic test. The results show the formation of hexagonal pore arrangement for all samples, typically of MCM-41 molecular sieves. The catalytic behavior of the Mo catalysts shows that the HDS activity is higher for the Mo/MCM-Ce catalyst, where the Mo species are better sulfided.

*Key words:* Acidity, HREM, MCM-41, synthesis, thiophene HDS, TPR-S, XRD.

#### 1. Introducción

Los tamices moleculares mesoporosos o materiales cristalinos mesoporosos (MCM) han sido actualmente estudiados (Corma y col., 1994, 1995), destacando el material con arreglo hexagonal denominado MCM-41, el cual ha recibido especial atención por su aplicación como catalizador en una gran variedad de procesos industriales (Zhao y col., 1996 y Ziolk y col., 1997a). Esto se debe a que su estructura porosa es de tamaño uniforme y grande, y permite la rápida

activos. Los sitios activos pueden ser generados por la incorporación o impregnación de heteroátomos en la estructura porosa (Sayari y col., 1995, Ziolk y col., 1997b, Zhang y Ying, 1997; Hernández y col., 1999). Es por esta razón que el empleo de estos materiales como catalizadores o como componentes activos de un catalizador, abre un gran campo de investigación en el área de la catálisis.

La posibilidad de modificar su estructura porosa y controlar la composición química de los materiales mesoporosos, representa considerables ventajas en el diseño

\*Autor para la correspondencia. E-mail: [caero@servidor.unam.mx](mailto:caero@servidor.unam.mx)  
Tel.: 56225369 Fax: 56225366

de nuevos materiales catalíticos. La incorporación de metales como el Al, Ti, Mn, Fe, B y V afectan significativamente el comportamiento catalítico y provee nuevas propiedades superficiales (Zhang y Ying, 1997; Zhao y col., 1996), además de las propiedades texturales que son deseables en soportes catalíticos, como una alta área específica.

Especialmente en el área del hidrotatamiento (HDT), se ha buscado nuevos soportes para los catalizadores tradicionales de Mo, que promuevan una mayor actividad catalítica de las fases activas. Por lo tanto, son precisamente los materiales del tipo MCM los que presentan amplias ventajas, debido a sus propiedades superficiales. Sin embargo, en muchos de los casos la estabilidad térmica de los MCM necesita ser mejorada. Es por esta razón, que en el presente trabajo se estudia la incorporación de tierras raras (TR) como Ce, La y Sm, para obtener soportes catalíticos con propiedades superficiales y estructurales adecuadas para catalizadores de HDT.

## 2. Metodología experimental

Se prepararon soportes catalíticos, con Ce, La o Sm incorporado en la red de un MCM, introduciendo la sal precursora ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{La}$  o  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ ) durante el procedimiento de síntesis. La síntesis de los materiales tipo MCM con la tierra rara (TR) incorporada, fue realizada de acuerdo al procedimiento descrito en trabajo previo (Hernández y col., 1999) para la incorporación de Nb, en éste caso se utilizó una relación  $\text{Si/TR}=31$  y  $\text{Si/surfactante}=10$ . La nomenclatura empleada para los materiales fue MCM-Ce, MCM-La y MCM-Sm. Los soportes catalíticos fueron caracterizados por; difracción de rayos-X (DRX), adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y microscopía electrónica de alta resolución (HREM) para evaluar sus propiedades estructurales y superficiales. Se realizó un

análisis semi cuantitativo, para evaluar la composición química, por microscopía electrónica de barrido (SEM) con EDX. Además, fueron caracterizados por TPD de amoníaco y desorción de piridina por FT-IR, para evaluar su acidez superficial.

Con estos soportes se prepararon catalizadores de Mo, con una carga de 2.8 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ , por impregnación incipiente de heptamolibdato de amonio. Después de la impregnación y de 2 h de maduración, estos fueron secados a  $100^\circ\text{C}$  por 4 h y calcinados a  $500^\circ\text{C}$  por 4 h. Los catalizadores en su estado sulfurado, fueron evaluados en la reacción modelo de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno y después de reacción, por Reducción a Temperatura Programada (TPR-S).

