

EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL SOPORTE SOBRE LAS ESTRUCTURAS SUPERFICIALES DE ÓXIDOS DE NIQUEL Y MOLIBDENO SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

SUPPORT COMPOSITION EFFECT ON SUPERFICIAL STRUCTURES OF NICKEL AND MOLYBDENUM OXIDES SUPPORTED ON $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ MIXED OXIDES

G. Lozano-Hernández, E. M. Lozada-Ascencio y A. Guevara-Lara*

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Centro de Investigaciones Químicas, Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, Pachuca de Soto, Hidalgo, México. C. P. 42184.

Recibido 4 de Febrero 2006; Aceptado 12 de Junio 2006

Resumen

Con el propósito de sintetizar nuevos catalizadores de hidrodesulfuración con alta dispersión de sitios activos, en este trabajo se presenta un estudio del efecto del soporte sobre las interacciones superficiales Ni-Mo-soporte durante el proceso de impregnación. Se sintetizaron soportes de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método sol-gel, con contenidos de 5, 10 y 90 % mol en Al_2O_3 . Los soportes se caracterizaron por difracción de rayos X de polvos (DRX), potencial- ζ y fisisorción de N_2 . Las especies superficiales de Ni y Mo se estudiaron por espectroscopias de reflectancia difusa UV-vis (ERD-UV-vis) y Raman, respectivamente. Los resultados de DRX indican una estructura amorfa para el TiO_2 y gama para el Al_2O_3 . Los resultados de potencial- ζ indican que los soportes poseen superficies con cargas similares y un pH neto superficial comprendido entre 7 y 8. La espectroscopia Raman indica que el pH neto superficial del soporte controla la simetría de los óxidos de Mo, la cual es octaédrica, y que la distribución de los cúmulos MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{36}^{4-}$ es controlada por la concentración de Al_2O_3 . Los catalizadores con alto contenido de Al_2O_3 presentan modos de vibración de estiramiento Mo-O-Mo, mientras que para los catalizadores con bajo contenido de Al_2O_3 estos modos son de enlaces terminales Mo=O_t. Los resultados de ERD-UV-vis indican la coexistencia del ión Ni^{2+} en coordinación tetraédrica (Td) [$\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}$] y octaédrica (Oh) [$\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$]. En los sólidos con alto contenido de Al_2O_3 son favorecidos los iones de Ni (Td), que forman la espinela $\text{Ni}^{2+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el sólido con bajo contenido de Al_2O_3 se favorecen los iones de Ni (Oh), lo cual indica una mayor interacción con las especies de Mo (Oh).

Palabras clave: $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, raman, reflectancia difusa Uv-vis, potencial- ζ .

Abstract

In order to synthesize new hydrodesulfurization catalysts with high dispersion of active sites, in this work it is presented a study of the effect of the support on superficial Ni-Mo-support interactions during impregnation process. $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxides with 5, 10 and 90 % mol of Al_2O_3 were synthesized by the sol-gel method. Characterization of the support was performed by X-ray diffraction (XRD), ζ -potential and N_2 physisorption. Ni and Mo superficial species were analyzed by UV-vis diffuse reflectance (UV-vis-DRS) and Raman spectroscopies, respectively. DRX results show that $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxides present a gamma-alumina and amorphous-titania structures. The ζ -potential results show that the supports have surfaces with similar charges and net surface pH between 7-8. Raman spectroscopy shows that the net surface pH of support controls the symmetry of Mo oxide, which is octahedral, whereas MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ and $\text{Mo}_8\text{O}_{36}^{4-}$ clusters distribution is controlled by Al_2O_3 concentration. The catalysts with high Al_2O_3 content show vibration modes due to Mo-O-Mo stretching, whereas the low Al_2O_3 content catalysts these modes are of the terminal Mo=O_t bond. UV-vis-DRS results show the coexistence of Ni^{2+} ion with tetrahedral [$\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}$] and octahedral [$\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}$] coordination. Catalysts with high contents of Al_2O_3 favor the tetrahedral Ni^{2+} ion that forms the $\text{Ni}^{2+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ spinel. Catalysts with low contents of Al_2O_3 favor the octahedral Ni^{2+} ion, indicating a mayor interaction with octahedral Mo oxide species.

Keywords: $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, raman, Uv-vis diffuse reflectance, ζ -Potential.

* Autor para la correspondencia: E-mail: guevaraa@uaeh.edu.mx
Tel.: 01771 7172000 ext. 6501, 6502(FAX)

