



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

“RuS₂ SOPORTADO COMO CATALIZADOR DE HIDROTRATAMIENTO”

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN



TUTOR: Dr. Jorge Ramírez Solís

AÑO: 2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

La investigación se desarrolló en:

***Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)
Departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Química, UNAM.***

Las pruebas del catalizador en condiciones industriales se realizaron en colaboración con el Instituto Mexicano del Petróleo a través del Proyecto FIES-98-116-II.

Los catalizadores soportados en zeolitas se estudiaron en colaboración con el Laboratoire de Réactivité de Surface, CNRS - Université Pierre et Marie Curie, París, Francia, en el marco del proyecto ECOS-M01-P05.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Jorge Ramírez Solís he tenido el privilegio de trabajar muchos años en un laboratorio que ha contado con los recursos humanos y materiales necesarios para dedicarme sin limitaciones más allá de las propias a hacer lo que más me gusta, resolver problemas científicos. La discusión continúa que sostenemos, su conocimiento de nuestro tema de trabajo y su exigencia de calidad científica impulsan mi desarrollo profesional.

Agradezco a mis compañeros Rogelio Cuevas García, Luis Cedeño Caero y Aída Gutiérrez Alejandre porque le dan soporte a mi trabajo con su generosa disposición y su conocimiento tanto para resolver problemas prácticos como para discutir problemas científicos. También a Guillermo Costilla, el laboratorista, ya que la meticulosidad y el cuidado con el que realiza su trabajo facilitan el mío.

En la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) se realizaron algunas de las mediciones experimentales. Agradezco el profesionalismo de Iván Puente Lee (SEM-EDS y TEM), de Cecilia Salcedo (DRX) y de Alejandro Solano (EPR).

Fuera de la Facultad también encontré apoyo para la realización de este trabajo. Patricia Santiago y Luis Rendón del IF-UNAM me ayudaron con la experimentación e interpretación en microscopía electrónica (TEM).

Durante 4 años realicé estancias de investigación en el Laboratoire de Réactivité de Surface en la Université Pierre et Marie Curie de París, para el estudio de los catalizadores soportados en zeolitas. Agradezco profundamente a Catherine Louis, responsable del proyecto en Francia, la solidaridad, el apoyo y la calidez que facilitaron mi estancia en París y me permitieron alcanzar las metas planteadas en el proyecto de colaboración. Agradezco también a Pascale Massiani. Las discusiones con las dos, que me obligaron a sistematizar aún más resultados e ideas, resultaron muy formativas. Las mediciones de infrarrojo en el LRS las realicé con el apoyo de Jean Marc Krafft y Fabienne Warmont hizo las observaciones de microscopía electrónica (TEM).

Agradezco a Françoise Maugé haberme recibido generosamente en el laboratorio de Catalyse et Spectrochimie del Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement de Caen para hacer mediciones de FT-IR de CO adsorbido con los catalizadores preparados con diferentes precursores. A Guido Busca le agradezco varias cosas: el haberme recibido en su laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo de la Universidad de Génova, Italia, para hacer mediciones de UV-Visible de los catalizadores preparados con los diferentes precursores; las discusiones y aportación de ideas a través de los años de colaboración entre su laboratorio y el mío; y finalmente, la lectura de las secciones relacionadas con espectro electrónico de este trabajo. A Rafael Moreno le agradezco por su disposición constante a conocer y discutir los avances de mi trabajo y por hacerme estudiar los fundamentos del EPR que me permitieron interpretar los resultados de los catalizadores soportados en titanía.

Agradezco el apoyo recibido para la realización de mis estudios de doctorado de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico a través del Programa de Apoyos para la Superación del Personal Académico de la UNAM. También agradezco el apoyo financiero de las siguientes instituciones:

CONACyT – Becaria 121444

Instituto Mexicano del Petróleo a través del IMP FIES-98-116-II.

Acuerdo de Cooperación México – Francia para la Formación y Capacitación para la Investigación Científica y Tecnológica

ANUIES - ECOS-Nord, CONACyT, Ministerio Francés de Asuntos Extranjeros y de Educación.

DGAPA-UNAM

PAEP-UNAM – Proyecto Tesis Doctoral

Dedico este trabajo a Oswaldo, Karina, Daniel, Samantha, Renata, Regina,
Daniela e Iñaki, para que recuerden que a cualquier edad se puede
empezar un proyecto y aprender algo nuevo.

INDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	3
2. RuS₂ SOPORTADO EN Al₂O₃ – Temperatura de sulfuración	23
3. RuS₂ SOPORTADO EN Al₂O₃ – Estudio de precursores	51
4. RuS₂ SOPORTADO EN Al₂O₃ – Caso industrial	83
5. RuS₂ SOPORTADO ZEOLITA X-BETA (X = H, Na, Cs) – Preparación de catalizadores	95
6. RuS₂ SOPORTADO ZEOLITA X-BETA (X = H, Na, Cs) – Modulación de acidez y comportamiento catalítico	115
7. RuS₂ SOPORTADO EN TiO₂	139
8. CONCLUSIONES GENERALES	163
APÉNDICE 1. Siglas	167
APÉNDICE 2. Estructura	169
APÉNDICE 3. Artículos publicados	173

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1. CONTEXTO.	4
1.1 Situación actual.	4
1.2 Problemática.	4
1.3 Rutas de reacción para la hidrodesulfuración (HDS).	5
1.4 Una vertiente de solución: la hidrogenación.	6
2. CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN A BASE DE RUTENIO.	6
2.1 La actividad catalítica en la hidrodesulfuración de los sulfuros de metales de transición.	6
2.2 Actividad catalítica del sulfuro de rutenio soportado en hidrodesulfuración (HDS).	7
A. Sulfuración de rutenio metálico.	7
B. Sulfuración de compuestos de rutenio.	8
B.1 Sulfuración en presencia de hidrógeno.	9
B.2 Sulfuración en ausencia de hidrógeno.	9
B.2.1 Características del sulfuro de rutenio obtenido en ausencia de hidrógeno.	11
B.2.2 Reducibilidad del sulfuro de rutenio obtenido en ausencia de hidrógeno.	12
B.3 Sulfuración de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.	13
2.3 Tendencias en la actividad catalítica de los sulfuros de metales de transición soportados.	13
2.4 Resumen.	14
3. HIPOTESIS Y OBJETIVOS.	15
4. BIBLIOGRAFÍA	18

1. CONTEXTO.

1.1 Situación actual.

Los productos del petróleo son utilizados en grandes volúmenes y este consumo se verá incrementado aún más en los próximos años. Inevitablemente, la quema indiscriminada de estos productos tiene un impacto apreciable en el medio ambiente. En particular, los combustibles de transporte contribuyen a la contaminación ambiental a través de los gases que salen por el escape de los vehículos: SO_x , NO_x , CO, olefinas, hidrocarburos aromáticos y los productos de su interacción.

Es un hecho que el desarrollo de convertidores catalíticos que pueden ayudar a disminuir las emisiones contaminantes de los automotores es muy lento, por lo que se han impuesto restricciones ambientales a la producción misma de los combustibles. Un aspecto clave en el control ambiental es la reducción del nivel de SO_x ya que contribuye a la lluvia ácida, envenena al catalizador del convertidor catalítico y es parte de la química atmosférica que lleva a la producción de ozono y de smog. En la actualidad en México se produce gasolina con 250-300 ppm de S (Premium) y 1000-500 ppm de S (Magna) y diesel con 500-300 ppm de S (NOM-086-SEMARNAT-2003); la meta impuesta para los años próximos es reducir este porcentaje y alcanzar los estándares internacionales de 80-30 ppm en gasolina (o aún menos) y 15 ppm en diesel (presentación de PEMEX-Refinación en el Foro de Refinación del IMP, Noviembre 2005).

Por otro lado, particularmente en México, los crudos que alimentan las refinerías son cada vez más pesados. En la actualidad las refinerías mexicanas trabajan con una mezcla de crudo Istmo, con un contenido de azufre de 1.43% en peso, y de crudo Maya, que tiene un contenido de azufre de 3.8%. La mezcla tiene una composición de 60% de Istmo y 40% de maya, pero la proporción de crudo Maya irá aumentando paulatinamente, incrementando de este modo el contenido de azufre en las corrientes de alimentación en las refinerías.

Estas dos vertientes del mismo problema, por un lado las restricciones ambientales y por el otro los altos contenidos de azufre en los crudos disponibles, llevan a la necesidad de desulfurar profundamente.

1.2 Problemática.

Para poner en perspectiva la magnitud de la transformación química requerida para alcanzar estos estándares es conveniente citar ejemplos. En un combustible sin hidrotatar las especies de azufre están presentes en menor cantidad con relación al resto de los componentes, aproximadamente un porcentaje menor a 4%. Cuando se le somete al proceso de hidrotatamiento el contenido de S baja gracias a que algunas especies azufradas son fácilmente eliminadas. Sin embargo, las especies azufradas de mayor peso molecular (4,6-DMDBT, 4-MDBT, por ejemplo) resultan refractarias a la hidrosulfuración hecha con un catalizador convencional $CoMo/Al_2O_3$. Los compuestos aromáticos azufrados que permanecen

al desulfurar convencionalmente son 10 a 50 veces menos reactivos que los que sí se eliminan. Para alcanzar un contenido de azufre menor, como exigen las normas actuales e impondrán las futuras, es necesaria la desulfuración de estas moléculas, preferentemente sin alterar las propiedades de las otras moléculas presentes que constituyen más del 96% del total [1].

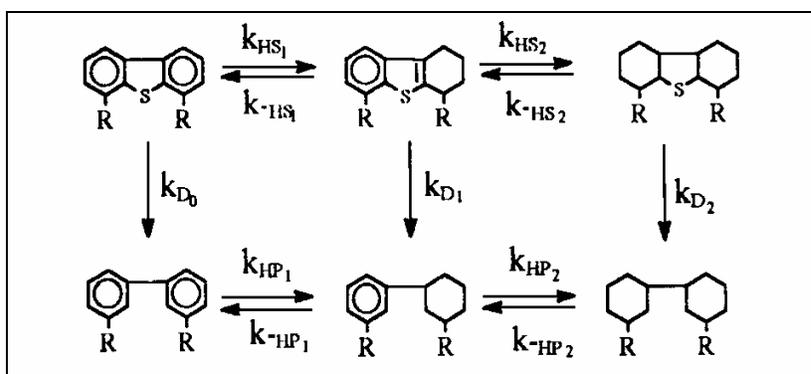
El estudio de los componentes químicos de fracciones de petróleo más pesadas indica que la gran mayoría del azufre presente forma parte de compuestos con más de un anillo aromático [2]. El orden de reactividad hacia la desulfuración es: BT > DBT > 4-MDBT >> 4,6-DMDBT. Para alcanzar los estándares partiendo de cortes cada vez más pesados será necesaria la eliminación total de los tres primeros y de cuando menos la mitad de los últimos [1].

En las condiciones actuales a las que se lleva a cabo el hidrotreamiento no es posible alcanzar las especificaciones de azufre impuestas por las normas ambientales. Cambiar las condiciones de operación no resulta viable por razones técnicas y de calidad del producto, lo que conduce a la necesidad de un catalizador de hidrodesulfuración más efectivo.

1.3 Rutas de reacción para la hidrodesulfuración (HDS).

El modelamiento molecular ha demostrado que los sustituyentes alifáticos de moléculas como 4,6-dimetil-dibenzotiofeno imponen un severo impedimento estérico a la extracción directa del azufre, ya que en la adsorción de este átomo a la superficie catalítica el sistema de anillos queda prácticamente perpendicular a la superficie [3,4]. La hidrogenación de un anillo permite que la rígida estructura molecular plana se pliegue, permitiendo mayor interacción entre el átomo de azufre y la superficie catalítica.

La HDS de compuestos de azufre con varios anillos aromáticos se puede llevar a cabo siguiendo varios caminos de reacción, esquematizados de la siguiente manera:



Esquema I. Caminos de reacción en la HDS de dibenzotiofenos. Tomado de [1].

En el esquema se observa que un mismo producto puede ser obtenido tanto por la vía de hidrogenación de uno de los anillos aromáticos seguida de desulfuración como por la vía de eliminación de azufre seguida de la hidrogenación del fenilo. En función del tipo de catalizador y de la naturaleza del sustituyente (R) la reacción se lleva a cabo por una u otra ruta [5]. Por ejemplo, en el hidrotreamiento de DBT con un catalizador CoMo/C, la k_{D1} es 33 veces mayor que la k_{D0} , aunque la ruta de reacción preferencial es la hidrodesulfuración directa. Cuando hay

sustituyentes en los carbonos aromáticos, la ruta preferencial de hidrodesulfuración es la hidrogenación del anillo previa a la remoción de azufre. Por ejemplo, la hidrodesulfuración del compuesto hidrogenado es 44 veces mayor a la del 4,6-DMDBT ($k_{D1}=4400$ y $k_{D0}=100$) utilizando un catalizador NiMo/Al₂O₃. El principal producto de reacción es el dimetil-fenilciclohexano [1].

1.4 Una vertiente de solución: la hidrogenación.

A pesar de que favorecen la ruta de hidrogenación, los catalizadores convencionales hidrogenantes (NiMo/Al₂O₃ por ejemplo) no son una buena alternativa debido a que las moléculas aromáticas libres de azufre presentes en los cortes de petróleo en mucha mayor cantidad que las azufradas compiten por los sitios de hidrogenación, dando lugar a un excesivo consumo de hidrógeno debido a la hidrogenación no selectiva [1]. Es deseable la identificación de catalizadores novedosos que tengan alta actividad hidrogenante y alta selectividad hacia la hidrogenación de compuestos aromáticos azufrados en presencia de un gran exceso de aromáticos.

Una alternativa que resulta interesante es el uso de RuS₂ soportado como catalizador en este tipo de sistemas ya que es un buen hidrogenante, del orden de seis veces más activo que el MoS₂ en catalizadores no soportados [6]. Otra característica interesante del RuS₂ es que es más selectivo hacia la hidrogenación de compuestos aromáticos azufrados en presencia de hidrocarburos aromáticos [7]. Además, un estudio reciente mostró que es posible disminuir drásticamente el contenido de S en presencia de compuestos nitrogenados (que presumiblemente pudieran bloquear los sitios disponibles para la HDS) a una presión de hidrógeno 4 veces más baja que la convencional utilizando RuS₂ no soportado [8].

2. CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN A BASE DE RUTENIO.

2.1. La actividad catalítica en la hidrodesulfuración de los sulfuros de metales de transición.

A partir de 1981, año en que se publica el clásico estudio de Pecoraro y Chianelli [9], aparecen en la literatura especializada diversos trabajos en donde se compara la actividad catalítica de sulfuros de metales de transición en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Las comparaciones se han hecho utilizando catalizadores no soportados [9-12] o soportados en C [13-16] y Al₂O₃ [17,18]. Estos trabajos establecieron que **los catalizadores más activos en la HDS son los sulfuros de los metales nobles (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)**, incluso cuando la HDS se realiza simultáneamente con reacciones de hidrogenación ó hidrodechloración [19-21]. La diferencia en actividad catalítica entre este grupo y el de los sulfuros de Mo, W, Ni y Co, utilizados en los catalizadores convencionales de hidrotratamiento (HDT), es de por lo menos un orden de magnitud. La comparación de **los sulfuros de metales de transición no**

soportados mostró que el catalizador de HDS más activo de todos es el sulfuro de rutenio. Cuando se compara utilizando catalizadores soportados, su posición en la clasificación desciende y otros sulfuros de los metales del grupo VIII muestran mejor actividad catalítica. Esta diferencia entre catalizadores no soportados y soportados pudiera encontrar su explicación en el procedimiento de sulfuración del precursor del sulfuro de rutenio utilizado en el caso de los catalizadores soportados. Se retomará esta discusión en la sección 2.3.