Las pruebas de TPR-S se llevaron a cabo con un flujo continuo de 25 mL/min de una mezcla de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (70/30) y con una velocidad de calentamiento  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $1000^\circ\text{C}$ . El consumo de  $\text{H}_2$  fue monitoreado en un detector de conductividad térmica (TCD) y la producción de  $\text{H}_2\text{S}$  en un espectrofotómetro UV-visible (Unicam helios  $\alpha$ ) acoplado en línea. A la longitud de onda de 200 nm, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  medida.

La HDS de tiofeno fue realizada en un microreactor isotérmico a temperaturas entre  $250$  y  $400^\circ\text{C}$  y los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo (Hewlett-Packard 5850A) con una columna capilar Ultra I de 50 m y un detector de ionización de flama.

## 3. Resultados y discusión

En la Fig. 1 se muestran los resultados de DRX para los soportes modificados con Ce, La y Sm, con los cuales se verificó la obtención de la fase hexagonal del soporte catalítico, característica de una MCM-41.

Se obtuvieron las reflexiones típicas en un pico agudo e intenso en  $2\theta$  entre  $1$  y  $3^\circ$ , el cual es asignado a la reflexión del plano (100). Adicionalmente dos picos pequeños fueron observados en  $2\theta$  entre  $4.3$  y  $4.8^\circ$ , los cuales corresponden a las reflexiones de los planos (110) y (200). Ziolk and Nowak (1997) han reportado que cuando se incorporan cationes a la red del MCM se obtiene un desplazamiento en la reflexión del plano (100) producto de la contracción de la celda, lo cual se puede observar en los parámetros de red ( $a_0$ ) que se presentan en la Tabla 1, los cuales son similares para MCM-Ce y MCM-Sm, pero es relativamente más alto para MCM-La. Sin embargo, el difractograma de MCM-La muestra un pico de reflexión adicional aproximadamente en  $2.8^\circ$  ( $2\theta$ ), atribuible a la transformación de

fase MCM-41 a MCM-48 (Gallis y Landry, 1997) e indicando una estructura menos ordenada.

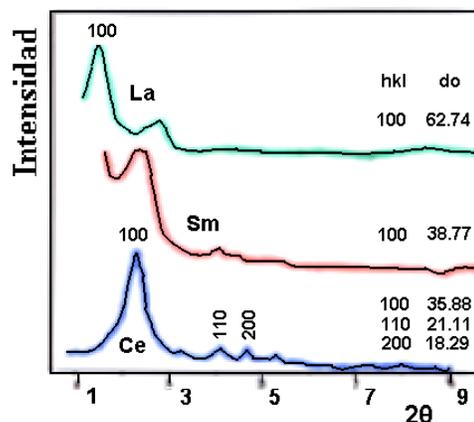


Fig. 1. DRX de los MCM-TR (TR= La, Sm o Ce).

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes catalíticos (MCM-TR).

Soporte	Sg (m <sup>2</sup> /g)	Vg (cc/g)	D <sub>poro</sub> (Å)	a <sub>0</sub> (Å)	e (Å)
MCM-La	689	0.88	24	72	48
MCM-Ce	336	0.55	25	45	20
MCM-Sm	606	0.75	24	41	17
MCM-41	850	0.80	26	41	15

Sg, área específica. Vg, volumen de poros. D<sub>poro</sub>, diámetro promedio de poro. a<sub>0</sub>, parámetro de red. e, espesor de pared.

Los resultados de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> que se muestran en la Fig. 2 presentan isothermas del tipo IV, típicas de MCM-41 con diámetro de poro de 24-25 Å y con una inflexión a presiones relativas del orden de 0.3 que es característica de la condensación capilar sobre mesoporos uniformes (Hitz y Prins, 1997). Así como la forma de las isothermas representa la uniformidad de los poros característicos de una distribución unimodal. De acuerdo con Hitz y Prins el espesor de pared (e) de los MCM-41 se puede obtener de la diferencia entre el parámetro de celda obtenido de DRX y del diámetro de poro obtenido de las isothermas de adsorción. El diámetro de poro fue calculado con el modelo BJH, el cual es

más apropiado para poros cilíndricos, como los del MCM-41 (Kruk y col., 1997). En la Tabla 1 se presentan todos los resultados de las propiedades texturales de estos materiales, obtenidos de DRX y de la adsorción-desorción de nitrógeno, sobresaliendo espesor de pared del material MCM-La al cual se le puede atribuir la mayor resistencia mecánica. También se presentan los resultados de una silicalita (MCM-41) como referencia, para mostrar que la diferencia en espesor de pared entre ésta y las muestras modificadas con TR es debida a la incorporación de Ce, Sm y La en la red (Cedeño y col., 2002), esta aseveración es también confirmada con los resultados de HREM.