1. Introducción

En el diesel comercial se encuentran compuestos azufrados refractarios, tales como el 4,6 di-metil-dibenzotiofeno. Estos son difíciles de transformar por los catalizadores actuales, debido principalmente al impedimento estérico ocasionado por los grupos metilo (Ma y col., 1994; Schulz y col., 1999). Para la eliminación de estos compuestos refractarios se requieren soportes que permitan, a los catalizadores basados en MoS_2 promovidos por Ni o Co, alcanzar su máximo en la dispersión de sus sitios activos catalíticos. En su revisión Topsøe y col., (1996) mencionan que la actividad de catalizadores a base de sulfuros de Co(Ni)-Mo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede asociarse, al menos, a dos estructuras llamadas: “Co(Ni)MoS-I” y “Co(Ni)MoS-II”, en ambas estructuras el Co ó Ni se encuentra probablemente en las esquinas de los cúmulos de MoS_2 . La estructura CoMoS-I está formada por cúmulos de láminas simples de MoS_2 unidas al soporte por su plano basal, con el que tiene una fuerte interacción. La estructura “CoMoS-II” está formada por cúmulos de multi-láminas de MoS_2 , y está unida al soporte por el plano basal inferior. Esto permite a la estructura CoMoS-II una menor interacción con el soporte, por lo que es más activa que la CoMoS-I (Ma y col., 1994; Topsøe y col., 1996; Ramirez y col., 1989; Hensen y col., 2002). Además, el máximo de sitios activos depende de la orientación de las estructuras de cúmulos de MoS_2 . Sakashita (2001) reporta que la morfología y orientación de las estructuras de MoS_2 son controladas desde la síntesis de los precursores óxidos. Este autor estudió los óxidos y sulfuros de molibdeno soportados en las orientaciones superficiales (100), (110) y (111) de MgAl_2O_4 . Sobre el plano (111) se forman cúmulos multi-láminas de óxidos de molibdeno, que al sulfurarse forman cúmulos multi-láminas de MoS_2 unidos al soporte basalmente. Además, esta estructura presenta un gran número de átomos de Mo

sobre el plano (111) que mantienen uniones Mo-O-Al, las cuales no migran durante la sulfuración. Sobre el plano (110) se presentan cúmulos de óxidos de molibdeno laminares simples con enlaces terminales $\text{Mo}=\text{O}_t$, que después de la sulfuración se transforman en estructuras de láminas simples de cúmulos de MoS_2 . El plano (100) favorece a cúmulos multi-láminas y láminas simples de óxidos de molibdeno con enlaces terminales $\text{Mo}=\text{O}_t$, los cuales después de la sulfuración conservan su orientación y se transforman en cúmulos de MoS_2 unidos al soporte por las esquinas. Sin embargo, la sulfuración a alta temperatura ocasiona que estas estructuras orientadas se transformen en cúmulos de láminas simples y en multi-láminas de MoS_2 unidos por su plano basal al soporte, debido a las deficiencias en las uniones Mo-O-Al. Este estudio sugiere que la orientación de los cúmulos de MoS_2 puede controlarse durante la preparación de los precursores óxidos de molibdeno y que, además, es necesario un soporte que permita obtener estructuras de óxidos estables y orientadas que se conserven después de la sulfuración. En este sentido, se han observado estructuras estables de cúmulos de MoS_2 orientadas sobre óxido de titanio con estructura Anatasa (Shimada, 2003 y Araki y col., 2002). Sin embargo, la utilización del TiO_2 como soporte de catalizadores de HDS está limitada por sus bajas propiedades texturales y mecánicas. No obstante, estas pueden mejorarse con la adición de óxido de aluminio (Foger y col., 1986; Stranick y col., 1990; Wei y col., 1992; Ramirez y col., 1993; Coulier y col., 2002).

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la concentración del óxido de aluminio en óxidos mixtos de titanio-aluminio sobre la estructura y orientación de las especies superficiales de óxidos níquel-molibdeno. Esto resulta de gran interés, ya que hasta ahora sólo han sido estudiados los precursores catalíticos de óxidos de molibdeno soportados en alúmina.

2. Experimentación

2.1 Síntesis de óxidos mixtos $TiO_2-Al_2O_3$.

Los óxidos mixtos de $TiO_2-Al_2O_3$ se prepararon mediante la técnica sol-gel: En atmósfera de N_2 , 1 g de $Al(C_3H_7O)_3$ (ALDRICH) se agregó a 10 ml de 2-propanol (J.T. BAKER) con agitación vigorosa y durante el tiempo necesario (~24 h) para su disolución completa. Enseguida, se agregó el $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ (ALDRICH) en cantidad necesaria para obtener la concentración requerida. La solución se dejó en agitación durante 24 h. La hidrólisis se realizó mediante la adición gota a gota de una solución acuosa 1 % mol de $NH_4(OH)$, hasta formar el gel. El gel se colocó a reflujo 80 °C por 24 h. El exceso de solvente se eliminó por evaporación a 80 °C. Los sólidos obtenidos se secaron a 100 °C durante 24 h y luego se calcinaron a 550 °C (5 °C/min) durante 6 h. Los óxidos mixtos fueron sintetizados con las concentraciones siguientes: 95 % mol TiO_2 -5 % Al_2O_3 , 90 % mol TiO_2 -10 % mol Al_2O_3 y 5 % mol TiO_2 -95 % mol Al_2O_3 , los cuales son llamados TiAl95:5, TiAl90:10 y TiAl5:95, respectivamente.