2.2. Actividad catalítica del sulfuro de rutenio soportado en hidrodesulfuración (HDS).

A. Sulfuración de rutenio metálico.

Un estudio muy completo del proceso de sulfuración de rutenio metálico soportado en alúmina y no soportado puso en evidencia varias cosas importantes al respecto del sulfuro de rutenio como catalizador de HDS [22-26]. Para realizarlo, los autores dividieron las condiciones de sulfuración en dos: a) sulfuración suave ($\text{H}_2\text{S}(1-10\%)/\text{H}_2$ y $T < 673 \text{ K}$ ó H_2S y $T < 523 \text{ K}$) y b) sulfuración extensa ($\text{H}_2\text{S}(1-10\%)$ y $T > 673 \text{ K}$ ó $\text{H}_2\text{S}(10-100\%)$ y $T > 523 \text{ K}$). Encontraron que **en función del tratamiento de sulfuración utilizado se obtenían cambios muy significativos tanto en la actividad catalítica como en la selectividad inicial de hidrodesulfuración de tiofeno**. La selectividad inicial se definió como la relación a conversión baja (cercana a 0) entre actividad específica hacia productos de hidrogenólisis directa (moles de butano y butenos (C_4 's) $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) y actividad hacia hidrogenación de tiofeno para producir tetrahidrotiofeno (moles THT $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

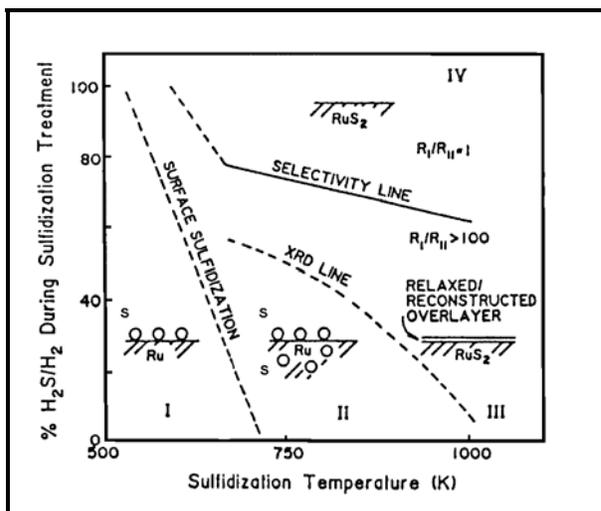


Figura 1. Regiones de selectividad y características del RuS_2 en función de las condiciones de sulfuración. Tomada de la referencia [23].

Clasificaron en cuatro regiones el comportamiento de la selectividad y el cambio en las características del rutenio sulfurado en función del procedimiento de preparación (Figura 1). En la región I, el rutenio metálico está recubierto parcialmente por átomos de azufre y cataliza la hidrogenólisis directa del tiofeno, prácticamente sin formación de THT. En la II, se incorporan átomos de S al interior del material sin llegar a formar RuS_2 -cristalino y muestra una selectividad similar a la de la región I. En la región III se tiene **RuS_2 -cristalino al interior de las partículas y una superficie deficiente de azufre**, que causa una relajación-reconstrucción superficial. Esta superficie es similar en actividad catalítica, selectividad y posible-

mente estructura a las que se encuentran en las regiones I y II. Finalmente, en la región IV se encuentra **RuS₂-cristalino hasta la superficie misma del material** y la selectividad tiene un valor cercano a 1, es decir, se producen cantidades similares de C₄'s y tetrahidrotiofeno. Esta selectividad es similar a la que presenta el RuS₂ no soportado.

Los autores explican las diferencias en estructura y selectividad entre las regiones III y IV con base en la diferente energía libre ($\Delta G^0 = RT \ln(P_{H_2S}/P_{H_2})$) requerida para formar RuS₂-pirita en la superficie (+7 kJ/mol) y RuS₂-pirita al interior de las partículas (-59 kJ/mol). Este resultado pone en evidencia que **la superficie es inherentemente menos estable que el seno** y por tanto es posible que la superficie expuesta para la reacción, en la que se tiene una atmósfera rica en hidrógeno, sea muy diferente del material que se encuentra por debajo, incluso cuando se trate de RuS₂-cristalino (Región III). Pero la energía libre de formación del RuS₂ es baja (la de MoS₂ por ejemplo es de -180 kJ/mol), por lo que para formar este compuesto incluso al interior de las partículas son necesarias altas concentraciones de H₂S en la fase gaseosa [27].

La superficie con estructura RuS₂-pirita formada a temperaturas y relaciones H₂S/H₂ que dan como resultado un valor de ΔG^0 igual a +7 kJ/mol es estable y permanece sin alteración a temperaturas y relaciones H₂S/H₂ más bajas. Este resultado concuerda con cálculos termodinámicos que muestran que sólo son necesarias unas cuantas partes por millón de H₂S en H₂ para mantener al sulfuro de rutenio en su estado sulfurado [28]. Es posible que la alta selectividad hacia la hidrogenación de tiofeno de la superficie RuS₂-pirita se deba al incremento de hidrógeno superficial que esta superficie es capaz de retener en las condiciones de reacción.

B. Sulfuración de compuestos de rutenio.

Los resultados presentados en la sección anterior muestran que no es fácil sulfurar rutenio metálico, ya que la sulfuración completa se alcanza solamente a muy alta temperatura y con alta concentración de H₂S en la corriente H₂S/H₂. La sulfuración directa de compuestos de rutenio soportados es una buena alternativa para la obtención de sulfuro de rutenio en un catalizador de HDS.

Se podría decir que existe un procedimiento estándar de sulfuración para los catalizadores de HDS, que aparentemente se estableció a partir de las condiciones de sulfuración de catalizadores de Ni, Co, Mo y W, y consiste en seguir un tratamiento con temperatura (generalmente 673 K) en corriente de H₂S(10-15%)/H₂. Sin embargo, al sulfurar RuCl₃ soportado en Al₂O₃ a 673 K con H₂S(15%)/N₂ o con H₂S puro se obtiene un catalizador siete veces más activo en la HDS de tiofeno que al sulfurar con H₂S(15%)/H₂ en las mismas condiciones. Además, si se obtiene primero rutenio metálico mediante una reducción en hidrógeno y después se sulfura con H₂S(15%)/N₂, la actividad mostrada por el catalizador sulfurado es la mitad de la que exhibe el catalizador que no ha sido previamente reducido [29,30]. La misma tendencia se observa incluso cuando el Ru se utiliza como promotor de catalizadores de Ni y Mo, ya que al sulfurar al catalizador mixto con H₂S(15%)/H₂ a 673 K se

tiene una baja en la actividad catalítica de HDS de DBT [31]. **Estos resultados muestran claramente el efecto negativo del hidrógeno en la etapa de sulfuración del catalizador de HDS preparado a base de rutenio.** También, que no es recomendable e incluso lógico aplicar el mismo procedimiento de sulfuración para todos los metales de transición, sin tomar en cuenta las características particulares de cada uno de ellos.

B.1. Sulfuración en presencia de hidrógeno.

Al sulfurar un catalizador de rutenio soportado en una corriente gaseosa con un alto contenido de hidrógeno (como por ejemplo $\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{H}_2$) a 673 K se obtiene una fase activa con una relación S/Ru inferior a dos (RuS_{2-x}). Estudios de EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) permitieron establecer que la fase activa de catalizadores soportados en zeolita KYd preparados en estas condiciones esta conformada por sulfuro de rutenio y pequeños dominios de rutenio metálico [32]. Es notable el hecho de que cuando esta **fase desulfurada** se encuentra al interior de una zeolita ácida (zeolitas Y) es **mucho más activa en la hidrogenación de aromáticos** (tetralina, tolueno) en presencia de una alta concentración de H_2S [33,34]. El incremento en la actividad se explicó invocando la deficiencia electrónica de las partículas sulfuradas de rutenio ocasionada por el sitio ácido de la zeolita.

B.2. Sulfuración en ausencia de hidrógeno.

A pesar de que los primeros reportes en la literatura pusieron en evidencia que evitar el hidrógeno durante la sulfuración daba lugar a un catalizador de rutenio sulfurado siete veces más activo en la HDS de tiofeno, la literatura en donde se reporta que la sulfuración se lleva a cabo en una corriente $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ rica en H_2S ó con el agente sulfurante diluido en un gas inerte (nitrógeno o helio) es comparativamente muy escasa. Por el contrario, hasta la fecha han aparecido en la literatura especializada una gran cantidad de publicaciones en donde la sulfuración de catalizadores de rutenio se hace en presencia de hidrógeno y por tanto muestran un desempeño más pobre en la HDS [35-41]. Pudiera ser que la razón que lleva a estos estudios es que en las condiciones de trabajo del hidrotratamiento los catalizadores están sometidos a alta temperatura en presencia de grandes cantidades de hidrógeno, y que se considere que no hay razón para evitar el hidrógeno en la preparación si en las condiciones industriales de reacción no se puede evitar. Sin embargo, al menos en el nivel de investigación, habría que distinguir que una cosa es la preparación de la fase activa y otra son las condiciones de trabajo de los catalizadores y que de la preparación del catalizador dependerá su comportamiento en la reacción.

La sulfuración en ausencia de hidrógeno permite una mejor sulfuración del rutenio. Resultados de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) [XPS – X-ray photoelectron spectroscopy], microscopía electrónica de barrido por transmisión (STEM) [STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy] y análisis químico revelaron que la relación S/Ru es superior a dos al sulfurar con $\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{N}_2$ o con H_2S a diversas temperaturas de

sulfuración (RuS_{2+x}) [42-44]. Ya que el único sulfuro de rutenio estable es el disulfuro de rutenio (RuS_2) [45-47], los autores asignaron el azufre en exceso a la presencia de S^0 proveniente de la disociación de H_2S , que sería retenido en el sólido interactuando con el soporte o con la fase activa. Sin embargo, ya que el S no estequiométrico resiste una evacuación a 673 K se cuestiona su naturaleza de azufre elemental, y se asigna a la especie reactiva S_x , es decir, al S que queda retenido a la fase sulfurada completando la esfera de coordinación [48,49]. Berhault y colaboradores desarrollan un modelo en donde muestran que los cristales de sulfuro de rutenio pueden retener S extra para completar la esfera de coordinación de todos los átomos de Ru hasta alcanzar una estequiometría $\text{RuS}_{2.7}$, pero ellos mismos apuntan que la neutralidad electrostática del cristal excluye la presencia en su superficie de una concentración muy alta de especies cargadas negativamente.

En estas condiciones de sulfuración en ausencia de hidrógeno se encontró una fuerte dependencia de la actividad catalítica en la HDS de tiofeno en función de la temperatura: **a medida que se incrementa la temperatura de sulfuración de 573 a 873 K se observa una mejora en la actividad catalítica** [42]. La misma tendencia se reporta incluso en un catalizador mixto Ru-Mo soportado en alúmina [50], en donde se establece que el comportamiento del catalizador está gobernado por la química del rutenio.

El incremento de la temperatura de sulfuración de 673 a 873 K conlleva un incremento en el tamaño promedio de partícula de sulfuro de rutenio (de 3 a 4 nm) y también genera la aparición de partículas mucho más grandes en el catalizador (de hasta 9 nm) [42]. Para explicar el **incremento en la actividad catalítica a pesar de la pérdida de dispersión**, los autores proponen que al aumentar el tamaño del cristal de RuS_2 los planos cristalográficos expuestos cambian (las partículas pequeñas expondrían preferencialmente los planos (111) mientras que las más grandes los (210)), y que esto se vería reflejado en diferencias de actividad catalítica. Concluyen que las partículas grandes de RuS_2 con planos (210) expuestos son más activas en HDS de tiofeno. Por el contrario, las partículas pequeñas con planos (111) expuestos son más activas en hidrogenación (pruebas hechas con bifenilo).

Independientemente de la asignación de estos planos para la HDS y la HID, que podría cuestionarse ya que por otro lado se reporta que las dos superficies cristalinas expuestas con más frecuencia en los cristales de RuS_2 son la (100) y la (111) [51,52], en realidad esta hipótesis es difícil de probar. El resultado de cálculos de estructura electrónica indica que las superficies (111) y (100) son significativamente diferentes y que la primera es más reactiva y por tanto responsable de la gran actividad catalítica de este material [53], pero a pesar de los esfuerzos realizados no se ha reportado ningún estudio experimental definitivo que identifique claramente si hay una cara que presente una reactividad química determinante y cual de ellas es [54].

Sin embargo, lo que esta explicación sugiere es un cambio intrínseco en los cristales de RuS_2 en función de la temperatura de sulfuración, como es el que los cristales pequeños exhiban unos planos y los grandes otros, e implica **la suposición** de que se ha formado RuS_2 con estructura pirita incluso a bajas temperaturas de sulfuración. **Es probable, sin embargo, que el cambio intrínseco esté relacionado con la formación misma de sulfuro de rutenio**

cristalino al interior y en la superficie de las partículas soportadas (RuS_2 -pirita), como en el caso de la sulfuración de rutenio metálico, en donde son necesarias altas temperaturas (en ausencia de hidrógeno) para obtener un material con estas características.

B.2.1. Características del sulfuro de rutenio obtenido en ausencia de hidrógeno.

La característica más notable del sulfuro de rutenio soportado producido en ausencia de hidrógeno a una temperatura de sulfuración entre 673-773 K es que se reduce a temperatura relativamente baja. Para tener una idea clara de lo que esto significa, basta comparar el grado de reducción en hidrógeno de MoS_2 y RuS_2 **no soportados (másicos)**. El MoS_2 mantiene un nivel de reducción inferior al 10% cuando se le calienta en corriente de hidrógeno hasta 1000 K, mientras el RuS_2 está completamente reducido a rutenio metálico a 830 K al aplicarle un tratamiento similar [55]. Ya que el RuS_2 es bastante más activo en la HDS que el MoS_2 , los autores sugieren que existe una relación entre esta capacidad de reducción (que en principio genera más vacantes de S, más sitios activos para las reacciones de HDT) con la actividad catalítica.

Respecto a **RuS_2 soportado** en Al_2O_3 , SiO_2 y zeolitas KY y HY, se puede ver en los perfiles de reducción en hidrógeno a temperatura programada (TPR-S) [TPR-S – Temperature Programmed Reduction of Sulfides] reportados en la literatura **que a una temperatura típica de reacción de HDS (493-593 K) este material sufre una reducción considerable**. En el caso de los catalizadores soportados en Al_2O_3 y SiO_2 , la reducción involucra al seno del sulfuro de rutenio. En el de las zeolitas KY y HY, a esa temperatura prácticamente del todo el sulfuro de rutenio se reduce [43,49,56,57]. Cuando el RuS_2 soportado en sílice se pone en contacto con hidrógeno puro durante 2 h a temperaturas que van de 423 a 673 K (temperaturas similares a las utilizadas en un reactor de HDS) se alcanzan diferentes grados de reducción, que van del 13 al 100% [48]. Si bien los experimentos de TPR-S se llevan a cabo en una corriente de hidrógeno diluido en Ar y la reducción a temperatura constante en hidrógeno puro, y no se cuenta con ninguna fuente de S (como H_2S) que ayude a la conservación de la fase sulfurada, **cabe preguntarse si el sulfuro de rutenio se reducirá de una manera similar en la atmósfera fuertemente reductora que prevalece durante una reacción de HDS** (en el caso de tiofeno, compuesta fundamentalmente de H_2 y en mucha menor cantidad de tiofeno, THT y H_2S).

Reportes en la literatura señalan una fuerte desulfuración de sulfuro de rutenio soportado en MgF_2 preparado en $\text{H}_2\text{S}(50\%)/\text{H}_2$ y $\text{H}_2\text{S}(50\%)/\text{N}_2$ a 673 K durante la HDS de tiofeno [58] y en catalizadores de rutenio sulfurado a 673 K en $\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{N}_2$ soportado en zeolita KY después de la hidrogenación [59]. Más aún, estudios de EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) en catalizadores de rutenio soportado en zeolita KYd sulfurado a 673 K demostraron que después de la reacción de hidrogenación (HID) de tetralina a 523 K existen pequeños dominios de rutenio metálico, independientemente de la presencia o ausencia de hidrógeno en la mezcla sulfurante, a pesar de que la reacción se lleva a cabo agregando ~2% de H_2S [32].