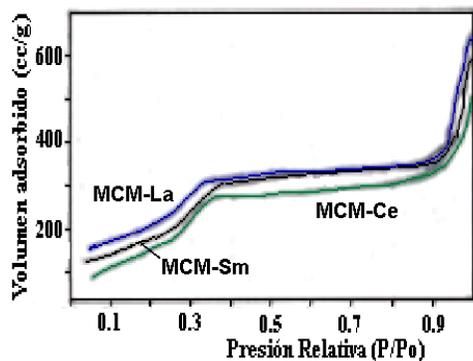


Fig. 2. Isothermas de adsorción-desorción de los MCM-TR.

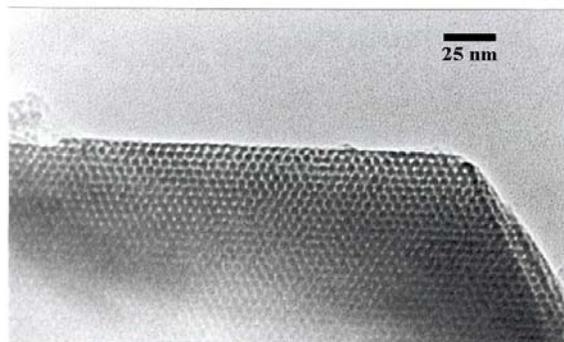


Fig. 3. Micrografía de MCM-Ce.

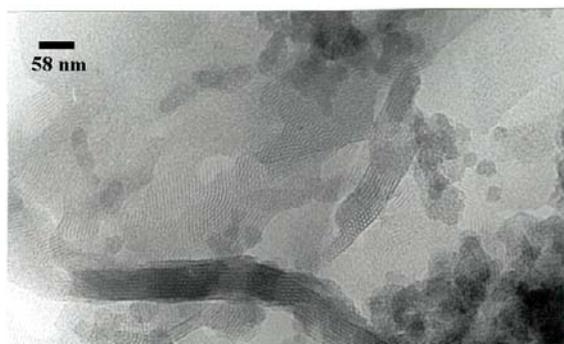


Fig. 4. Micrografía de MCM-La.



Fig. 5. Micrografía de MCM-Sm.

Los resultados anteriores nos muestran que los materiales sintetizados son característicos de un MCM-41 (Zhao y *col.*, 1996; Beck y *col.*, 1992), con alta área específica y porosidad, siendo favorecidos los materiales modificados con La y Sm. Todos ellos presentan un radio promedio de poro de 24-25 Å, para una distribución unimodal y el mayor espesor de pared para la muestra MCM-La, por lo cual se le atribuye a ésta una mayor resistencia mecánica. Sin embargo las micrografías de MCM-La (Fig. 4) muestran estructuras más desordenadas y evidencias de algunas estructuras de MCM-48, de acuerdo con los resultados de DRX.

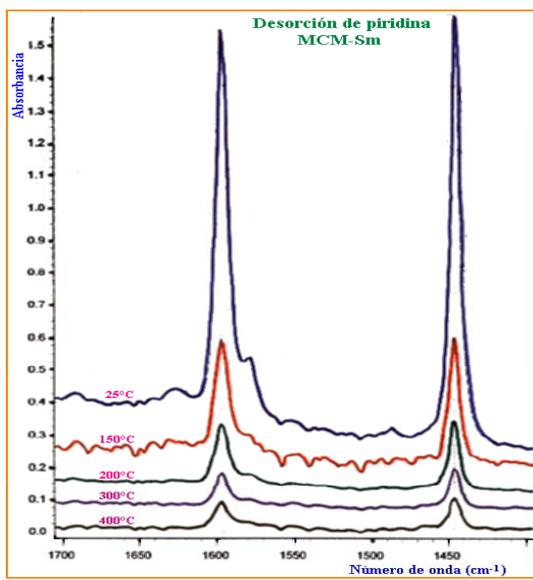
De acuerdo a los resultados anteriores, las micrografías obtenidas de HREM muestran claramente las estructuras hexagonales típicas de MCM-41 para los soportes con Ce, La y Sm incorporado, en las Figs. 3, 4 y 5 se presentan algunas micrografías representativas de éstas muestras. La estructura hexagonal, en la cual cada poro está rodeado por seis vecinos (Beck y *col.*, 1992), se presenta en todas las muestras. Además de que el patrón de difracción, con la MCM-41 en la misma orientación, confirma la periodicidad de la estructura (Kresge y *col.*, 1992).