2.2 Síntesis de catalizadores óxidos de níquel y molibdeno soportados en $TiO_2-Al_2O_3$.

Con la finalidad de obtener catalizadores con una concentración de 12 % peso MoO_3 y 3 % peso NiO , los soportes se co-impregnaron por llenado de volumen de poro con una disolución acuosa de las sales de heptamolibdato de amonio $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$ y nitrato de níquel $(Ni(NO_3)_2)$; el pH de la solución se ajustó a 9. El catalizador se dejó reposar 24 h, y enseguida se secó a 100 °C durante 4 h. Los catalizadores son llamados NiMo/TiAl95:5, NiMo/TiAl90:10 y NiMo/TiAl5:95, respectivamente.

2.3 Técnicas de caracterización.

Los sólidos $TiO_2-Al_2O_3$ sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X de polvos, con la ayuda de un difractómetro Philips equipado con un cátodo de cobre $Cu\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), en el dominio 2θ de 15° a 80° (2°/min). El área superficial se obtuvo por fisisorción de N_2 con un equipo Quantacrom y aplicación de la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Previamente, las muestras se desgasificaron a 573 K durante 12 h. La medición del potencial- ζ de las soluciones coloidales en función del pH, se realizó en un equipo Malvern Zeta Sizer 3000. Las soluciones coloidales se prepararon agregando 0.05 g de óxidos mixtos de $TiO_2-Al_2O_3$ a 1 L de disolución acuosa de 0.01 Molar de KNO_3 . Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro GX Raman FT-IR de Perkin Elmer, equipado con un láser Nd:YAG (1064 nm) y un detector InGaAs. Los espectros Raman se obtuvieron con potencia láser 40-300 mW entre 1200-100 cm^{-1} , y con 4-2 cm^{-1} de resolución. Los espectros UV-vis de los óxidos mixtos de $TiO_2-Al_2O_3$ y de las soluciones de impregnación se obtuvieron con la ayuda de un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150 mm de diámetro. Como referencia de reflectancia difusa se usó el estándar Spectralon-SRS-99-010 (reflectancia del 99 %). Los datos de reflectancia son presentados aplicando la ecuación de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$).

3. Resultados y discusión

3.1 Efecto del contenido de Al_2O_3 en la estructura y área superficial de los óxidos mixtos $TiO_2-Al_2O_3$.

Los difractogramas de rayos X de polvos de los óxidos mixtos de $TiO_2-Al_2O_3$ se muestran en la Fig. 1, en donde puede apreciarse la similitud entre los difractogramas de las tres muestras. Los picos detectados corresponden a $\gamma-Al_2O_3$,

(JCPDS-290063). No se observan picos de TiO₂ en sus fases Anatasa o Rutilo, lo que sugiere una estructura amorfa del TiO₂. Esta última observación se comprobó para los tres sólidos por espectroscopía Raman, en la cual no se detectó ninguna de las bandas características del TiO₂ Anatasa ó Rutilo (Chang y col., 1998). Los resultados del análisis de las áreas superficiales BET se muestran en la Tabla 1. Los sólidos preparados por sol-gel presentan áreas superficiales que disminuye con el contenido de óxido de aluminio. Miller y Lakshmi (1988) reportaron áreas BET similares para sólidos TiO₂-Al₂O₃ preparados por el método sol-gel, pero a partir de otros precursores.

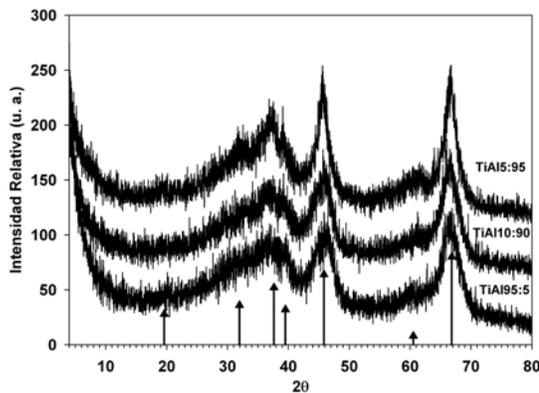


Fig. 1. Difracción de rayos X de polvos de los óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ calcinados a 550 °C. ▲ = estructura γ-Al₂O₃.

Tabla 1. Área superficial BET de los óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃, calcinados a T= 550 °C.

Soporte	A _{BET} (m ² /g)
TiAl5:95	280
TiAl10:90	327
TiAl95:5	363

3.2 Efecto del contenido de Al₂O₃ en el pH superficial neto de óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃: Potencial-ζ.

La variación del potencial-ζ en función del pH de soluciones coloidales de los óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ se muestra

en la Fig. 2. Las formas de las curvas se pueden explicar por medio de las ecuaciones 1 y 2, las cuales representan las reacciones entre el protón/hidróxido y la superficie del óxido (Parks, 1965). De esta manera, según la ecuación 1, si se aumenta la cantidad de protones, el pH disminuye y las cargas negativas superficiales se saturan hasta potenciales-ζ positivos. Por el contrario, si se aumenta la cantidad de hidroxilos y por ende el pH, las cargas positivas superficiales se saturan hasta pasar a potenciales negativos (ecuación 2)