Este fenómeno de desulfuración durante la reacción se reporta incluso en catalizadores no soportados (másicos). La estructura pirita que se obtiene a 673 K en H_2S (RuS_{2+x}) es estable en H_2S/H_2 y en condiciones de reacción, pero la cantidad de S disminuye para formar un compuesto con fórmula $RuS_{1.7}$ [9].

¿Qué tanto de la reducción de RuS_2 representa la creación de vacantes de S útiles para llevar a cabo la HDS en un sentido típico, es decir, vacantes de S asociadas a un sulfuro que conserva sus propiedades (relación estequiométrica, estructura)? ¿Qué tanto de esta reducción en realidad representa la destrucción parcial de la fase sulfurada y puede considerarse como pérdida de fase activa? ¿Es posible y deseable evitar esta reducción? Para diseñar mejores catalizadores de RuS_2 soportado es necesario entender bien la estabilidad de la fase sulfurada en condiciones de reacción y por ello en **este trabajo se estudiará que consecuencias tiene la reducción del RuS_2 para la HDS.**

B.2.2 Reducibilidad del sulfuro de rutenio obtenido en ausencia de hidrógeno.

La caracterización de **RuS_2 no soportado** en diferentes grados de reducción (conseguidos por un proceso isotérmico en corriente de hidrógeno), demostró que:

A) **Se puede eliminar hasta el 50% del contenido de S sin cambios notables en las propiedades morfológicas o estructurales del sulfuro de rutenio.** Al reducir este material a temperaturas bajas (273 - 573 K) se conservan tanto el área superficial ($70 \text{ m}^2/\text{g}$), como el tamaño de partícula ($\sim 4.4 \text{ nm}$). Asimismo, los patrones de difracción presentan solamente picos correspondientes a RuS_2 -pirita. Subir un poco más la temperatura de reducción cambia notablemente la situación, ya que los patrones de difracción indican la presencia de Ru^0 (11 nm) y de RuS_2 ($\sim 8 \text{ nm}$), lo que se interpreta como el colapso de la estructura de sulfuro de rutenio [60,61].

Este resultado es importante, ya que muestra que el análisis de difracción de rayos X (XRD) [XRD – X-Ray Diffraction] puede indicar que el rutenio sulfurado tiene características de RuS_2 -pirita aún cuando el material está altamente desulfurado y no mantiene la relación S/Ru estequiométrica igual a 2. Los autores calculan que la reducción a baja temperatura corresponde a la reducción del S superficial, en una situación equivalente a la planteada por Tatarchuk y colaboradores en el caso de la sulfuración de Ru metálico (Sección 2.2, A), en donde la difracción de rayos X muestran la presencia de RuS_2 -pirita a pesar de que la superficie no tiene esta estructura y está desulfurada. Así, **un patrón de difracción de rayos X correspondiente a RuS_2 -pirita no quiere decir que se tenga esta estructura en la superficie y al interior de las partículas del material analizado y no descarta la presencia de pequeñas partículas de rutenio metálico.**

B) Por medio de la reducción, el RuS_2 no soportado adquiere fácilmente un comportamiento tipo metal. A bajos grados de reducción la superficie de sulfuro de rutenio disocia hidrógeno heterolíticamente, dando lugar a la formación de grupos Ru-H y S-H. A medida que aumenta el grado de reducción, se incrementa la presencia de grupos Ru-H (esta vez por disociación homolítica en centros altamente reducidos). Los resultados de las

reacciones modelo hidrogenación de 1-buteno e intercambio H_2 - D_2 realizadas a 273 K mostraron que **las propiedades catalíticas están influenciadas por la relación S/Ru** y la correlación entre la actividad catalítica y la caracterización sugiere que **la especie activa en hidrogenación es el hidrógeno tipo hidruro, que se presenta en átomos de rutenio con una baja coordinación de S** [62-67].

C) Mientras la partícula no colapsa, a medida que aumenta el grado de reducción y la relación S/Ru disminuye se tiene una mejora en la actividad catalítica de hidrogenación en las reacciones modelo.

B.3. Sulfuración de $Ru_3(CO)_{12}$

Existe un gran número de publicaciones del grupo de investigación encabezado por Atsuchi Ishihara [18 y referencias ahí incluidas], en donde el catalizador de HDS soportado en γ - Al_2O_3 se prepara utilizando $Ru_3(CO)_{12}$ como precursor, la sulfuración se realiza con $H_2S(3\%)/H_2$, generalmente a 573 K, y la reacción prueba que utilizan es la HDS de DBT a alta presión.

En el $Ru_3(CO)_{12}$ el estado de oxidación del Ru es 0 y se ha mostrado en los párrafos anteriores que su sulfuración es difícil de conseguir; si este material se sulfura además con $H_2S(3\%)/H_2$ se debe conseguir un sulfuro de rutenio muy mal sulfurado, que de acuerdo a los resultados presentados en las secciones anteriores presenta una baja actividad catalítica en la HDS. Los resultados de XPS de Ishihara y colaboradores muestran efectivamente que la fase sulfurada que se obtiene en las condiciones descritas muestra que tiene una relación S/Ru igual a 0.8 antes de la reacción y 0.45 después de la reacción.

La adición de hidróxidos alcalinos en las proporciones adecuadas durante la preparación del catalizador a base de $Ru_3(CO)_{12}$ incrementa la actividad en HDS de DBT [68]. Según los autores, la formación de carbonilos de rutenio aniónicos soportados en alúmina evita la sinterización de las especies de rutenio y mantiene una alta dispersión. Este decremento de tamaño de partícula podría explicar el incremento en actividad de estos catalizadores. La actividad reportada para el catalizador preparado con CsOH (el más activo de todos) es ligeramente inferior a la de un catalizador CoMo/ Al_2O_3 .

Los autores concluyen que el metal alcalino (Cs) promueve el rompimiento del enlace C-S de DBT e incrementa la actividad al estabilizar los enlaces Ru-S del rutenio sulfurado [18]. Este resultado es importante porque señala que la actividad en HDS se relaciona con el binomio Ru-S, más que con el Ru metálico.

Sólo resta recordar que la fase que se obtiene en estas condiciones no es RuS_2 , sino una fase desulfurada de Ru.

2.3. Tendencias en la actividad catalítica de los sulfuros de metales de transición soportados.

Como se describió en la sección 2.1, existe una aparente contradicción en las tendencias de actividad catalítica en la HDS que presentan los sulfuros de metales de transición

no soportados y soportados. Para explicar esta discrepancia, baste decir que en las comparaciones hechas con catalizadores soportados se emplearon condiciones iguales de sulfuración para todos los catalizadores y se utilizó hidrógeno en la mezcla sulfurante. Es sabido que en estas condiciones, se obtiene una pobre sulfuración del rutenio, lo que actúa en detrimento de la actividad catalítica de HDS.

Si la sulfuración se hace sin utilizar hidrógeno en la sulfuración, las partículas de sulfuro de rutenio soportado en Al_2O_3 , SiO_2 y KY tienen un comportamiento cinético y propiedades similares a los descritos para el RuS_2 no soportado [68,43].

Un estudio comparativo de sulfuros de metales de transición soportados en Al_2O_3 y **sulfurados en presencia de hidrógeno** pone de manifiesto el papel del **sulfuro de rutenio** en la hidrosulfuración [69]. Cuando se compara la actividad catalítica de los catalizadores en HDS expresada como moles convertidas $\cdot \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ el catalizador a base de rutenio no es el más activo. Los autores midieron el nivel de sulfuración de los catalizadores después de la reacción (en el caso de rutenio $\text{S}/\text{Ru} = 0.68$) para poder expresar la velocidad de reacción en moles convertidas $\cdot \text{moles de metal sulfurado}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ y con esta base de comparación el catalizador a base de rutenio es el más activo en la HDS de DBT y de BT. Este resultado es muy importante porque sugiere que en catalizadores soportados **la capacidad para hidrosulfurar está relacionada con rutenio asociado a S y no con la fase desulfurada compuesta de sulfuro de rutenio y dominios de rutenio metálico que se obtiene al sulfurar en presencia de hidrógeno**. En este trabajo se estudiará la relación entre el nivel de sulfuración durante la reacción y la actividad en HDS.

2.4. Resumen.

Características de los catalizadores soportados.

La superficie de RuS_2 es inherentemente menos estable que el interior del material.

En función de la sulfuración se puede tener RuS_2 -cristalino en seno y superficie ó RuS_2 -cristalino en el seno y una superficie sin estructura pirita y deficiente de S.

La superficie RuS_2 -pirita es estable en atmósferas $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ con un alto contenido de hidrógeno y muestra una alta selectividad inicial hacia la hidrogenación de moléculas azufradas (producción de THT en la HDS de tiofeno).

La sulfuración de compuestos de rutenio en presencia de hidrógeno genera una fase activa RuS_{2-x} , que soportada en zeolitas ácidas presenta una notable capacidad de hidrogenar moléculas aromáticas en presencia de H_2S .

La fase activa RuS_{2-x} es mucho menos activa en HDS que la RuS_{2+x} que se obtiene al sulfurar sin hidrógeno.

Al aumentar la temperatura de sulfuración en ausencia de hidrógeno se incrementa la actividad de HDS.

El sulfuro de rutenio soportado se reduce en hidrógeno a temperaturas cercanas a las típicas de reacción de HDS. Durante reacciones de HDT se observa desulfuración de la fase activa.

A medida que se disminuye la relación S/Ru en la fase RuS_{2+x} mediante la reducción en hidrógeno se obtiene una mejora en la hidrogenación de reacciones modelo a 273 K.

Los resultados publicados en la literatura discutidos hasta aquí muestran que la fase pobre en azufre RuS_{2-x} y la desulfuración progresiva de la fase RuS_{2+x} favorecen respectivamente la HID de moléculas aromáticas como tetralina y tolueno y la hidrogenación en reacciones modelo realizadas a 273 K. Se ha sugerido que esta capacidad de hidrogenar pudiera verse reflejada en la capacidad de hidrodeshulfurar moléculas como tiofeno, BT, DBT ó 4,6-DMDBT, que tienen un componente aromático, ya que la hidrogenación de estas moléculas como primer paso favorece notablemente su hidrodeshulfuración [1]. Sin embargo, la literatura muestra de manera paralela que la preparación de sulfuro de rutenio en ausencia de hidrógeno (fase RuS_{2+x}) mejora notablemente la actividad en HDS. Esto sugiere que no es lo mismo hidrogenar moléculas aromáticas que moléculas azufradas con un componente aromático y en concordancia con esta idea se ha reportado que el sulfuro de rutenio muestra una alta selectividad hacia la hidrogenación de moléculas orgánicas azufradas en presencia de aromáticos [7].

3. HIPOTESIS Y OBJETIVOS.

La literatura proporciona información muy detallada y completa acerca del procedimiento para conseguir la sulfuración de partículas de Ru^0 y formar RuS_2 con estructura pirita en la superficie y al interior de las partículas en catalizadores soportados e indica que se requiere de alta temperatura y altas concentraciones de H_2S en una mezcla H_2S/H_2 para conseguirlo. Sin embargo, en un procedimiento típico de preparación de catalizadores de HDS no se reduce al estado metálico para después sulfurar, sino que se sulfura un compuesto de rutenio para producir directamente el RuS_2 . Según la literatura este procedimiento da mejores resultados de actividad en HDS que la sulfuración de rutenio metálico.

A pesar de que existe un sulfuro de rutenio estable (RuS_2), su estudio como catalizador de HDS no es sencillo por diversas razones: se reduce fácilmente en hidrógeno a temperaturas cercanas a las de la reacción de HDS, retiene S por encima de la relación estequiométrica

dificultando enormemente su caracterización, cristaliza con estructura pirita por lo que su superficie es inestable en ambientes de hidrógeno (visto de otra manera, la superficie tipo pirita es más difícil de obtener), no es fácil determinar si la estructura pirita se ha formado en la superficie y al interior porque la difracción de rayos X (XRD) es una técnica de bulto, sus propiedades catalíticas cambian en función de la temperatura de sulfuración del catalizador, aún con un nivel de desulfuración de 50% retiene el esqueleto de sulfuro de rutenio y su difractograma sólo muestra picos de pirita, entre otras. Todas estas complicaciones han generado que la caracterización de los catalizadores soportados de sulfuro de rutenio reportada en la literatura no sea tan precisa respecto a que tipo de fase y que estructura se está caracterizando; en consecuencia, no queda clara la naturaleza de la fase activa en la reacción de hidrodesulfuración.

La naturaleza del rutenio sulfurado depende de las condiciones de sulfuración de los compuestos de rutenio (RuS_{2-x} , RuS_{2+x}). Se han estudiado profusamente tanto el proceso de sulfuración como las características de la fase sulfurada (los resultados principales se resumen en la sección 2.4), no obstante, algunos aspectos importantes que se explican a continuación no han sido considerados y serán tema de la presente investigación.

Para realizarla, se estudiará al RuS_2 soportado en tres diferentes soportes partiendo de la siguiente:

HIPÓTESIS: Las características físicas y químicas del soporte determinarán en gran medida el comportamiento catalítico de las partículas de RuS_2 soportadas. Particularmente las características ácidas, electrónicas y texturales de los soportes catalíticos elegidos (titania, alúmina y zeolita) incidirán tanto en el tamaño de las partículas de RuS_2 como en el grado de sulfuración de sus precursores.

OBJETIVOS.

Los objetivos de este trabajo se presentan a continuación:

RuS₂/Al₂O₃.

El primer objetivo es profundizar en la caracterización del RuS_2 soportado y resolver algunas cuestiones relevantes acerca de este material como catalizador de HDS, como son:

- A pesar de que la estructura pirita del RuS_2 es difícil de conseguir y su superficie (en donde tiene lugar el proceso catalítico) es inestable, no hay un estudio sistemático que establezca si en la sulfuración se ha producido o no sulfuro de rutenio pirita y, en consecuencia, tampoco se ha determinado si esto es relevante para el comportamiento catalítico en HDS.
- La característica principal del RuS_2 es que sufre reducción en hidrógeno a temperaturas cercanas a las típicas de reacción de HDS, por lo que no es

improbable que en las condiciones reales de reacción (atmósfera rica en hidrógeno) se observe una reducción similar. Hace falta un estudio que determine si el catalizador es estable en reacción, y si no lo es, cual es el grado de reducción que se alcanza en esas condiciones. También, si es posible preparar un catalizador que no cambie en el curso de la reacción. Al hacerlo, se podrá determinar si la reducción del RuS_2 es favorable o no a la HDS y cual es la naturaleza de la fase activa. Si el catalizador sufre reducción durante la reacción, entonces se deberá encontrar una explicación a las tendencias en actividad catalítica observadas en función de la temperatura de sulfuración, ya que la proporcionada por la literatura no considera esta posibilidad.

Para conseguirlo se realizaron experimentos con el catalizador soportado en alúmina y se estudiaron las variables de preparación temperatura de sulfuración y elección del precursor.

El siguiente objetivo es estudiar un catalizador de rutenio trabajando en el hidrotratamiento de cargas pesadas de petróleo en condiciones industriales, que se consiguió a través de un convenio de colaboración con el Instituto Mexicano del Petróleo. El estudio se realizó utilizando las herramientas desarrolladas en este trabajo para la caracterización de la fase sulfurada.

RuS₂/Zeolita BETA.

El inconveniente de los catalizadores soportados en alúmina es que se obtiene una mejor actividad hidrodesulfuradora cuando la sulfuración se hace a alta temperatura y por tanto la partícula de RuS_2 es más grande. Con la intención de soportar al sulfuro de rutenio en un material que favorezca su dispersión se prepararon catalizadores de rutenio depositado en zeolita beta.