Los espectros de FT-IR en el rango de 1600-400  $\text{cm}^{-1}$  de los MCM-TR calcinados muestran también, que son estructuras típicas de MCM-41 (Sayari y col., 1995). Además de que se observan cambios de intensidad en la banda de 960  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales son una evidencia de la incorporación del Ce, La y Sm en la estructura de la MCM-41 (Cedeño y col., 2002).

Por otra parte, los resultados de acidez obtenidos por termodesorción de amoníaco mostraron que el orden de acidez de estos materiales es: MCM-La > MCM-Ce > MCM-Sm. Mientras que de los resultados de termodesorción de piridina seguida por FT-IR, se obtienen sólo las bandas características de acidez Lewis en 1610 y 1450  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales disminuyen apreciablemente su intensidad con la temperatura de desorción mostrando su carácter de fuerza media.

Para todas las muestras los espectros son similares y sólo se observan pequeñas diferencias en la intensidad de las bandas, por ésta razón se presentan sólo los espectros IR para MCM-Sm, en la Fig. 6. De acuerdo con Zhao y col. (1996) la ausencia de acidez de Brönsted es característica en materiales de silicio y sólo la incorporación de algunos metales promueve la formación de sitios ácidos de Brönsted, como es el caso de aluminosilicatos MCM-41 o de MCM-41 con la incorporación de Nb en la red (Ziolek y col., 1997 y Hernández y col., 1999).

La acidez de fuerza media de los



sitios ácidos de Lewis que presentan los materiales sintetizados (MCM-TR), la cual es inferior a la acidez que presenta una zeolita USY, es deseable para catalizadores de HDS, hidrocracking e hidrogenitrogenación de destilados intermedios, como lo sugiere Corma y col. (1995).

Figura 6. Espectros IR de piridina adsorbida.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de HDS de tiofeno, a diferentes temperaturas de reacción, para los catalizadores de Mo soportados en los MCM-41 modificados con las tierras raras. Los resultados muestran que el Mo sobre MCM-Ce es considerablemente más activo, en comparación con los catalizadores modificados con Sm y La. Con el propósito de explicar la diferencia de actividad de los catalizadores se determinó el grado de sulfuración de éstos a partir de los resultados de TPR-S después de la prueba de actividad catalítica. El grado de sulfuración es obtenido de la señal UV como la producción de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $T < 533\text{K}$  y representa la cantidad de sitios de coordinación insaturada o sitios activos para catalizadores de HDS, como ha sido reportado para; Mo y NiMo soportados en  $\text{TiO}_2$  (Cedeño y col., 1998),  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Scheffer y col., 1990) y CoMo y NiMo soportados en óxidos mixtos de alúmina y titania (Cedeño y col., 2000), entre otros.

Los resultados para Mo/MCM-TR muestran, como era de esperarse, que el grado de sulfuración o de activación del Mo es proporcional a su actividad catalítica y por lo tanto, la diferencia en actividad observada, entre los catalizadores con diferentes soportes, puede ser atribuida a diferencias en la dispersión del Mo.

## Conclusiones

Los resultados de la caracterización de los materiales sintetizados y modificados con Ce, La o Sm, muestran las estructuras hexagonales características de MCM-41, con alta área específica y porosidad, siendo favorecidos los materiales modificados con La y Sm. Siendo MCM-La el que presenta el mayor espesor de pared, por lo cual se le atribuye una mayor resistencia mecánica.