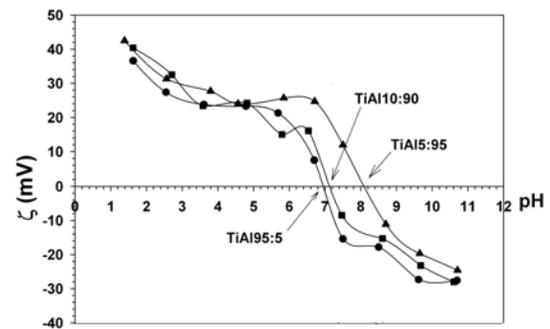
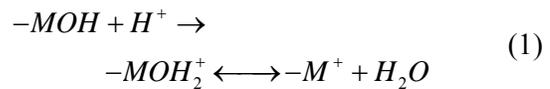


Fig. 2. Variación del potencial-ζ, de una solución coloidal de 0.5 gTiO₂-Al₂O₃/ L de KNO₃ acuoso a 25°C, como función del pH.

Los óxidos mixtos TiAl95:5 y TiAl10:90 muestran curvas de potencial-ζ similares, lo que indica que las cargas superficiales también son similares. El sólido TiAl5:95 muestra una curva con tendencia similar a la de los sólidos TiAl95:5 y TiAL10:90 pero desplazada, debido probablemente a una mayor cantidad de cargas positivas superficiales.

El método de potencial-ζ se basa en la suposición que cuando el óxido es colocado en una disolución al mismo pH del punto iso-eléctrico (PIE), éste no causará cambios en el pH de la disolución. De esta manera puede asociarse el PIE ó PCC (punto de carga cero) al pH neto superficial del óxido

(Hunter, 1981). Las intersecciones de las curvas a $\zeta=0$ para los sólidos TiAl95:5 y TiAl90:10 presentan un pH alrededor de 7 y el sólido con mayor cantidad de Al_2O_3 un pH de 8

3.3 Espectroscopía Raman y de absorbancia UV-vis de los óxidos de níquel-molibdeno en disolución

Los catalizadores de óxido de níquel-molibdeno soportados poseen una gran cantidad de humedad en condiciones ambientales. Por tal motivo, las especies hidratadas de óxido de níquel o molibdeno superficiales pueden ser similares a aquellas encontradas en disoluciones acuosas (Kim y col., 1992).

La concentración de especies MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ en solución depende del pH. La Fig. 3 muestra los espectros de las soluciones en función de pH de la solución. Los tres espectros muestran una banda a 1045 cm^{-1} , que corresponde a los iones NO_3^- provenientes de la sal de níquel (Carter y col., 2004). El espectro Raman a $\text{pH}=9$ muestra bandas Raman, en orden descendente de intensidad, a 897, 300 y 312 cm^{-1} , las cuales se asocian a especies aisladas de óxido de molibdeno con simetría de coordinación tetraédrica (Td): MoO_4^{2-} . La solución de impregnación con $\text{pH}=5.6$ muestra bandas a 230, 210 y 945 cm^{-1} , las cuales pueden atribuirse al cúmulo $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, en donde el molibdeno posee una simetría de coordinación octaédrica (O_h). La solución a $\text{pH}=3.9$ presenta bandas a 200, 965 y 925 cm^{-1} , que se asocian a la especie $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, también octaédrica (Hu y col., 1995; Deo y col., 1991; Jeziorowski y col., 1979). Las regiones en las que se encuentran las bandas permiten conocer los modos de vibración de los enlaces molibdeno-oxígeno. Las bandas Raman en las regiones entre $890\text{--}1000$ y $830\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a los modos de vibración simétrica y asimétrica del enlace terminal Mo=O , respectivamente. Las bandas a ~ 560 y 210 cm^{-1} son asignadas los modos de estiramiento simétrico Mo-O-Mo y

deformación de Mo-O-Mo , respectivamente (Hu y col., 1995; Jeziorowski y col., 1979).

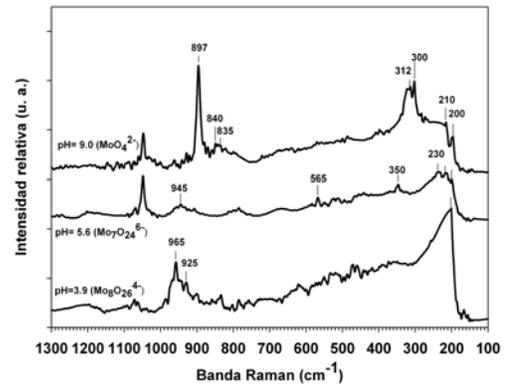


Fig. 3. Espectros Raman de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH, a $T=25^\circ\text{C}$.