La utilización de una zeolita como soporte del rutenio multiplica las variables que actúan en el sistema. Primero que nada, la zeolita tiene carácter ácido, por lo que el catalizador será de naturaleza bifuncional y habrá dos tipos de sitio (y de catálisis), el metálico y el ácido. El sitio ácido puede actuar a favor de la hidrodesulfuración debido al potencial que tiene de abrir un camino de reacción alternativo: la isomerización de las moléculas que resultan refractarias a la HDS, generando otras más fáciles de desulfurar. Sin embargo, también puede favorecer el craqueo y carbonización de las moléculas orgánicas. Por otro lado, la estructura de la zeolita con su sistema de canales y las propiedades químicas de la misma es otra variable que debe considerarse.

Por todo esto, son varios los objetivos que se persiguen en este estudio. **El primero es controlar las variables de preparación que lleven a la mejor dispersión del rutenio al interior de la zeolita.** Para alcanzarlo se realizó un estudio comparativo de preparación de catalizadores en zeolita Y (que está bien documentado en la literatura) con la zeolita beta que servirá de soporte en los catalizadores sulfurados de este estudio.

El siguiente objetivo es modular la acidez de la zeolita, concepto que incluye tanto el número de sitios ácidos como su fortaleza. La intención es balancear el posible efecto benéfico

del sitio ácido en la HDS en partículas de RuS₂ con el craqueo y la carbonización. Para hacerlo, se prepararon muestras intercambiadas parcialmente con cationes alcalinos (Cs⁺, Na⁺) dando lugar a catalizadores Ru/X-BEA (X=H, Na, Cs). Ya que la sulfuración del rutenio da lugar a la presencia de S en exceso en el sistema, fue necesario realizar la caracterización de la acidez con las muestras reducidas (Ru⁰).

El objetivo siguiente es estudiar las características que le imprime el soporte a las partículas de RuS₂, como son tamaño de partícula (dispersión), nivel de sulfuración alcanzado, influencia de la acidez remanente en el comportamiento catalítico.

RuS₂/TiO₂.

La titania es un material que ha sido estudiado profusamente como soporte de sulfuros de metales de transición para catálisis. A pesar de que tiene baja área específica sus propiedades electrónicas la hacen interesante para su uso en catalizadores de hidrodesulfuración. En catalizadores convencionales (Mo, W) la actividad intrínseca (por gramo de metal) es mayor cuando se utiliza titania como soporte.

El objetivo en este trabajo es preparar catalizadores de RuS₂ soportados en titania y analizar si en este caso se obtiene una mejora en actividad catalítica.

Cada uno de estos temas se desarrolla en **capítulos independientes que se pueden leer por separado** (ver índice general) y que persiguen un objetivo particular. Finalmente se presentarán las conclusiones generales alcanzadas en el desarrollo del trabajo.

Ya que el sulfuro de rutenio tiene una estructura que le imprime características muy importantes, como la mayor inestabilidad de la superficie respecto al interior de las partículas, y que parte de su comportamiento catalítico ha sido explicado en función de la actividad diferenciada que pudiera presentar una u otra cara del cristal, en el Apéndice 2 se resumen las características estructurales de este material.

4. BIBLIOGRAFIA.

- [1] D. D. Whitehurst, T. Isoda y I. Mochida, *Adv. Catal.* **42** (1999), p. 345.
- [2] X. Ma, K. Sakanishi y I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994), p. 218.
- [3] X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda y I. Mochida, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* **39** (1994), p. 622.
- [4] C. Song y X. Ma, *Appl. Catal., B* **41** (2003), p. 207.
- [5] F. Bataille, J.-L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse y S. Kasztelan, *J. Catal.* **191** (2000), p. 409.
- [6] M. Lacroix, N. Boutarfa, C. Guillard, M. Vrinat y M. Breyse, *J. Catal.* **120** (1989), p. 473.
- [7] T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai y I. Mochida, *Energy Fuels* **10** (1996), p. 482.
- [8] T. C. Ho, *Catal. Lett.* **89** (2003), p. 21.

- [9] T. A. Pecoraro y R. R. Chianelli, *J. Catal.* **67** (1981), p. 430.
- [10] M. Lacroix, H. Marrakchi, C. Calais, M. Breysse y C. Forquy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **59** (1991), p. 227.
- [11] N. Hermann, M. Brorson y H. Topsøe, *Catal. Lett.* **65** (2000), p. 169.
- [12] A. P. Raje, S.-J. Liaw, R. Srinivasan y B. H. Davis, *Appl. Catal., A* **150** (1997), p. 297.
- [13] E. J. M. Hensen, H. J. A. Brans, G. M. H. J. Lardinois, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen y R. A. van Santen, *J. Catal.* **192** (2000), p. 98.
- [14] J. P. R. Vissers, T. J. Lensing, F. P. M. Mercx, V. H. J. de Beer y R. Prins, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93** (1984), p. 813.
- [15] M. J. Ledoux, O. Michaux, G. Agostini y P. Panissod, *J. Catal.* **102** (1986), p. 275.
- [16] S. Eijsbouts, J. N. M. van Gestel, E. van Oers, M., R. Prins, J. A. R. van Veen y V. H. J. de Beer, *Appl. Catal., A* **119** (1994), p. 293.
- [17] P. J. Mangnus, A. Riezebos, A. D. van Langeveld y J. A. Moulijn, *J. Catal.* **151** (1995), p. 178.
- [18] A. Ishihara, W. Qian y T. Kabe, *Sekiyu Gakkaishi* **44** (2001), p. 80.
- [19] S. Eijsbouts, V. H. J. de Beer y R. Prins, *J. Catal.* **109** (1988), p. 217.
- [20] J. Frimmel y M. Zdrzil, *J. Catal.* **167** (1997), p. 286.
- [21] S.-J. Liaw, A. Raje, R. Lin y B. H. Davis, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* (1994), p. 636.
- [22] Y.-J. Kuo y B. J. Tatarchuk, *J. Catal.* **112** (1988), p. 229.
- [23] Y.-J. Kuo, R. A. Cocco y B. J. Tatarchuk, *J. Catal.* **112** (1988), p. 250.
- [24] K. Lu, Y.-J. Kuo y B. J. Tatarchuk, *J. Catal.* **116** (1989), p. 373.
- [25] R. A. Cocco y B. J. Tatarchuk, *Langmuir* **5** (1989), p. 1309.
- [26] W. H. Heise, K. Lu, Y.-J. Kuo, T. J. Udovic, J. J. Rush y B. J. Tatarchuk, *J. Phys. Chem.* **92** (1988), p. 5184.
- [27] C. H. Bartholomew, P. K. Agrawal y J. R. Katzer, *Adv. Catal.* **31** (1982), p. 135.
- [28] M. Zdrzil, *Catal. Today* **3** (1988), p. 269.
- [29] J. A. De los Reyes, S. Göbölös, M. Vrinat y M. Breysse, *Catal. Lett.* **5** (1990), p. 17.
- [30] S. Göbölös, M. Lacroix, T. Decamp, M. Vrinat y M. Breysse, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **100** (1991), p. 907.
- [31] M. Cattenot, C. Geantet, C. Glasson y M. Breysse, *Appl. Catal., A* **213** (2001), p. 217.
- [32] B. Moraweck, G. Bergeret, M. Cattenot, V. Kougionas, C. Geantet, J. L. Portefaix, J. L. Zotin y M. Breysse, *J. Catal.* **165** (1997), p. 45.
- [33] M. Breysse, M. Cattenot, V. Kougionas, J. C. Lavalley, F. Maugé, J. L. Portefaix y J. L. Zotin, *J. Catal.* **168** (1997), p. 143.
- [34] C. Sun, M. J. Peltre, M. Briend, J. Blanchard, K. Fajerweg, J.-M. Krafft, M. Breysse, M. Cattenot y M. Lacroix, *Appl. Catal., A* **245** (2003), p. 245.
- [35] B. Pawelec, R. M. Navarro, J. M. Campos-Martin, A. Lopez-Agudo, P. T. Vasudevan y J. L. García-Fierro, *Catal. Today* **86** (2003), p. 73.
- [36] Y. Kanda, Y. Uemichi, T. Kobayashi, L. Andalaluna y M. Sugioka, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **156** (2005), p. 747.

- [37] Z. Vit, J. Cinibulk y D. Gulkova, *Appl. Catal., A* **272** (2004), p. 99.
- [38] M. Nagai, K. Koizumi y S. Omi, *Catal. Today* **35** (1997), p. 393.
- [39] M. Wojciechowska, M. Pietrowski y S. Lomnicki, *Chem. Commun.* **5** (1999), p. 463.
- [40] S.-J. Liaw, R. Lin, A. Raje y B. H. Davis, *Appl. Catal., A* **151** (1997), p. 423.
- [41] A. V. Mashkina y L. G. Sakhaltueva, *Kinet. Katal.* **43** (2002), p. 107.
- [42] J. A. De los Reyes, M. Vrinat, C. Geantet y M. Breyse, *Catal. Today* **10** (1991), p. 645.
- [43] C. Dumonteil, M. Lacroix, C. Geantet, H. Jobic y M. Breyse, *J. Catal.* **187** (1999), p. 464.
- [44] J. A. De los Reyes, M. Vrinat, C. Geantet, M. Breyse y J. G. Grimblot, *J. Catal.* **142** (1993), p. 455.
- [45] O. Knop, *Can. J. Chem.* **41** (1963), p. 1832.
- [46] O. Sutarno, O. Knop y K. I. G. Reid, *Can. J. Chem.* **45** (1967), p. 1391.
- [47] H. D. Lutz, B. Müller, T. Schmidt y T. Stingl, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **C46** (1990), p. 2003.
- [48] G. Berhault, M. Lacroix, M. Breyse, F. Maugé, J. C. Lavalley y L. Qu, *J. Catal.* **170** (1997), p. 37.
- [49] F. Lebruyère, M. Lacroix, D. Schweich y M. Breyse, *J. Catal.* **167** (1997), p. 464.
- [50] C. Geantet, S. Göbölös, J. A. De los Reyes, M. Cattenot, M. Vrinat y M. Breyse, *Catal. Today* **10** (1991), p. 665.
- [51] Y. S. Huang y Y. F. Chen, *Phys. Rev. B.* **38** (1988), p. 7997.
- [52] Y. S. Huang y S. S. Ling, *Mater. Res. Bull.* **23** (1988), p. 277.
- [53] F. Frécharde y P. Sautet, *Surf. Sci.* **336** (1995), p. 149.
- [54] S. P. Kelty, J. Li, J. G. Chen, R. R. Chianelli, J. Ren y M. H. Whangbo, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999), p. 4649.
- [55] M. Lacroix, C. Dumonteil y M. Breyse, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* (1998), p. 35.
- [56] C. Geantet, C. Calais y M. Lacroix, *C.R. Acad. Sci. Paris* **315** (1992), p. 439.
- [57] V. Kougionas, M. Cattenot, J. L. Zotin, J. L. Portefaix y M. Breyse, *Appl. Catal., A* **124** (1995), p. 153.
- [58] M. Wojciechowska, M. Pietrowski, B. Czajka y S. Lomnicki, *Catal. Lett.* **87** (2003), p. 153.
- [59] J. L. Zotin, M. Cattenot, J. L. Portefaix y M. Breyse. Actas del XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis, Chile, 1994, pp 1431.
- [60] M. Lacroix, C. Mirodatos, M. Breyse, T. Decamp y S. Yuan, *Proc. Int. Cong. Catal. A* (1992), p. 597.
- [61] S. Yuan, T. Decamp, M. Lacroix, C. Mirodatos y M. Breyse, *J. Catal.* **132** (1991), p. 253.
- [62] M. Breyse, C. Geantet, M. Lacroix, J. L. Portefaix y M. Vrinat, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* (1994), p. 587.
- [63] M. Lacroix, S. Yuan, M. Breyse, C. Dorémieux-Morin y J. Fraissard, *J. Catal.* **138** (1992), p. 409.
- [64] H. Jobic, G. Clugnet, M. Lacroix, S. Yuan, C. Mirodatos y M. Breyse, *J. Amer. Chem. Soc.* **115** (1993), p. 3654.
- [65] H. Jobic, M. Lacroix, T. Decamp y M. Breyse, *J. Catal.* **157** (1995), p. 414.

- [66] M. Breysse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix y G. Perot, *Catal. Rev.* **44** (2002), p. 651.
- [67] M. Lacroix, H. Jobic, C. Dumonteil, P. Afanasiev, M. Breysse y S. Kasztelan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **101** (1996), p. 117.
- [68] J. A. De los Reyes y M. Vrinat, *Appl. Catal., A* **103** (1993), p. 79.
- [69] J. Quartararo, S. Mignard y S. Kasztelan, *J. Catal.* **192** (2000), p. 307.

CAPÍTULO 2. RuS₂ SOPORTADO EN Al₂O₃ **-Temperatura de sulfuración-**

1. INTRODUCCIÓN	24
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
2.1. Preparación del catalizador.	25
2.2 Sulfuración y reducción a temperatura programada.	25
2.3 Difracción de Rayos X.	26
2.4 Espectroscopía infrarroja de CO adsorbido a baja temperatura.	26
2.5 Microscopia electrónica de barrido y de transmisión.	26
2.6 Espectroscopía UV-Visible.	27
2.7 Pruebas de actividad catalítica:	27
A. Hidrodesulfuración de tiofeno,	27
B. Hidrogenación de naftaleno.	27
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
3.1 Proceso de sulfuración.	27
3.2 Reducibilidad del catalizador sulfurado:	29
A. Reducción en la región de alta temperatura (633 -1273 K),	30
B. Reducción en la región de baja temperatura (298 - 633 K).	31
3.3 Naturaleza de la fase activa en HDS.	32
3.4 Estructura de la fase activa en el catalizador soportado:	34
A. Difracción de Rayos-X,	36
B. Microscopia electrónica de transmisión,	38
C. Espectroscopía infrarroja de CO adsorbido a baja temperatura,	39
D. Espectroscopia electrónica de catalizadores sulfurados,	41
E. Selectividad inicial en la HDS de tiofeno.	45
3.5 Sulfuración con hidrógeno.	47
4. CONCLUSIONES	48
5. BIBLIOGRAFÍA	49

1. INTRODUCCIÓN

Cuando la sulfuración de compuestos de rutenio se realiza en ausencia de hidrógeno existe una fuerte dependencia de la actividad catalítica en la hidrosulfuración (HDS) de tiofeno en función de la temperatura: a medida que se incrementa la temperatura de sulfuración se observa una mejora en la actividad catalítica.

El incremento de T_{SULF} de 673 a 873 K conlleva un incremento en el tamaño promedio de partícula de sulfuro de rutenio (de 3 a 4 nm) y también genera la aparición de partículas mucho más grandes en el catalizador (de hasta 9 nm) [1]. Para explicar el **incremento en la actividad catalítica a pesar de la pérdida de dispersión**, en la literatura se propone que al aumentar el tamaño del cristal de RuS₂ los planos cristalográficos expuestos cambian. Lo que esta explicación sugiere es un cambio intrínseco en los cristales de RuS₂ en función de la T_{SULF} , como es el que los cristales pequeños exhiban unos planos (111) y los grandes otros (210), e implica **la suposición** de que se ha formado RuS₂ con estructura pirita incluso a bajas temperaturas de sulfuración y que este material es estable en las condiciones de reacción. **Es probable, sin embargo, que el cambio intrínseco esté relacionado con la formación misma de sulfuro de rutenio cristalino al interior y en la superficie de las partículas soportadas (RuS₂-pirita), como en el caso de la sulfuración de rutenio metálico, en donde son necesarias altas temperaturas (en ausencia de hidrógeno) para obtener un material con estas características.**

El objetivo de este capítulo es profundizar en la caracterización de la fase RuS_{2+x} que se obtiene al sulfurar en ausencia de hidrógeno a diferentes temperaturas un catalizador de rutenio soportado. **Se estudiará la relación que existe entre la mejora en actividad catalítica en la HDS en función de la temperatura de sulfuración y la naturaleza de la fase activa.** Se hará un estudio sistemático de la estabilidad del sulfuro de rutenio frente a la reducción en hidrógeno y durante la reacción de HDS. Se estudiarán las consecuencias que tiene para la HDS la desulfuración de la fase RuS_{2+x} obtenida en ausencia de hidrógeno. Para ello se realizarán experimentos de sulfuración a temperatura programada (TPS) [TPS – Temperature Programmed Sulfidation], reducción en hidrógeno a temperatura programada de la fase sulfurada (TPR-S) [TPR-S – Temperature Programmed Reduction of Sulfides], difracción de rayos-X (XRD) [XRD – X-Ray Diffraction], adsorción de CO a baja temperatura analizada por infrarrojo, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) [SEM-EDS – Scanning Electron Microscopy – Energy-Dispersive Spectrometry] y de transmisión (TEM) [TEM – Transmission Electron Microscopy], espectroscopia electrónica UV-Visible y se relacionarán los resultados de la caracterización de las muestras sulfuradas con la actividad catalítica y la selectividad en la HDS de tiofeno.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Preparación del catalizador.