El catalizador para HDT obtenido por la impregnación de Mo sobre MCM-Ce, presentó la mayor actividad catalítica en

comparación a los catalizadores modificados con Sm y La. Estos resultados son atribuibles a un mayor grado de sulfuración o activación del Mo, de acuerdo con los resultados obtenidos de TPR-S.

## Agradecimientos

Los autores agradecemos al IMP y DGAPA el apoyo financiero, a R. Cuevas el apoyo en las pruebas de actividad y a I. Puente los resultados de HREM y SEM.

Tabla 2. Actividad catalítica (molec. tiofeno /m<sup>2</sup> s \* 10<sup>4</sup>) en HDS de tiofeno y grado de sulfuración de los catalizadores Mo/MCM-TR.

Temperatura de reacción (°C)	Mo/MCM-Ce	Mo/MCM-La	Mo/MCM-Sm
400	60.95	3.10	23.95
350	28.50	1.56	3.98
300	7.47	0.99	1.66
250	2.83	0.68	0.80
Grado de sulfuración (μmoles de H <sub>2</sub> S)	68.6	3.01	36.7

## Referencias

- Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C. T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B. y Sclenker, J.L. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of American Chemical Society* 114, 10834-10843.
- Cedeño, L., Ordóñez, L. y Ramírez J. (1998). Estudio de la activación de catalizadores para HDT. *Avances en Ingeniería Química* 8 (3), 98-101.
- Cedeño, L., Zanella, R., Ramírez, J. y Lopez-Agudo, A. (2000). TPR-S and TPS studies of CoMo and NiMo catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides. *Studies in Surface Science and Catalysis* 130, 2807-2812.
- Cedeño, L., Hernández, D., Klimova, T. y Ramírez, J. (2002). Synthesis of Nb-containing mesoporous silica molecular sieves. *Applied Catalysis* (Aceptado).
- Corma, A., Navarro, M.T. y Pérez-Pariente, J. (1994). Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* 147-148.
- Corma, A., Martínez, A., Martínez-Soria, V. y Monton, J. B. (1995). Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalyst. *Journal of Catalysis* 153, 25-31.
- Gallis, K. y Landry, C. (1997). Synthesis of MCM-48 by a phase transformation process. *Chemistry Material* 9, 2035-2038.
- Hernández, D., Cedeño, L., Klimova, T. y Ramírez, J. (1999). Synthesis and catalytic properties of Nb-containing mesoporous silica molecular sieves. *3<sup>rd</sup> International*

*Symposium on Group Five Elements*, Rio de Janeiro, Brasil.

- Hitz, S. y Prins, R. (1997). Influence of template extraction on structure, activity and stability of MCM-41 catalysts. *Journal of Catalysis* 168, 194-206.
- Kresge, C. T. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Letters to Nature* 359, 710-712.
- Kruk, M., Jaroniec, M. y Sayari, A. (1997). Adsorption study of surface and structural properties of MCM-41 materials of different pore sizes. *Journal of Physical and Chemical B* 101, 583-589.
- Sayari, A. Karra, V. R., Reddy, J. S. y Moudrakovski, I. L. (1995). Synthesis, characterization and modification of MCM-41 molecular sieves. *Material Research Society Symposium Proceedings* 371, 81-91.
- Scheffer, B., Dekker, N., Mangnus, P. y Moulijn, J. (1990). A temperature-programmed study of sulfided CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalysts. *Journal of Catalysis* 121, 31-46.
- Zhao, X.S., Lu, G. Q. y Millar, G. J. (1996). Advances in mesoporous molecular sieves MCM-41. *Industrial Engineering Chemical Research* 35, 2075-2090.
- Zhang, L. y Ying, J. Y. (1997). Synthesis y characterization of mesoporous Nb-doped silica molecular sieves. *Ceramics Processing AIChE Journal* 43, 2793-2801.
- Ziolek, M. y Nowark, I. (1997). Synthesis and characterization of niobium-containing MCM-41. *Zeolites* 18, 356-360.
- Ziolek, M., Nowark, I. y Lavalley, J. C. (1997). Acidity study of Nb-containing MCM-41 mesoporous materials. Comparison with that of Al-MCM-41. *Catalysis Letters* 45, 259-265.