Los espectros de absorbancia UV-vis de las soluciones de impregnación fueron obtenidos en la región comprendida entre $200\text{--}1100\text{ nm}$ (figs. 4 y 5). En la región situada entre $200\text{--}400\text{ nm}$ podrían observarse las especies de molibdeno con simetría tetraédrica ($260\text{--}280\text{ nm}$) y octaédrica ($300\text{--}320\text{ nm}$) (Jeziorowski y col., 1979), Fig. 4. Sin embargo, estas bandas pueden traslaparse con las originadas por las transferencias de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ (Ramirez y col., 1991 y 1993), las cuales generan bandas en la región entre 200 y 400 nm . Por este motivo sólo presentamos la región entre $400\text{--}1100\text{ nm}$ (Fig. 5), la cual puede ser usada con éxito para determinar la simetría local de los iones níquel en solución y en el soporte. La asignación de las bandas de absorción de las soluciones de impregnación se realizó en base a la revisión de Lever (1984). Las bandas alrededor de 620 y 660 nm se asignan al complejo $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$, ión Ni^{2+} con simetría en coordinación tetraédrica. Las bandas alrededor de 730 y 740 nm se asignan al complejo $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$, ión Ni^{2+} con simetría en coordinación octaédrica. La solución de impregnación a $\text{pH}=9$ muestra una banda de absorción intensa alrededor de 620 nm , lo que sugiere que a pH básicos,

los complejos $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ predominan en la disolución de impregnación. En la solución de impregnación a $\text{pH}=6$, las bandas de absorción a ~ 620 y 660 nm son similares y se atribuyen a los complejos $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ y $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$, respectivamente.

Con el propósito de poner en evidencia el efecto del soporte sobre las especies superficiales de óxidos de níquel y molibdeno, los soportes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron impregnados con una solución a $\text{pH}=9$, la cual tiene mayoritariamente especies de molibdeno y níquel tetraédricas.

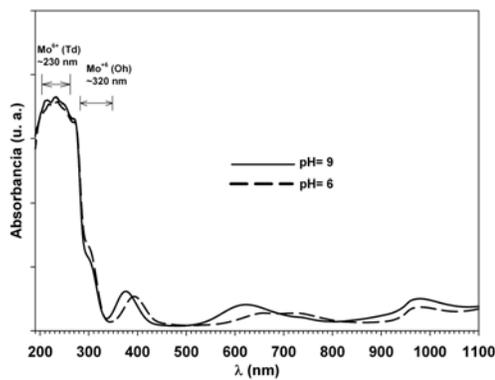


Fig. 4. Espectros de absorción UV-vis de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH, a $T=25^\circ\text{C}$.

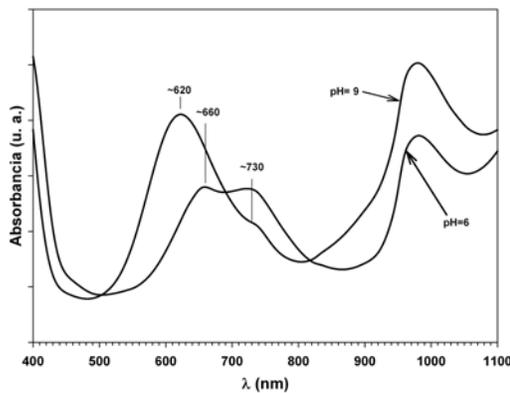


Fig. 5. Espectros de absorción visible (400-1100 nm) de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH, a $T=25^\circ\text{C}$.

3.4 Efecto del contenido de Al_2O_3 sobre la simetría de óxidos de molibdeno superficiales soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: Espectroscopía Raman.

Los espectros Raman de los óxidos de NiMo/TiAl secados a 373 K se muestra en la Fig. 6. Los espectros no muestran las bandas características del TiO_2 en fase Anatasa o Rutilo (Li y col., 1991). En las tres muestras se observan bandas entre 965 y 210 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a Mo con simetría octaédrica en cúmulos de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{36}^{4-}$. Lo anterior sugiere que las especies MoO_4^{2-} son polimerizadas a especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{36}^{4-}$ por efecto del soporte.

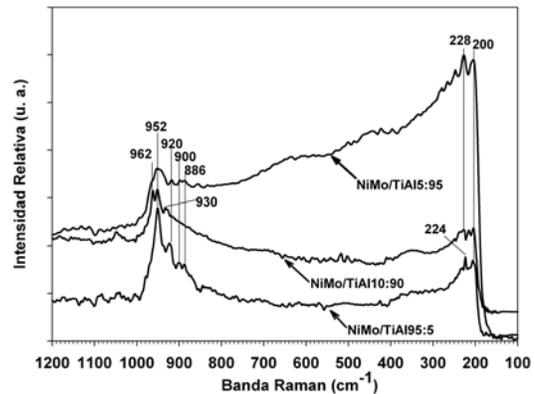


Fig. 6. Espectros Raman de los precursores óxidos de $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función del contenido de alúmina. Los óxidos de secaron a 100°C .

Las superficies de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ son una mezcla de distintos sitios hidroxilos/protones; sin embargo, los resultados de potencial- ζ (Fig. 2) sugieren que los óxidos $\text{TiAl}95:5$ y $\text{TiAl}10:90$ poseen superficies con cargas y pH netos superficiales similares. Si la distribución de especies de Mo es controlada por el pH neto superficial, como mencionan Hu y col. (1995), es de esperarse que las especies superficiales de Mo sean similares. No obstante, la distribución de especies de óxido de Mo superficial depende de la composición de soporte:

1. El óxido NiMo/TiAl10:90 presenta bandas de intensidad similar a 965 y 950 cm^{-1} , y una banda de menor intensidad a 200 cm^{-1} . Esto sugiere la coexistencia de especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, las cuales poseen principalmente modos de vibración simétrica y asimétrica de enlace terminal Mo=O.