Se preparó un catalizador Ru/Al₂O₃ con contenido nominal de 2.1 átomos de Ru por nm² (7% en peso de Ru) utilizando RuCl₃·xH₂O (Aldrich) como precursor.

Para obtener el soporte Al₂O₃, se calcinó bohemita (hidróxido de aluminio) a 823 K durante 4 h (rampa de calentamiento igual a 3 K/min). Las propiedades texturales de la alúmina obtenida fueron: 238 m²/g de área superficial, 0.52 cm³/g de volumen de poros y 78 Å de tamaño promedio de poros.

La sal precursora se disuelve en 2.5 veces el volumen de H₂O que se necesita para obtener humedad incipiente (2.5 X 1 ml/g Al₂O₃), agitando el líquido durante 12 h en atmósfera de N₂. Se incorpora la alúmina y se mantiene la agitación durante 24 h más. Para secar el catalizador primero se utiliza una corriente de aire a temperatura ambiente y luego se introduce en un horno a 383 K durante 24 h. El sólido se almacena dentro de un desecador con vacío y se utiliza sin ningún secado extra antes de los experimentos.

Previo a las caracterizaciones y mediciones de actividad catalítica el catalizador se sulfura en una corriente de 20 ml/min de H₂S(15% v/v)/N₂ (4,687 ppm) a la temperatura de sulfuración (573 K, 673 K, 773 K ó 973 K) durante 2 horas (rampa de calentamiento 10 K/min). En algunos casos que se mencionan específicamente se utilizó otro agente sulfurante. Dado que con este procedimiento se obtiene una fase recién sulfurada con una relación S/Ru>2, en adelante se hará referencia al catalizador como RuS_{2+x}/Al₂O₃.

2.2. Sulfuración y reducción de sulfuros a temperatura programada (TPS y TPR-S).

Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema equipado con un microrreactor conectado en línea con un espectrofotómetro UV-Visible Varian Cary 50 para medir la evolución de H₂S a una longitud de onda fija y con un detector de conductividad térmica (TCD) [TCD – Thermal Conductivity Detector] Gow-Mac para calcular la cantidad de H₂ consumida durante la reducción del sulfuro.

Las muestras en polvo se sulfuraron *in situ* con las condiciones descritas en la sección 2.1. Para obtener el patrón de sulfuración (TPS) se monitoreó el consumo de H₂S durante la sulfuración a una longitud de onda igual a 224 nm, que corresponde al inicio de la banda de transferencia de carga del H₂S.

Los experimentos de TPR-S se llevaron a cabo con muestras recién sulfuradas *in situ* o utilizando catalizadores usados en las pruebas de actividad catalítica. La reducción se realiza calentando en una corriente de 25 ml/min de H₂ (70% v/v)/Ar a velocidad constante de 10 K/min desde temperatura ambiente hasta 1273 K. La corriente de salida del reactor se analiza con UV-Visible a 200 nm (máximo de la banda de transferencia de carga del H₂S) y, después de pasar

por una trampa, con el TCD. Se obtiene trazas de producción de H₂S y de consumo de H₂ en función de la temperatura.

2.3. Difracción de Rayos-X (XRD).

Los difractogramas de XRD de las muestras recién sulfuradas se registraron en un difractómetro Phillips 1050/25 usando radiación CuK α ($\lambda=1.5418$ Å); la velocidad del goniómetro fue de 1°(2 θ).min⁻¹. Las muestras en polvo se sulfuran en un microrreactor y se transportan al difractómetro en atmósfera inerte de Ar.

2.4. Espectroscopia infrarroja de CO adsorbido a baja temperatura (FTIR – CO)

Para la caracterización de los catalizadores sulfurados se prepara una pastilla de 7.5 mg/cm² mediante la compresión de polvo de catalizador. El experimento tiene dos etapas sucesivas que se describen en los párrafos siguientes. En la etapa (a) la muestra se caracteriza recién sulfurada y en la etapa (b) la muestra se somete durante 10 horas a una corriente que simula las condiciones de reacción (alta temperatura y alta concentración de hidrógeno) antes de adsorber la sonda.

(a) La pastilla autosoportada se sulfura *in situ* con las condiciones descritas en la sección 2.1 en una celda especial provista de ventanas de infrarrojo (CsF₂). Después, la celda se transporta a la línea de alto vacío, en donde antes de la adsorción de la sonda la pastilla se trata con alto vacío a 673 K durante 4 horas. La adsorción de CO se realiza a baja temperatura (~100 K), adicionando 0.8 Torr de gas, permitiendo el equilibrio y posteriormente evacuando el gas de la celda a la misma temperatura. El espectro se toma con la pastilla a ~100 K con un espectrofotómetro Nicolet Magna 760. Posteriormente se realiza una evacuación a temperatura ambiente hasta la desorción del CO. Con la misma muestra se procede a realizar la etapa (b).

(b) La muestra se lleva a la línea de sulfuración, en donde se resulfura durante 1 hora en las condiciones descritas en el párrafo anterior y posteriormente se pone en contacto con una corriente H₂S(15% v/v)/H₂ a 633 K durante 10 h. Se transporta la celda a la línea de vacío y se realiza la adsorción de CO siguiendo el mismo procedimiento descrito en el párrafo anterior.

2.5. Microscopia electrónica de barrido y de transmisión (SEM-EDS y TEM).

Las muestras sulfuradas se estudiaron en un microscopio de barrido JEOL 5900-LV equipado con un sistema de análisis EDS Oxford. El catalizador se sulfura en forma de polvo fino en H₂S(15% v/v)/N₂ durante 2 h a la T_{sulf} (573, 673 y 973 K) y posteriormente se somete a las condiciones de HDS de tiofeno durante ~15 h. Para introducir la muestra en el microscopio de barrido el polvo se compacta manualmente hasta formar una película de aproximadamente 0.5 mm de espesor.

El polvo de catalizador sulfurado se caracteriza con microscopia electrónica de transmisión en un microscopio de emisión de campo JEOL JEM 2010F FASTEM. Para la preparación de la muestra el polvo de catalizador recién sulfurado se sumerge en heptano y se

mantiene en agitación en un ultrasonido durante 4 horas. Pasado este período se permite que las partículas grandes se asienten y se toma una gota de la suspensión que se deposita en una rejilla de cobre recubierta de carbón. El disolvente se evapora y finalmente se introduce la rejilla en la cámara de análisis del microscopio.

2.6. Espectroscopia electrónica (DRS-UV-Visible).

El polvo de catalizador recién sulfurado se compacta en el portamuestras y se analiza con un aditamento de reflectancia difusa en un espectrofotómetro Varian Cary 500.

2.7. Pruebas de actividad catalítica.

Hidrodesulfuración de tiofeno. Las pruebas de actividad catalítica en HDS se realizaron a presión atmosférica en un reactor de vidrio ($\phi = 1$ cm) de flujo continuo empacado con 100 mg de catalizador. Los productos de reacción se analizaron en línea por cromatografía de gases con un aparato Hewlett Packard 5890 Serie II. El catalizador se activa *in situ* siguiendo el procedimiento descrito en 2.1 e inmediatamente después de la sulfuración se pone en contacto con una corriente de 20 ml/min de hidrógeno saturado con tiofeno a 274 K (1,100 ppm de S). Como primer paso, el catalizador se mantiene a una temperatura de reacción de 633 K hasta que no se observa cambio en la conversión (~15 h). En seguida se realizan medidas de la conversión de tiofeno en un intervalo de temperatura de 493 a 593 K.

Hidrogenación de naftaleno. Las pruebas se realizaron a 950 psias de presión de H₂, a una temperatura de 593 K, en un reactor por lotes marca Parr de 300 ml, con agitación de 700 rpm. La composición de la mezcla de reacción es 10% en peso de naftaleno, 85.8% de n-decano y 4.2% de CS₂ para tener 3.5% de S en la mezcla de reacción. La sulfuración del catalizador se realiza a presión atmosférica en un reactor de flujo continuo durante 2 horas en H₂S(15% v/v)/N₂ a la T_{SULF} y el catalizador (150 mg) se trasvasa al reactor por lotes en atmósfera inerte de Ar. Los productos a las 24 horas de reacción se analizaron por cromatografía de gases con un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 Serie II.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Proceso de sulfuración.

Los primeros estudios en catalizadores soportados establecieron que la actividad en la HDS de catalizadores de sulfuro de rutenio en alúmina se incrementa al aumentar la temperatura de sulfuración (T_{SULF}) [1]. Por consiguiente, se realizaron experimentos de sulfuración a temperatura programada (TPS) con la intención de detectar si a altas temperaturas existen cambios significativos en el proceso de sulfuración del catalizador.

En la Figura 1 se muestra el patrón de sulfuración a temperatura programada del catalizador sulfurado hasta 973 K. En ella se observa sólo un pico principal de consumo de H₂S con mínimo en 365 K. La traza alcanza nuevamente la línea base alrededor de 600 K y permanece estable el resto del experimento (calentamiento hasta 973 K y el período isotérmico de dos horas que no se muestra en la Figura 1), sin mostrar un consumo de H₂S significativo a temperaturas mayores a 600 K. El pico de consumo de H₂S en 365 K corresponde a la formación de la especie sulfurada de rutenio y pone de manifiesto que **la sulfuración del rutenio se lleva a cabo a una temperatura menor a 600 K.**

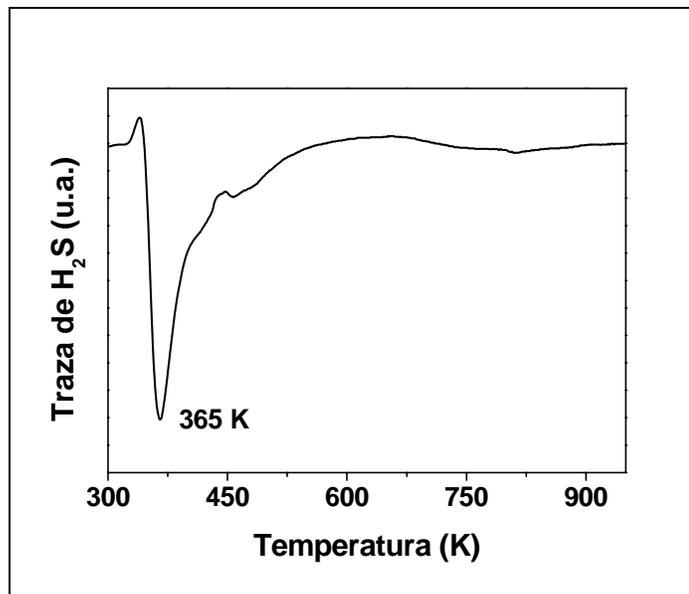


Figura 1. Patrón de TPS de Ru/Al₂O₃ sulfurado hasta 973 K en H₂S(15% v/v)/N₂.

La permanencia de la traza alrededor de la línea base a temperaturas mayores a 600 K indica que no existen en el catalizador especies de rutenio que sean más difíciles de sulfurar, y que pudieran contribuir a la actividad catalítica cuando el catalizador se sulfura a temperaturas más altas.

De acuerdo a estos experimentos no se esperarían diferencias significativas en la actividad catalítica del catalizador Ru/Al₂O₃ sulfurado a temperaturas mayores a 600 K. Sin embargo este no es el caso. Los resultados experimentales de actividad catalítica en la HDS

T _{sulfuración} (K)	r x 10 ⁷ (mol tiofeno/ s-g _{catalizador})	k _{H₂D} x10 ² (ml/min-g catalizador)	k _{H₂S} x10 ² (ml/min-g catalizador)	k _{H₂D} /k _{H₂S}
Sulfurado en H₂S(15 vol%)/N₂				
573	1.2	0.27	0.3	0.9
673	6.5	1.56	0.7	2.2
773	8.9	3.97	1.18	3.3
973	12	5.66	1.58	3.6
Sulfurado en H₂S(15 vol%)/H₂				
673	0.91	0.08	0.09	0.9

Tabla 1. Actividad en HDS de tiofeno de Ru/Al₂O₃ sulfurado a las condiciones especificadas. Velocidad de reacción medida a 553 K. Selectividad inicial evaluada a 473 K.

medida con el catalizador RuS_{2+x}/Al₂O₃ sulfurado a diferentes temperaturas muestran que la temperatura de sulfuración tiene un efecto profundo en la actividad de los catalizadores de rutenio. En la Tabla 1 puede verse que el incremento gradual en la T_{SULF} desde 573 hasta 973 K se refleja en una mejora en la actividad catalítica de HDS.

La velocidad de reacción se incrementa en un orden de magnitud al pasar de 573 a 973 K, desde 1.2 hasta 12 x 10⁻⁷ moles de tiofeno seg⁻¹ g_{cat}⁻¹. Este resultado es concordante con los reportes de la literatura hasta 873 K [1], ya que mientras en estos experimentos la tendencia se mantiene en todo el rango de temperatura estudiado, los autores reportan una baja de actividad en 973 K.

Los resultados de TPS y de HDS de tiofeno indican que **las diferencias en actividad catalítica deben entonces estar relacionadas a cambios estructurales en la fase sulfurada de rutenio inducidos por la temperatura** y no a diferencias en el grado de sulfuración de rutenio.

3.2. Reducibilidad del catalizador sulfurado.

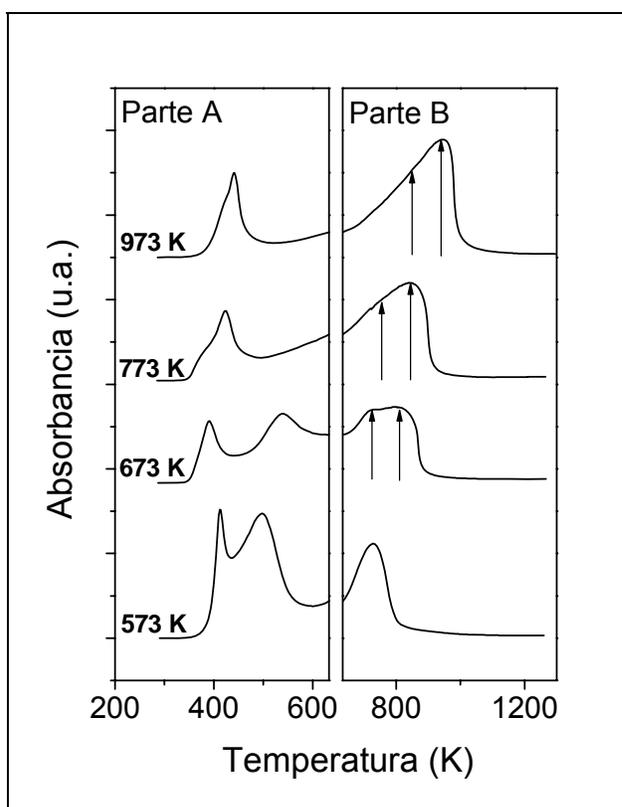


Figura 2. TPR-S de Ru/Al₂O₃ recién sulfurado a 573, 673, 773 y 973 K. A) Reducción de baja temperatura y B) Reducción de alta temperatura. Para explicación de las flechas ver sección 3.4.