2. El NiMo/TiAl195:5 muestra bandas a 950, 230 y 210 cm^{-1} del $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; a 920 y 200 cm^{-1} del $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ y, a 897 y 887 cm^{-1} de MoO_4^{2-} . Además, la intensidad de la banda a 950 cm^{-1} sugiere una mayor concentración de especies de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ con modos de vibración simétrica y asimétrica de enlace terminal Mo=O.

3. El óxido NiMo/TiAl15:95 muestra bandas a 950, 228 y 210 cm^{-1} del $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; a 200, 965 y 920 cm^{-1} del $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ y, a 897 y 887 cm^{-1} del MoO_4^{2-} . La intensidad de las bandas sugiere una mayor concentración de especies octaédricas que tetraédricas, y que además, los cúmulos de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ tienen principalmente modos de vibración de estiramiento simétrico y de deformación del enlace Mo-O-Mo.

Luthra y col. (1987), y Kasztelan y col. (1986), sugieren que los aniones de molibdatos son atraídos por las cargas superficiales positivas de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que su atracción disminuye conforme el pH se acerca al PIE de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (pH=8.5). Así mismo, estos autores plantean que luego de la adsorción de los cúmulos de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, éstos se descomponen pocos minutos después en especies de MoO_4^{2-} por efectos del soporte. Por otro lado, Vann Veen y col. (1986) sugieren que la adsorción de heptamolibdato de amonio sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ está gobernada por los grupos hidroxilos superficiales básicos, que descomponen el $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ a especies superficiales de MoO_4^{2-} . En el caso del TiO_2 , estos autores sugieren que las especies de Mo no se adsorben y forman precipitados superficiales, debido a la baja concentración de OH^- básicos superficiales del TiO_2 .

La especie $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ presenta en solución una banda a 945 cm^{-1} (fig. 3), que cuando es soportada sobre TiAl195:5 se

relaciona a la banda a 950 cm^{-1} . Este desplazamiento se asocia a que, durante el proceso de polimerización, las especies de Mo interactúan con el soporte, de tal manera que los cúmulos de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ crecen perpendicularmente a éste. En consecuencia, este cúmulo presenta enlaces terminales Mo=O, como mencionan Sakashita (2001) y Shimada (2003). Por lo que, en los soportes TiAl195:5, estos cúmulos de óxidos de molibdeno corresponderían a las estructuras precursoras de un cúmulo de multi-láminas de MoS_2 orientados, es decir, unidos al soporte por las esquinas.

En el caso de los cúmulos de Mo soportados en TiAl15:95, la intensidad de las bandas a 228 y 200 cm^{-1} de las especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ sugiere que, durante la polimerización, la interacción entre el molibdeno y el soporte es débil. En este caso, los cúmulos $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ serían precursores de cúmulos multi-láminas de MoS_2 unidos al soporte por su plano basal (Sakashita 2001) ó bien formarían precipitados superficiales, como mencionan Van Veen y col. (1986).

3.5 Efecto del contenido de Al_2O_3 sobre la simetría de óxidos de níquel superficiales soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (ERD-UV-vis).

Los espectros de ERD-UV-vis de los catalizadores preparados y secados a 100 $^\circ\text{C}$, se muestran en la Fig. 7. Los soportes no presentan bandas en la región entre 400-1100 nm. La simetría y coordinación de los iones de Ni^{2+} superficiales dependen de la interacción Ni-Mo-soporte. Por un lado, el Ni y Mo pueden formar cúmulos de hidróxido NiMoO_4 en sus fases alfa y beta; en la fase alfa, el Mo está en coordinación tetraédrica y en la fase beta está en coordinación octaédrica. En ambas fases el Ni^{2+} se encuentra en coordinación octaédrica (Stencel, 1990). Por otro lado, el Ni interactúa directamente con el soporte para formar las espinelas $\text{Ni}^{2+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_4$ (Iova

y col., 2000, Jacono y col., 1971) ó $\text{Ni}^{2+}/\text{TiO}_2$, en los dos casos el Ni^{2+} coexiste en coordinación octaédrica y tetraédrica, siendo preferente esta última.

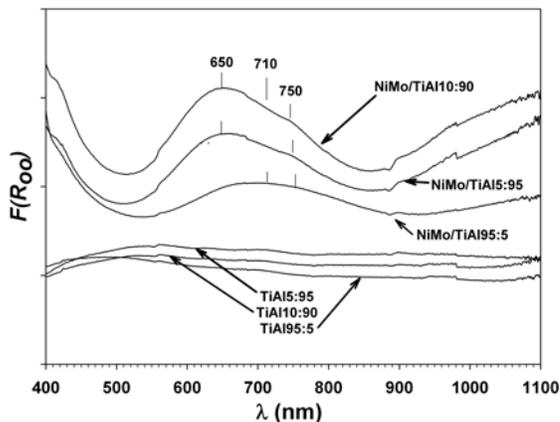


Fig. 7. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los óxidos de NiMo soportados en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función del contenido de alúmina. Los óxidos de secaron a 100°C .