Para investigar las razones que llevan a las diferencias en actividad con la temperatura de sulfuración se realizaron experimentos de reducción a temperatura programada (TPR-S) con el catalizador RuS_{2+x}/Al₂O₃ recién sulfurado a diferentes temperaturas (573, 673, 773 y 973 K). En estos experimentos de TPR-S las trazas de consumo de hidrógeno (TCD) y de producción de sulfuro de hidrógeno (UV) siguieron la misma tendencia. Esto indica que no hay **contribución significativa** a los patrones de TPR-S de procesos tales como desorción de H₂S, recombinación de grupos SH superficiales o reducción de especies oxidadas de Ru. Por ello, en este trabajo sólo se reportan las trazas de UV.

En la Figura 2 se muestran los resultados de los experimentos de TPR-S realizados con muestras recién sulfuradas. Para facilitar la descripción y el análisis, las trazas de TPR-S se dividen en dos zonas, una de baja

temperatura (Figura 2.A) que va desde temperatura ambiente hasta 633 K y una zona de alta temperatura, de 633 K a 1273 K (Figura 2.B). La temperatura que se elige para dividir la gráfica (633 K) es la misma temperatura que se utiliza durante los experimentos de HDS para alcanzar la operación en estado estacionario de los catalizadores durante la reacción (ver sección experimental).

A medida que cambia la T_{SULF} se observan cuatro patrones de reducción muy diferentes entre sí. La complejidad del sistema se revela a través del número de picos, hombros y asimetrías presentes en los patrones. Se puede ver en la Figura 2 que hay reducción de especies sulfuradas en ambas zonas de temperatura y que en cada una de ellas la respuesta hacia los cambios en la T_{SULF} es diferente. De hecho, la reducción en las dos zonas de temperatura sigue tendencias opuestas. A medida que se incrementa la T_{SULF} la producción de H₂S en la región de alta temperatura aumenta (Fig. 2.B) y, por el contrario, en la zona de baja temperatura disminuye (Fig. 2.A).

Dado que la cantidad total de H₂S producido en la reducción completa del catalizador sulfurado a las diferentes T_{SULF} es prácticamente la misma (~0.26 mmoles, Tabla 2), es posible que alguna de las especies sulfuradas presente originalmente en la zona de baja temperatura del patrón de reducción se transforme, por el incremento en la T_{SULF} , en una especie más estable y, por tanto, su reducción desaparezca de la región de baja temperatura y aparezca en la de alta.

A. Reducción en la región de alta temperatura (633-1273 K)

En esta región de los patrones de reducción, a medida que se incrementa la T_{SULF} el pico de reducción se desplaza hacia mayores temperaturas. El pico se vuelve más ancho al tiempo que se hace evidentemente asimétrico y su máximo sufre un desplazamiento notable de 219 K, al pasar de 728 K en el catalizador sulfurado a 573 K a 947 K en la T_{SULF} de 973 K. **Este desplazamiento hacia temperaturas de reducción más altas señala un incremento en la estabilidad de la fase sulfurada inducido por la T_{SULF} ante el tratamiento en hidrógeno con**

$T_{sulfuración}$ (K)	H ₂ S producido por la reducción de baja temperatura (T<633 K)	H ₂ S producido por la reducción de alta temperatura (T>633 K)	H ₂ S total producido en el TPR-S mmol
	mmol	mmol	
573	0.15	0.11	0.26
673	0.10	0.15	0.25
773	0.08	0.19	0.27
973	0.05	0.23	0.28

Tabla 2. Producción de H₂S en las dos zonas de reducción del TPR-S en catalizadores recién sulfurados.

temperatura, lo que sugiere una mejor cristalización promovida por la temperatura de sulfuración. Paralelamente, la cantidad de H₂S que se produce en esta zona de reducción pasa de 0.11 a 0.23 mmoles (Tabla 2), en detrimento de alguna de las especies que se reducen a baja temperatura. El hecho de que la actividad en HDS se incrementa también con la T_{SULF} (Tabla 1) sugiere que la actividad catalítica pudiera estar relacionada a las especies de Ru sulfurado que se reducen a alta temperatura.

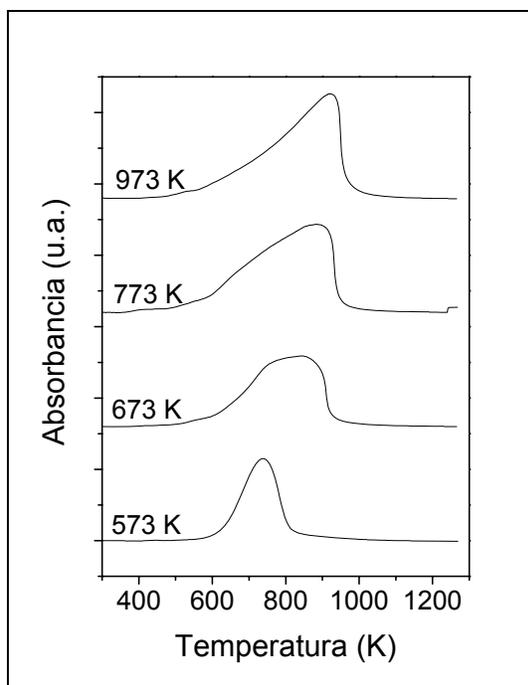


Figura 3. TPR-S de Ru/Al₂O₃ sulfurado a 573, 673, 773 y 973 K, después de reacción de HDS de tiofeno.

Dado que una parte significativa del rutenio sulfurado se reduce en hidrógeno a temperaturas por debajo de 633 (Figura 2.A), se puede suponer que la reducción de baja temperatura se presentará también bajo condiciones de reacción, en donde prevalece una atmósfera rica en hidrógeno a temperaturas entre 493-633 K. Para explorar esta posibilidad, se hicieron experimentos de TPR-S con muestras sulfuradas que han estado sujetas a condiciones de reacción de HDS por espacio de 48 horas. En la Figura 3 se presentan los patrones de reducción obtenidos para las T_{SULF} 573, 673, 773 y 973 K. Efectivamente, después de reacción no se observan picos de reducción en la zona de baja temperatura de los TPR-S y sólo perduran en el patrón las especies de rutenio sulfurado que se reducen a alta temperatura.

Los resultados de TPR-S de catalizadores recién sulfurados y D-HDS sugieren que la actividad catalítica está relacionada con las especies de rutenio sulfurado que se reducen a alta temperatura.

B. Reducción en la región de baja temperatura (298-633 K)

En esta zona el patrón de TPR-S es complejo debido a la contribución de picos de reducción superpuestos. La cantidad de H₂S que se produce pasa de 0.15 a 0.05 mmoles a medida que se incrementa la T_{SULF} (Tabla 2).

De los reportes en la literatura se conoce que la reducción que tiene lugar desde temperatura ambiente hasta alrededor de 420 K está asignada a la reducción de azufre no estequiométrico y por tanto la reducción del S que completa la esfera de coordinación del rutenio, conocido como S_x y asociado a los sitios activos en catalizadores de HDT [2], tiene lugar por debajo de 420 K [3]. Con base en estos resultados, **el primer pico de los patrones de la Figura 2.A, con máximo de 415 K en promedio, se atribuye a la reducción de S no**

estequiométrico. Inicialmente se asignó el azufre no estequiométrico a la presencia de S⁰ que se deposita en el catalizador RuS_{2+x}/Al₂O₃ durante la sulfuración en ausencia de hidrógeno [1,4]. Esta asignación es lógica para quien está trabajando con este material, ya que la formación de S⁰ se constata con la presencia de cristales amarillos en los puntos fríos del sistema de reacción o caracterización. Sin embargo, ya que el S no estequiométrico resiste una evacuación a 673 K se cuestiona su naturaleza de azufre elemental, y se asigna a la especie reactiva S_x, es decir, al S que queda retenido en la fase sulfurada completando la esfera de coordinación [5,6]. Berhault y colaboradores desarrollaron un modelo en donde se muestra que los cristales de sulfuro de rutenio pueden retener S extra para completar la esfera de coordinación de todos los átomos de Ru hasta alcanzar una estequiometría RuS_{2.7}, pero ellos mismos apuntan que la neutralidad electrostática del cristal excluye la presencia en su superficie de una concentración muy alta de especies cargadas negativamente. Pero si todo el S no estequiométrico correspondiera exclusivamente a S_x debería existir una correlación entre las moles de H₂S que evolucionan de su reducción y la actividad catalítica en los catalizadores de sulfuro de rutenio. En los termogramas presentados aquí y en los que se presentarán en los capítulos posteriores no existe esa correlación. Esto sugiere que el pico de S no estequiométrico proviene de la reducción de más de un tipo de azufre y no sólo de la reducción de S_x y la observación detallada del pico de ~415 K revela la presencia de asimetrías, hombros y desplazamientos que sugieren la presencia de más de un tipo de S y pone en evidencia la naturaleza compleja de esta reducción. En los termogramas presentados aquí no es posible distinguir y asignar estas reducciones a S⁰ ó S_x. Más adelante se discutirá el otro pico de reducción de baja temperatura que se presenta ~513 K.

3.3 Naturaleza de la fase activa en HDS.

Los catalizadores recién sulfurados a las diferentes temperaturas generan una fase sulfurada con una relación S/Ru > 2. En la Tabla 3 se reporta la relación S/Ru calculada con el total de H₂S producido en la reducción completa del catalizador (desde 298 hasta 1273 K). En ella se observa que **la relación S/Ru del catalizador recién sulfurado a diferentes temperaturas es de 2.5 en promedio.**

En los termogramas de la Figura 2.A se observa que la reducción de las especies no estequiométricas termina alrededor de 430-490 K. Tomando como base este dato, se mide el área bajo la curva del final del primer pico de reducción hasta 1273 K y se calcula la relación S/Ru dando como resultado un valor promedio de 2.2. Este valor es cercano al valor estequiométrico de 2 y corrobora la idea de que la reducción del sulfuro de rutenio estequiométrico comienza alrededor de 430-490 K. Hay que tomar en cuenta que dada la complejidad de los patrones de reducción no fue posible conseguir una deconvolución razonable que hubiera podido arrojar un resultado más preciso (es decir, más cercano a dos) y se optó simplemente por la medición del área bajo la curva de una temperatura a otra.

Los patrones de reducción de las **muestras sulfuradas que han estado en condiciones de reacción** (D-HDS) – ambiente rico en hidrógeno a 493 K < T < 633 K – indican

T _{sulfuración} (K)	S/Ru (298 – 1273 K)	S/Ru (Sin S no estequiométrico)
573	2.44	2.12
673	2.42	2.17
773	2.58	2.16
973	2.74	2.35

Tabla 3. Relación S/Ru medida con TPR-S de catalizadores recién sulfurados.

que el sulfuro de rutenio sufre una reducción parcial durante la reacción (comparar Figuras 2 y 3). **En la Tabla 4 se reporta la relación S/Ru del catalizador sulfurado a diferentes temperaturas y sometido a la reacción de HDS de tiofeno durante varias horas** (ver sección experimental). En la primera columna están los resultados que se obtienen considerando la evolución total de H₂S durante el experimento de TPR-S D-HDS (Figura 3). En la segunda columna están los resultados del análisis realizado mediante microscopia electrónica de barrido con EDS (SEM-EDS). Adicionalmente, en la Tabla 4 se encuentra el valor de la relación S/Ru que se obtiene al medir el área bajo la curva en la zona de alta temperatura de los patrones de reducción de los catalizadores recién sulfurados (T>633 K). Los resultados de las tres mediciones son concordantes y muestran que el incremento en la T_{SULF} favorece la formación de una fase activa capaz de retener al azufre durante la reacción, por lo que la relación S/Ru del catalizador en reacción aumenta con el incremento de la T_{SULF}. La sulfuración a 573 K produce un catalizador con relación S/Ru de ~1 en reacción mientras que la sulfuración a 973 K produce una fase sulfurada que conserva la relación estequiométrica de 2 durante la reacción.

La reducción del sulfuro de rutenio en el curso de la HDS conduce a un catalizador pobre en S, con baja relación S/Ru y baja actividad catalítica (Tablas 4 y 1). El catalizador sulfurado a 973 K es diez veces más activo en la HDS de tiofeno que el sulfurado a 573 K y en este caso el RuS₂ no sufre reducción y conserva la relación estequiométrica de 2 en reacción.

T _{sulfuración} (K)	S/Ru TPR-S D-HDS	S/Ru SEM-EDS D-HDS	S/Ru (633 – 1273 K)
573	0.99	0.99	1.04
673	1.60	1.37	1.43
773	2.10	n.d.	1.71
973	2.10	1.99	2.19

Tabla 4. Relación S/Ru medida con TPR-S D-HDS, SEM-EDS D-HDS y TPR-S de catalizadores recién sulfurados.

Este resultado muestra que la actividad en HDS es sensible a la relación S/Ru: a mayor nivel de azufre retenido en la fase activa en la reacción (mayor relación S/Ru), mejor actividad catalítica. Esta tendencia es opuesta a la reportada para las reacciones de hidrogenación modelo llevadas a cabo a 273 K, en donde a medida que disminuye la relación S/Ru se incrementa la capacidad de hidrogenar [7-11]. También es contraria al resultado obtenido en la hidrogenación de moléculas aromáticas como tetralina y tolueno, en donde la fase desulfurada obtenida por sulfuración en presencia de hidrógeno despliega una alta actividad catalítica [12,13]. **La capacidad de hidrogenar moléculas aromáticas que tiene la fase desulfurada, que en principio podría favorecer la vía de hidrogenación en la HDS, en los hechos no se ve reflejada en un incremento en actividad catalítica de hidrodesulfuración de tiofeno.**

La explicación que se encuentra en la literatura al incremento de actividad en HDS con el aumento de la T_{SULF} esta relacionada a las caras expuestas de un cristal de RuS₂ en función del tamaño de partícula: se propone que las partículas grandes exhiben de manera preferencial los planos (210) y las chicas los (111) [1]. Los resultados expuestos en esta sección muestran que la fase sulfurada no es estable cuando se obtiene a bajas T_{SULF} y cambia en la reacción, por lo que esta explicación resulta insuficiente ya que no toma en cuenta este hecho.

Finalmente, en la literatura se ha sugerido que la capacidad del sulfuro de rutenio de reducirse a temperaturas relativamente bajas pudiera favorecer la creación de vacantes útiles para la HDS [14]. Sin embargo, los resultados de este trabajo apuntan a que **para tener la mejor actividad catalítica en HDS es necesario que el sulfuro de rutenio no se reduzca y mantenga una relación S/Ru = 2 en reacción.**

3.4 Estructura de la fase activa en el catalizador sulfurado.

En la sección anterior se mostró que **la reducción del sulfuro de rutenio estequiométrico (RuS₂) comienza alrededor de 430-490 K.** En la Figura 2 (A y B) se observa que la reducción del RuS₂ estequiométrico en el catalizador sulfurado a 573 y 673 K está conformada por dos picos de reducción, simétricos ambos en el caso de la reducción del catalizador sulfurado a 573 K y simétrico el primero y ancho el segundo cuando la sulfuración se lleva a cabo a 673 K. La reducción del sulfuro de rutenio estequiométrico en el catalizador sulfurado a 773 y 973 está conformada solamente por un pico claramente asimétrico. **Estas diferencias tan grandes en los patrones de reducción del RuS₂ en función de la T_{SULF} , aunadas a los desplazamientos descritos en la sección 3.2.1, ponen en evidencia que la fase sulfurada obtenida a cada temperatura no es la misma, porque si lo fuera el patrón de reducción sería igual.**

En la literatura se encuentran reportes de la reducción de catalizadores de rutenio soportado en alúmina y sulfurados a 673 y 773 K. A la T_{SULF} de 673 K la reducción de RuS₂ presenta picos en ~510 K y ~660 K y a la T_{SULF} de 773 K se encuentra un solo pico de reducción definido con máximo en ~660 K, que dada su naturaleza asimétrica puede ser deconvolucionado en dos componentes. Los autores asignan estos dos picos o dos

componentes, según el caso, a la reducción de RuS₂ en dos pasos: reducción de la superficie seguida de la reducción de la parte interna del sólido. La aplicación de un modelo geométrico cúbico a las partículas de RuS₂ obtenidas a 773 K les permitió asignar el S en la superficie y en el seno y concuerda con sus resultados de TPR-S [6,3].

Haciendo un paralelismo entre los resultados publicados y los patrones de reducción de la Figura 2 (A y B), los picos en 728 y 774 K ($T_{\text{SULF}} = 573$ y 673) corresponderían a la reducción del interior de las partículas de RuS₂ mientras que los de 495 y 530 K ($T_{\text{SULF}} = 573$ y 673 K) lo harían a la superficie del material. En cuanto al pico asimétrico con máximo en 842 y 947 K que se presenta al sulfurar a 773 y 973 K, este representa la reducción de la superficie seguida del seno de RuS₂.

Al reducir un compuesto químico pasando de un estado estable a otro se genera en el patrón de reducción un pico simétrico que se resuelve muy limpia y rápidamente. Es particular el hecho de que en el RuS₂, cuyo único producto de reducción es Ru⁰ (con producción de H₂S), la reducción se da en dos pasos y se tengan dos picos separados entre sí (165 K de acuerdo a la literatura y 230 K según los resultados de la Figura 2 (A y B)) cuando la sulfuración se hace a bajas temperaturas, **como si se tratara de la reducción de dos especies químicas diferentes**. Esta interpretación es posible dada la diferente estabilidad termodinámica de seno y superficie de RuS₂, puesta en evidencia por los trabajos de Tatarchuk y colaboradores [15,16].

Pero mientras en los patrones de reducción del catalizador Ru/Al₂O₃ sulfurado a 573 y 673 K se observan dos picos para la reducción de RuS₂, se tiene sólo un pico asimétrico cuando la sulfuración se hace a 773 y 973 K. Según esta interpretación **la superficie se parece cada vez más al interior de las partículas de RuS₂ ya que el intervalo de temperatura de reducción entre ambos se acorta**. La reducción del seno de RuS₂ se lleva a cabo a mayor temperatura a medida que aumenta la T_{SULF} (el máximo del pico pasa de 728 a 947 K) a consecuencia del crecimiento de la partícula [14], pero el incremento en la temperatura de reducción de la superficie es mayor, **y se esperaría que la diferencia en temperatura de reducción entre el interior y la superficie de RuS₂ se conservara**.

Este simple hecho nos hace cuestionar la asignación del primer pico de reducción en los catalizadores sulfurados a baja temperatura (495 y 530 K a $T_{\text{SULF}} = 573$ y 673 K) a la reducción de la superficie de RuS₂ y preguntarnos acerca de la naturaleza de la especie química que genera este pico, cuya reducción durante la reacción da lugar a la fase desulfurada con baja relación S/Ru. El S asociado a este pico es más lábil y esto sugiere que la especie a la que está asociado contiene muchos defectos o incluso indicar que forma parte de un material amorfo o muy poco cristalino. En la literatura se ha establecido claramente la existencia de RuS₂-amorfo, que no presenta un patrón XRD tipo pirita pero que tiene naturaleza diamagnética según la estructura d⁶ de bajo espín del RuS₂, e incluso se han reportado propiedades catalíticas para este material [17,18].

Es posible que el pico con máximo en ~513 K (495 y 530 K a $T_{\text{SULF}} = 573$ y 673 K) esté asociado **a la reducción de RuS₂-amorfo**. A medida que aumenta la T_{SULF} este pico desaparece del patrón de reducción, dando lugar a especies más estables, es decir, RuS₂-pirita. En los patrones de reducción, **el pico con máximo en 728, 774, 842 y 947 K ($T_{\text{SULF}} = 573, 673,$**

773 y 973 K, respectivamente) correspondería según esta interpretación a la reducción de RuS₂-pirita (seno más superficie).

Los resultados de TPS (Figura 1) permiten proponer que la fase poco cristalina se forma a baja T_{SULF} (365 K) y que se necesita una mayor temperatura para inducir la cristalización de RuS₂-pirita. Los patrones de reducción en la Figura 2 (A y B) indican que **a medida que se incrementa la T_{SULF} se obtiene más RuS₂-pirita en detrimento de RuS₂-amorfo.**

A la temperatura de sulfuración de 573 K el pico de reducción de **RuS₂-pirita es simétrico**, lo que implicaría que las partículas soportadas obtenidas a esa temperatura no tienen estructura pirita en la superficie. A partir de la sulfuración a 673 K el pico de reducción de RuS₂-pirita es **asimétrico**, lo que indica que la reducción de este compuesto se da en dos etapas sucesivas: reducción de superficie seguida de reducción del interior de las partículas, como se ha sugerido en la literatura. Las flechas de la Figura 2.B enfatizan las dos reducciones que integran el pico. En el catalizador sulfurado a 673 K las dos componentes del pico tienen la misma intensidad; a medida que se sulfura a mayor temperatura la intensidad de la componente de baja temperatura del pico (que representa la reducción de la superficie) disminuye en relación a la intensidad de la de alta temperatura (reducción del interior de las partículas). Este cambio en la forma del pico al aumentar la temperatura de sulfuración se explica con el tamaño de partícula, ya que la proporción de S presente en la superficie va disminuyendo a medida que la partícula crece con la temperatura de sulfuración. Es importante señalar que con esta interpretación **la diferencia en temperatura de reducción entre seno y superficie se conserva en todas las temperaturas de sulfuración y es cercana a 100 K** (representada en la Figura 2.B por la distancia entre las flechas).

Esta interpretación implica la coexistencia de RuS₂-pirita y de RuS₂-amorfo en el catalizador RuS_{2+x}/Al₂O₃ sulfurado y también que es el RuS₂-pirita el responsable de la actividad catalítica en la HDS de tiofeno. En las próximas secciones se discutirán experimentos que dan soporte a esta propuesta.

A. Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción del catalizador RuS_{2+x}/Al₂O₃ sulfurado a las diferentes T_{SULF} junto con el de Al₂O₃ se presentan en la Figura 4. Se señalan con un (*) las posiciones en donde se esperan los principales picos de difracción de RuS₂-pirita y se coloca una línea vertical punteada a 2 θ = 32, sitio en donde aparece el pico principal. A medida que se incrementa la T_{SULF} se desarrolla el patrón de difracción típico de RuS₂-pirita, es decir, empiezan a ser evidentes primero y crecen después los picos de difracción. El desarrollo del patrón indica un **incremento en la cantidad de centros de difracción asociados a la presencia de RuS₂-pirita**. Este resultado por sí solo fundamenta la propuesta de que **a medida que incrementa T_{SULF} se favorece la formación de RuS₂-pirita**. Como ya se mencionó, el RuS₂-amorfo no genera un patrón de difracción de rayos X y sólo un análisis detallado de los resultados arroja alguna luz sobre el tema.

El patrón de difracción de Al₂O₃ presenta dos picos anchos a $2\theta = 45.7$ y $2\theta = 66.8$. Entre $2\theta = 25$ y 42.5 hay una envolvente de difracción, característico de un sólido amorfo, que tiene un valor máximo en $2\theta = 37$. La presencia de ambos rasgos en el patrón indica que la alúmina es parcialmente amorfa.

En el patrón de difracción del catalizador sulfurado a 573 K todos los picos disminuyen su intensidad debido a la presencia de Ru en la superficie, que dispersa la radiación y da lugar a un efecto de dilución. Este patrón no presenta picos característicos de RuS₂-pirita y aparentemente sólo los rasgos de alúmina están presentes. Si se relaciona la intensidad del pico de alúmina en $2\theta = 66.8$ con el máximo de la envolvente de difracción en $2\theta = 37$ se obtiene prácticamente el mismo valor en Al₂O₃ y en el catalizador sulfurado a 573 K (Tabla 5). Pero si se relaciona la intensidad del pico de alúmina en $2\theta = 66.8$ con la intensidad de la envolvente en $2\theta = 32$ (pico principal de RuS₂) se observa que la relación disminuye de 3.8 en la alúmina a 2.5 en el catalizador sulfurado a 573 K (Tabla 5). Esto significa que en el difractograma del catalizador RuS_{2+x}/Al₂O₃ sulfurado a 573 K existe una contribución a la envolvente de difracción de un sólido amorfo además de la alúmina, la contribución del RuS₂-amorfo.

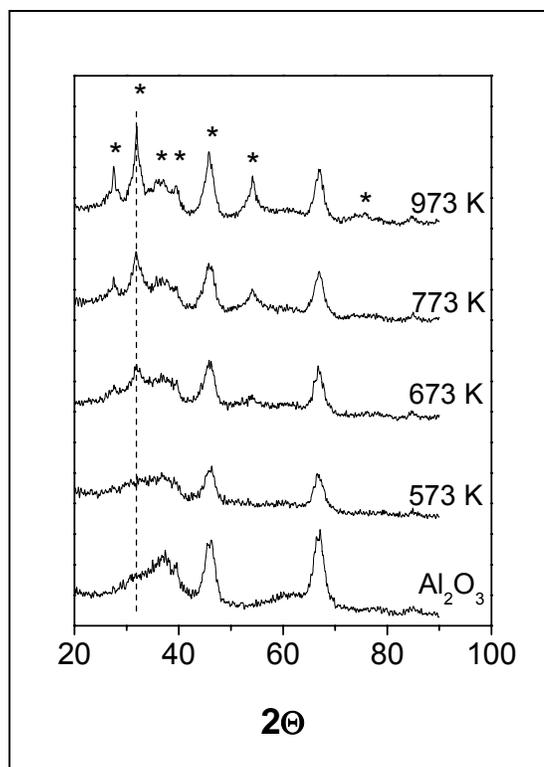


Figura 4. Patrones de difracción de XRD de Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃ sulfurado a 573, 673, 773, 973 K en H₂S(15 vol%)/N₂

	$I_{2\theta=66.8}/I_{2\theta=37}$ ($I_{\text{pico Al}_2\text{O}_3}/I_{\text{pico Al}_2\text{O}_3}$)	$I_{2\theta=66.8}/I_{2\theta=32}$ ($I_{\text{pico Al}_2\text{O}_3}/I_{\text{pico RuS}_2}$)
Al ₂ O ₃	1.8	3.8
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ (T _{SULF} =573 K)	1.7	2.5
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ (T _{SULF} =673 K)	-	1.3
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ (T _{SULF} =773 K)	-	0.8
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ (T _{SULF} =973 K)	-	0.6

Tabla 5. Relación de intensidad del pico característico de Rayos-X de γ -Al₂O₃ ($2\theta=66.8$ y $2\theta=37$) y de RuS₂ ($2\theta=32$).

Picos bien definidos correspondientes a RuS₂-pirita evolucionan de la envolvente de difracción a medida que se incrementa la T_{SULF}. La relación de intensidad entre el pico característico de alúmina y el pico característico de RuS₂-pirita se modifica con este parámetro, pasando de 2.5 cuando la sulfuración se realiza a 573 K a 0.6 cuando la T_{SULF} es de 973 K (Tabla 5), lo que indica que aún tomando como referencia interna en cada difractograma al pico característico de alúmina es evidente la mayor contribución de RuS₂ al patrón. La simple observación de los difractogramas de la Figura 4 revela que a 573 K e incluso a 673 K la contribución del RuS₂-amorfo al patrón total de XRD es relevante porque la forma de la envolvente de difracción entre 2 θ = 25 y 42.5 es diferente a la de la alúmina.

Sólo hay que agregar que la difracción de rayos-X es una técnica de bulto que no es capaz de discernir si la estructura RuS₂-pirita que se desarrolla con la temperatura de sulfuración se encuentra al interior o en la superficie de las partículas de RuS₂.

B. Microscopía electrónica de transmisión.

Se hicieron esfuerzos para intentar detectar las dos fases de sulfuro de rutenio (amorfo y pirita) con TEM en un microscopio de emisión de campo (JEM 2010F FASTEM). El haz emitido en este microscopio es extremadamente brillante y muy coherente, lo que permite una mejor observación de la muestra que la microscopía electrónica de transmisión convencional.

Las muestras analizadas se sulfuraron a 673 K, con la intención de tener las dos fases presentes en la superficie catalítica. En estos experimentos se buscaba encontrar material depositado que tuviera una relación estequiométrica S/Ru=2 y que no presentara el arreglo cristalino de pirita así como partículas con estructura pirita y estequiometría de RuS₂.

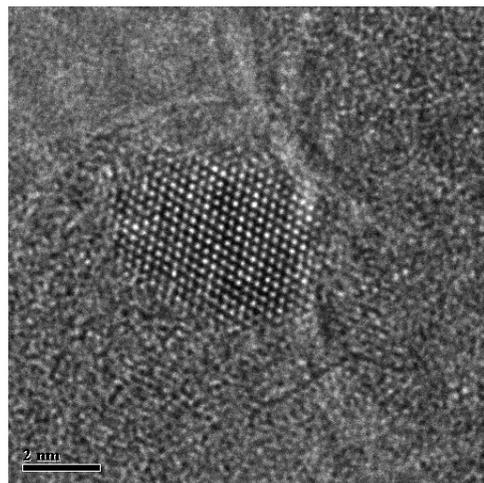


Figura 5. Micrografía del catalizador RuS₂/Al₂O₃ sulfurada a 673 K que muestra el arreglo hexagonal de la cara (111) del RuS₂-pirita.

La observación permitió distinguir partículas que exhibían la estructura hexagonal de los planos (111) de la estructura pirita, con lo que se mostró que cuando menos una parte del material tenía estructura RuS₂-pirita (Figura 5). A pesar de que no fue posible detectar el RuS₂-amorfo como se esperaba, se observó un comportamiento peculiar que pudiera ser una consecuencia de la presencia de este material en la superficie del catalizador: cuando el haz de electrones se enfocaba en una zona en donde evidentemente había material depositado sobre la alúmina se observaba una transformación en el material por la presencia del haz hasta que surgía el arreglo cristalino de los planos (111) de RuS₂-pirita. En otras palabras, por la acción del haz electrónico el material depositado adquiría la estructura tipo pirita. Este comportamiento no es raro, ya que se da el caso, en función de la muestra, de que el haz de

electrones induzca la cristalización durante la observación [19]. En la literatura se hace referencia a partículas de RuS₂ soportado en sílice, preparadas a las mismas condiciones que en este trabajo, describiéndolas como de “estabilidad débil” bajo el haz de electrones, aunque no se reporta el comportamiento aquí descrito [20].

En resumen, la microscopia electrónica permitió la observación de partículas de RuS₂ que ya tenían la estructura pirita y permanecían estables durante la observación y de otras partículas, probablemente RuS₂-amorfo, que por efecto del haz adquieren la estructura tipo pirita.

C. Análisis infrarrojo de CO adsorbido a baja temperatura

Con el propósito de caracterizar la naturaleza de la superficie de RuS₂ obtenida a diferentes temperaturas de sulfuración y su comportamiento ante una atmósfera reductora se realizaron experimentos de adsorción de CO analizado por FT-IR. Esta molécula se adsorbe en los sitios de coordinación insaturada del Ru y es extremadamente sensible a los de ambiente electrónico en el Ru. El CO es una base muy débil que interactúa con los centros metálicos a través del C. Si el metal tiene orbitales *d* poblados se produce una retrodonación electrónica desde el metal hacia los orbitales π^* vacíos del CO. Esto ocasiona que los orbitales de antienlace del CO, originalmente vacíos, estén parcialmente llenos, y en consecuencia el orden de enlace y la frecuencia de vibración del CO disminuyan. En el caso de RuS₂ la frecuencia de vibración disminuye de 2143 cm⁻¹ en el gas libre a 2070-2035 cm⁻¹ en el gas adsorbido en rutenio sulfurado (d⁶) [21,22]. La interacción CO–metal puede ser muy fuerte y estable.