Los óxidos de NiMo/TiAl10:90 y NiMo/TiAl5:95 presentan tripletes similares con bandas a 650, 710 y 760 nm. Estos tripletes son similares a los mostrados por la solución a $\text{pH}=9$, lo que sugiere una mayor concentración de especies de $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ (Td) que $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ (Oh). La impregnación en medio básico y la consiguiente elevada concentración de OH^- , originaría que la superficie quedara cargada negativamente (ecuación 2), por lo que el Ni^{2+} reaccionaría para formar la espinela NiAl_2O_4 , en la cual el Ni^{2+} posee una simetría tetraédrica.

En el sólido NiMo/TiAl95:5, se observa que la banda a 650 nm disminuye y las bandas a 680, 710 y 750 nm son similares. Los resultados de espectroscopía Raman muestran que las especies de MoO_4^{2-} se polimerizaron durante el proceso de impregnación por efecto del pH neto superficial del soporte. Durante este proceso de polimerización, el Ni^{2+} (Oh) se incorporaría al cúmulo de Mo (Oh) para formar las especies hidroxilatadas: $\text{Ni}_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})_2$ ó $\text{Ni}_4(\text{Mo}_8\text{O}_{36})_2$.

Conclusiones

El pH neto superficial de los soportes fue estudiado por medio del potencial- ζ . La forma de las curvas de potencial- ζ de los sólidos indicó que los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ poseen superficies con cargas similares y que los pH netos superficiales también resultaron similares. Por lo tanto, el método sol-gel descrito permite obtener sólidos de diferente concentración, pero con carga neta superficial similar.

El pH neto superficial de los óxidos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ controló la simetría de coordinación de las especies superficiales de óxidos de molibdeno al tener mayoritariamente simetrías octaédricas en los tres catalizadores. Sin embargo, la distribución de las especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ es controlada por la concentración del soporte.

Los cúmulos superficiales de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$ soportados en TiAl5:95 presentan muy posiblemente una estructura con modos de estiramiento simétrico Mo-O-Mo y deformación de Mo-O-Mo, lo cual sugiere que los cúmulos de óxidos de molibdeno están orientados con su plano basal inferior unido al soporte. En este caso, los precipitados superficiales requerirían un proceso de calcinación para aumentar la interacción Mo-soporte.

En los precursores óxidos soportados sobre TiAl95:5 y TiAl10:95 se observaron cúmulos de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ con enlaces terminales del tipo Mo=O, los cuales son muy probablemente precursores de un cúmulo multi-laminar de NiMoS unido por las esquinas de las láminas al soporte. De lo anterior, concluimos que la morfología y orientación de los cúmulos superficiales de óxido de molibdeno son función de la composición del soporte y estas pueden ser estudiadas por espectroscopía Raman.

La espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis permitió estudiar los complejos de $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ y $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ con simetría octaédrica y tetraédrica, respectivamente. La coexistencia de estos

dos complejos resultó depender más de la composición que del pH neto superficial de los soportes. Los catalizadores con mayor contenido de Al_2O_3 mostraron bandas más intensas de especies tetraédricas que octaédricas, lo que sugiere una mayor interacción entre el ión níquel y el soporte.

Concluimos que el pH de la solución de impregnación no afectará la distribución de las especies superficiales de cúmulos de óxidos de molibdeno. Esta distribución es controlada por el pH neto superficial y tanto la estructura de los cúmulos de óxidos de molibdeno superficiales como la simetría del ión níquel pueden asociarse a la composición del soporte.

Agradecimientos

Los autores agradecen al programa PROMEP de la Secretaría de Educación Pública por el apoyo al proyecto P/PROMEP UAEHGO-PTC-01-02 para la realización del presente trabajo.

Referencias

- Araki, Y., Honna, K. y Shimada, H. (2002). Formation and Catalytic Properties of Edge-Bonded Molybdenum Sulfide Catalysts on TiO_2 . *Journal of Catalysis* 207, 361-370.
- Carter, C.J., Khulbe, P.K., Gray, J., Van Zee J.W. y Michel Angel, S. (2004). Raman spectroscopic evidence supporting the existence of $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ in aqueous, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solutions. *Analytica Chimica Acta* 514, 241-245.
- Chang, H. y Huang, P.J. (1998). Thermo-Raman Studies on Anatase and Rutile. *Journal of Raman Spectroscopy* 29, 97-102.
- Coulier, L., van Veen, J.A.R. y Niemantsverdriet, J.W. (2002). TiO_2 -Supported Mo model catalysts: Ti as promoted for thiophene HDS? *Catalysis Letters* 79, 149-155.
- Deo, G. y Wachs, I.E. (1991). Predicting Molecular Structures of Surface Metal Oxide Species on Oxide Supports under Ambient Conditions. *Journal of Physical Chemistry* 95, 5889-5895.
- Foger, K. y Anderson, J.R. (1986). Thermally stable SMSI supports: Iridium supported on $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Ce-stabilized Anatase. *Applied Catalysis* 23, 139-155.
- Hensen, E.J.M., de Beer, V.H.J., van Veen, J. A. R. y van Santen, R.A. (2002). A refinement on the notion of type I and II (Co)MoS phases in hydrotreating catalysts. *Catalysis Letters* 84, 59-67.
- Hu, H., Bare, S. R. y Wachs I.E. (1995). Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Characterization by Raman and Mo L_{3} -Edge XANES. *Journal of Physical Chemistry* 99, 10897-10910.
- Hunter, R.J. (1981). "ZETA POTENTIAL IN COLLOID SCIENCE: Principles and applications". Editors R. H. Ottewill, R. L. Rowell "Colloid Science Series" of Academic Press, London.
- Iova, F. y Trutia, A. (2000). On the structure of the $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ systems, studied by diffuse-reflectance spectroscopy. *Optical Materials* 13, 455-458.
- Jacono, M.L., Sachiavello, M., Cimino, A. (1971). Structural, Magnetic, and Optical Properties of Nickel Oxide Supported on η - and γ -Aluminas. *Journal of Physical Chemistry* 75, 1044-1050.
- JCPDS. (1993). Archivos de International Centre for Diffraction Data. "Mineral Power Diffraction File: JCPDS", Pennsylvania USA.
- Jezirowski, H. y Knözinger H. (1979). Raman and Ultraviolet Spectroscopic Characterization of Molybdena on Alumina Catalysts. *Journal of Physical Chemistry* 83, 1166-1173.
- Kasztelan, S., Payen, E., Toulhoat, H., Grimblot, J. y Bonnelle, J.P. (1986). Industrial MoO_3 -Promoter Hydrotreating Catalysts: Genesis and architecture description. *Polyhedron* 5, 167-167.

- Kim, D.S., Segawa, K., Soeya, T. y Wachs, I.E. (1992). Surface structures of supported molybdenum oxide catalysts under ambient conditions. *Journal of Catalysis* 136, 539-553.
- Lever, A.B. (1984). Inorganic Electronic Spectroscopy. 2nd edition. Studies in physical Theoretical Chemistry; Elsevier: Amsterdam, 507-711.
- Li, Y.S., Lu, W. y Collins, W.E. (1991). Raman Spectroscopic Study on ZrO₂-TiO₂ Using MoO₃ as a Molecular Probe. *Journal of Raman Spectroscopy* 22, 345-347.
- Luthra, N.P. y Cheng, W-C. (1987). Molybdenum-95 NMR Study of the Adsorption of Molybdates on Alumina. *Journal of Catalysis* 107, 154-160.
- Ma, X., Sakanishi, K. y Mochida, I. (1994). Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel. *Industrial Engineering Chemical Research* 33, 218-222.
- Miller, J.M. y Lakshmi, L.J. (1988). Spectroscopic Characterization of Sol-Gel-Derived Mixed Oxides. *Journal of Physic chemical B* 102, 6465-6470.
- Parks, A.G. (1965). The isoelectric point of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hidroxoxo complex systems. *Chemical Reviews* 65, 177-198.
- Ramirez, J., Fuentes, S., Diaz, G., Vrinat, M., Breyse, M. y Lacroix, M. (1989). Hydrodesulfurization activity and characterization of sulphided molybdenum and cobalt—molybdenum catalysts: Comparison of Alumina-, Silica-Alumina- and Titania-Supported Catalysts. *Applied Catalysis* 52, 211-224.
- Ramirez, J., Cuevas, R., Gasque, L., Vrinat, M. y Breyse, M. (1991). Promoting effect of fluorine on cobalt—molybdenum/titania hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis* 71, 351-361.
- Ramirez, J., Ruiz-Ramirez, L., Cedeno, L., Harle, V., Vrinat, M. y Breyse, M. (1993). Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General* 93, 163-180.
- Sakashita, Y. (2001). Effects of surface orientation and crystallinity of alumina supports on microstructures of molybdenum oxides and sulfides. *Surface Science* 489, 45-58.
- Schulz, H., Böhringer, W., Ousmanov, F. y Waller, P. (1999). Refractory sulfur compounds in gas oils. *Fuel Processing Technology* 61, 5-41.
- Shimada, H. (2003). Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance. *Catalysis Today* 86, 17-29.
- Stencel, J.M. (1990). Raman spectroscopy for Catalysis. *Van Norstrand Reinhold Catalysis Series, USA*.
- Stranick, M.A., Houalla, M. and Hercules, D.M. (1990). Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance. *Journal of Catalysis* 125, 214-226.
- Topsøe, H., Clasusen, B.S. y Massot, F.E. (1996). "Hydrotreating Catalysis: Science and Technology". *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*.
- Vann Veen, J.A.R. y Hendriks, P.A.J.M. (1986). The adsorption of heptamolybdate ions on oxidic surfaces. *Polyhedron* 5, 75-78.
- Wei, Z., Xin, Q. y Xiong, G. (1992). Investigation of the sulfidation of Mo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts by TPS and LRS. *Catalysis Letters* 15, 255-267.