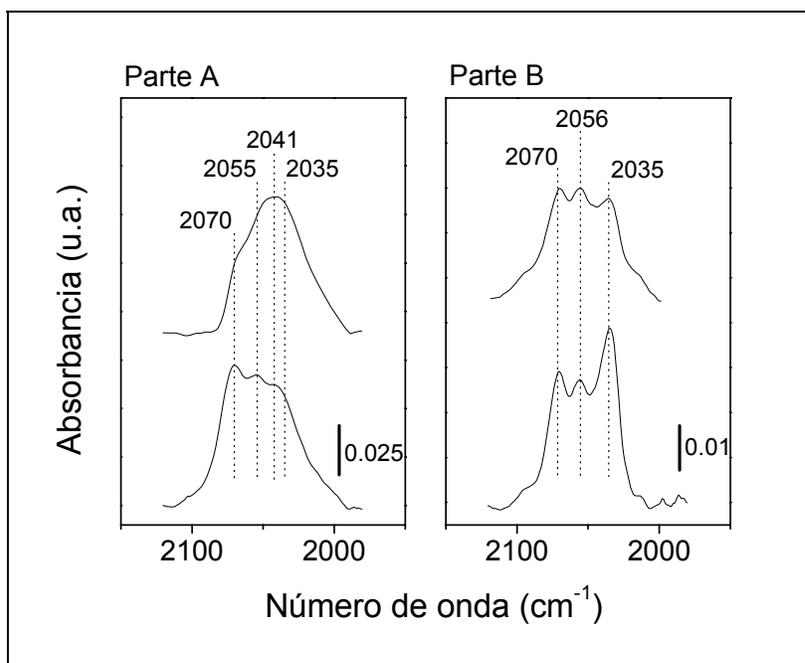


Figura 6. Espectros de CO adsorbido en RuS_{2+x}/Al₂O₃ sulfurado a 673 K (Parte A) y a 973 K (Parte B)

En la Figura 6 se presentan los espectros de infrarrojo de CO adsorbido en el catalizador Ru/Al₂O₃ sulfurado a 673 (Figura 6.A) y a 973 K (Figura 6.B). Los espectros inferiores corresponden a experimentos hechos con el catalizador recién sulfurado y los superiores son espectros que se tomaron después de someter a la muestra a un tratamiento con H₂S(15% v/v)/H₂ a 633 K durante 10 horas (ver descripción experimental).

El espectro del catalizador recién sulfurado a 673

K es más intenso que el del sulfurado a 973 K. Esto sugiere que la partícula de RuS₂ obtenida a 973 K es más grande y tiene menos sitios de Ru expuestos para la adsorción (y para la reacción). La adsorción de CO analizada por FT-IR es por tanto una técnica útil para poner en evidencia la pérdida de dispersión ocasionada por el incremento en la T_{SULF}.

El espectro de CO adsorbido en el catalizador recién sulfurado a 973 K está conformado por tres picos principales bien definidos, estrechos y simétricos, con máximos en 2070, 2056 y 2035 cm⁻¹. También contribuye al espectro un pico pequeño menos definido en 2093 cm⁻¹. Estos picos han sido reportados en la literatura y se han atribuido a sitios de coordinación insaturada de Ru²⁺ en RuS₂ con 1, 2, 3 o más vacantes de S [21,22]. Los autores proponen que los picos en 2070 y 2035 cm⁻¹ son las componentes de alta y baja energía respectivamente de la vibración de un dicarbonilo. La componente en 2070 cm⁻¹ proviene de la vibración simétrica del dicarbonilo y la de 2035 cm⁻¹ de la asimétrica.

La presencia de picos bien definidos en el espectro de CO adsorbido en el catalizador sulfurado a 973 K indica que el CO está asociado a átomos de rutenio superficiales que tienen características definidas y equivalentes. Esto sugiere que la superficie de las partículas de RuS₂ producidas a 973 K está bien definida y que tiene estructura pirita.

El espectro de CO adsorbido en Ru/Al₂O₃ recién sulfurado a 673 K presenta picos con máximos en 2070 y 2055 cm⁻¹ y no es evidente la presencia del pico pequeño en 2093 cm⁻¹. A diferencia del espectro obtenido sulfurando la muestra a 973 K, en este espectro los picos no están muy bien definidos. El espectro completo es más ancho y se enmarca en un intervalo mayor de energía (15 cm⁻¹ de más). El pico en 2035 cm⁻¹ presente en el espectro del catalizador sulfurado a 973 K y en los reportados en la literatura para RuS₂ [21,22] no está resuelto y en su lugar aparece un punto de inflexión a mayores números de onda en ~2041 cm⁻¹. Estas características del espectro de CO adsorbido sugieren que los diferentes centros catiónicos a los que se asocia el CO no son equivalentes y por ello el espectro está constituido de diversas contribuciones que dan lugar prácticamente a un solo pico ancho en todo el rango de energía con inflexiones más que con máximos en la zona de baja energía (2041 y 2055 cm⁻¹). Esto podría ser indicativo de que la superficie a la que está adsorbido el CO no está bien definida y, por tanto, de que no ha alcanzado la estructura de pirita.

Después del tratamiento a 633 K en H₂S(15% v/v)/H₂ el espectro de CO adsorbido en el catalizador sulfurado a 973 K presenta picos bien definidos y simétricos en las mismas posiciones, aunque las proporciones relativas entre ellos no se conservan. La relación I₂₀₇₀/I₂₀₃₅ es de 0.76 en el catalizador recién sulfurado y de 1.1 en el catalizador después del tratamiento con H₂S(15% v/v)/H₂. La intensidad relativa entre los picos de un doblete de NO está relacionada por la ecuación $I_{sim}/I_{asim} = \cot^2(\Theta/2)$, lo que quiere decir que el cambio en la relación de intensidades de un doblete tiene que ver con una variación en el ángulo entre los dos vibradores [23,24]. De esta manera, el cambio en la intensidad relativa de los picos de infrarrojo de CO adsorbido en la superficie del catalizador recién sulfurado respecto al catalizador que ha estado en condiciones similares a las de reacción se explica por el cambio de ángulo (ocasionado probablemente por la eliminación de S no estequiométrico de la superficie catalítica) y no se debe a un decremento de la banda en 2035 cm⁻¹.

El mismo tratamiento da lugar a cambios profundos en el catalizador sulfurado a 673 K. El espectro está constituido de un solo pico ancho con máximo en 2041 cm⁻¹ y un hombro en 2070 cm⁻¹. Como el pico es muy ancho, es posible que sea el resultado de vibraciones en 2035, 2041 y 2055 cm⁻¹ que no es posible distinguir. El inicio del espectro se desplaza 25 cm⁻¹ a menores energías con respecto al del catalizador recién sulfurado. De manera global, este desplazamiento indica que el Ru está en un ambiente severamente más desulfurado, en concordancia con los resultados de TPR-S y SEM-EDS (Tabla 4) que revelan una relación S/Ru total de 1.35 en promedio después del contacto con hidrógeno, y es probable que en la superficie esta relación sea aún menor.

La reducción debe producir Ru⁰ y por tanto en el espectro deberían encontrarse rasgos que correspondan al estado metálico junto con los de rutenio sulfurado. El inconveniente es que ambas especies (Ru⁰ y RuS₂) dan lugar a picos de infrarrojo traslapados. En la literatura se reporta que la adsorción de CO en Ru⁰ da lugar a picos de absorción en 2033 y 2016 cm⁻¹ [21,25]. Experimentos hechos con las muestras reportadas en este trabajo indican picos en 2029 y 2017 cm⁻¹ (no se muestran estos espectros). Es por ello que la clara asimetría a bajas energías que se desarrolla a causa del tratamiento con la corriente rica en hidrógeno pudiera ser indicativa de la participación de especies metálicas en el espectro global.

Tomando en cuenta que el coeficiente de extinción de CO adsorbido en rutenio metálico es más grande al del CO adsorbido en rutenio sulfurado (los espectros en el catalizador reducido son más intensos que los espectros en el catalizador sulfurado) y que en el espectro se tiene participación de las dos especies no se pueden sacar relaciones de intensidad entre los picos para determinar cuales son las especies que han disminuido proporcionalmente. Trabajando sólo en la zona en donde no hay traslape se tiene la relación entre los picos que corresponden a sitios de rutenio con un mayor entorno de S y se encuentra que la relación I_{2055}/I_{2070} en el catalizador recién sulfurado es de 0.93 y después del tratamiento es de 1.61. Esto pudiera indicar una baja considerable en la proporción de sitios de Ru que originalmente están asociados a una mayor cantidad de S para dar lugar a un mayor número de sitios desulfurados.

Es claro de estos experimentos que **las superficies que se obtienen al sulfurar Ru/Al₂O₃ a 673 y 973 K son diferentes y no reaccionan igual ante un tratamiento con una corriente rica en hidrógeno. La superficie producida a 973 K resiste a las atmósferas reductoras a alta temperatura, mientras que la producida a 673 se reduce considerablemente.** No es sorprendente que la actividad catalítica y la selectividad entre ellas varíen tanto como lo hacen. Según resultados publicados en la literatura el RuS₂-pirita permanece sin alteración y mantiene su estado de sulfuración con sólo unas cuantas partes por millón de H₂S en H₂ [15,16,26]. Esto sugiere que a 973 K sí se forma pirita, mientras que a 673 K se tiene cuando menos una mezcla entre RuS₂-pirita y probablemente RuS₂-amorfo.

D. Espectroscopia electrónica de catalizadores sulfurados.

Los espectros electrónicos son una herramienta poderosa para estudiar la estructura porque las transiciones electrónicas dependen de la geometría de los materiales. Para tener

más argumentos en la discusión de la formación de RuS₂-pirita y de la presencia de RuS₂-amorfo en catalizadores sulfurados a baja temperatura se hizo un estudio de DRS-UV-Visible con las muestras recién sulfuradas a 573 K, 673 K y 873 K.

El sulfuro de rutenio es un semiconductor con prometedoras aplicaciones en fotocatalisis. Presenta un valor de E_g (energía de banda prohibida) que varía entre 1.3 y 1.85 eV en mediciones hechas con monocristales [27-29]. En películas delgadas el valor de E_g se encuentra en ese rango de energía, 1.48 eV [30]. En partículas coloidales y en suspensiones de RuS₂/SiO₂ el valor reportado en la literatura es de 2.8 y 2.3 eV respectivamente [31,32]. **Las variaciones en E_g se atribuyen a los diferentes tamaños de la partícula de RuS₂: a mayor tamaño de partícula, menor valor de E_g .**

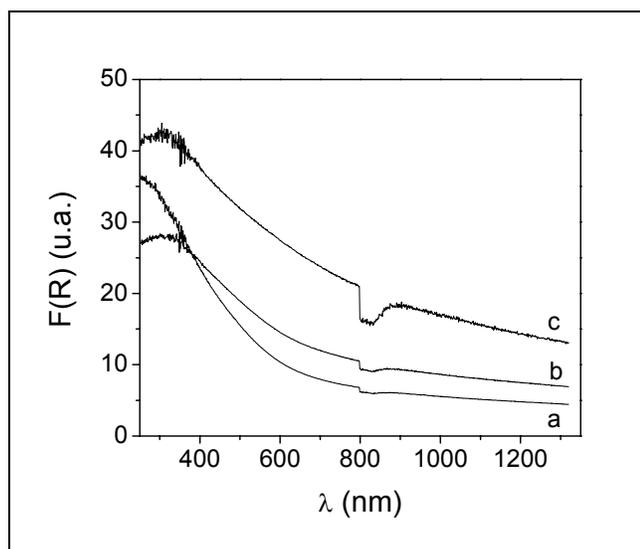


Figura 7. Espectros de DRS del catalizador Ru/Al₂O₃ sulfurado en H₂S(15% v/v)/N₂ a 973 K (a), 673 K (b), 573 K (c).

energía de la transición de banda a banda [32-34]. En partículas de RuS₂ soportadas o coloidales el inicio de esta transición de banda a banda se localiza entre 443-539 nm [31,32] y es evidente en la Figura 7 que a menores energías (mayor longitud de onda) las muestras absorben radiación.

Para entender esta absorción por debajo de la energía de transición de banda a banda es necesario discutir las propiedades electrónicas que provienen de la presencia de defectos en los materiales. En un sólido cristalino los iones ocupan posiciones equivalentes y en consecuencia se obtienen valores definidos de energía en las transiciones electrónicas (que de hecho permiten extraer conclusiones acerca de la estructura). Por ello, en un sólido cristalino se espera un borde de absorción con una energía precisa cuando se da una transferencia de la banda de conducción a la de valencia. Por el contrario, en un sólido amorfo no hay un ambiente único por lo que las transiciones electrónicas tienen características particulares. Los sólidos amorfos pueden tener intervalos de energía prohibida (band gap) reales, pero también **hay**

En la Figura 7 se muestran los espectros de absorción del catalizador Ru/Al₂O₃ sulfurado a 573 K (c), 673 K (b) y 973 K (a) en H₂S(15% v/v)/N₂. En esta figura se observa que las muestras absorben energía en todo el intervalo reportado; a una longitud de onda de 1300 nm el catalizador sulfurado a 973 K tiene una absorción con valor de F(R) igual a 4.5, a 673 K de 7 y a 573 K igual a 13.2. Alrededor de 880 nm inicia una disminución en la absorción que se corrige con el cambio de detector a 800 nm.

Según reportes de la literatura los sulfuros de metales de transición absorben energía (absorbancia ≠ 0) en el visible y en el infrarrojo por debajo de la

sólidos amorfos que no tienen un intervalo de energía prohibida, es decir, no tienen un rango finito de energía dentro del cual no hay estados electrónicos. Aún así tienen un intervalo de movilidad (movility gap), **que es un rango finito de energía por debajo del borde conocido como de movilidad en el cual existen solamente estados electrónicos localizados**. Por arriba del borde de movilidad los estados electrónicos están extendidos, formando propiamente una banda [35]. La Figura 8 ilustra estos conceptos, en donde las zonas grises representan estados electrónicos localizados.

Para determinar si en el caso del catalizador Ru/Al₂O₃ sulfurado a las diferentes temperaturas se obtiene el espectro correspondiente a un semiconductor con un intervalo de energías prohibidas y un borde de absorción definido conviene graficar $[F(R) * h\nu]^2$ contra la energía expresada en eV (Figura 9). La energía del inicio del borde de absorción que se obtiene de estas gráficas es de 2.1, 2.3 y 2.6 eV para el catalizador sulfurado a 573 K, 673 K y 973 K, respectivamente, y concuerda con los valores reportados en la literatura para partículas de RuS₂ soportadas [32]. Ese ligero desplazamiento a mayores energías a medida que se incrementa la temperatura de sulfuración es contrario a lo que se esperaría en función del crecimiento de la partícula, consecuencia de una mayor temperatura de sulfuración [1], por lo que se puede atribuir a un cambio en la naturaleza de la fase sulfurada más que a un crecimiento de la partícula.

A energías que están por debajo del borde de absorción se observa en la Figura 9 que mientras en el catalizador sulfurado a 973 K se tiene una región de energía entre 0.95 y ~2 eV en donde la variación de la absorción es mínima, en el catalizador sulfurado a 573 K no existe una zona equivalente, y la muestra incrementa su absorción continuamente en todo el rango de energías por debajo del borde. En el catalizador sulfurado a 673 K se tiene un comportamiento intermedio y la zona en donde prácticamente no hay un incremento de absorción es más estrecha, 0.95 - ~1.5 eV.

La absorción de radiación a energías por debajo del borde está asociada a defectos estructurales en el material (Figura 8). En la Figura 7 se observa que hay una tendencia en la absorción por debajo del borde ($\lambda > 477\text{-}590\text{ nm}$) en donde el catalizador sulfurado a 573 K

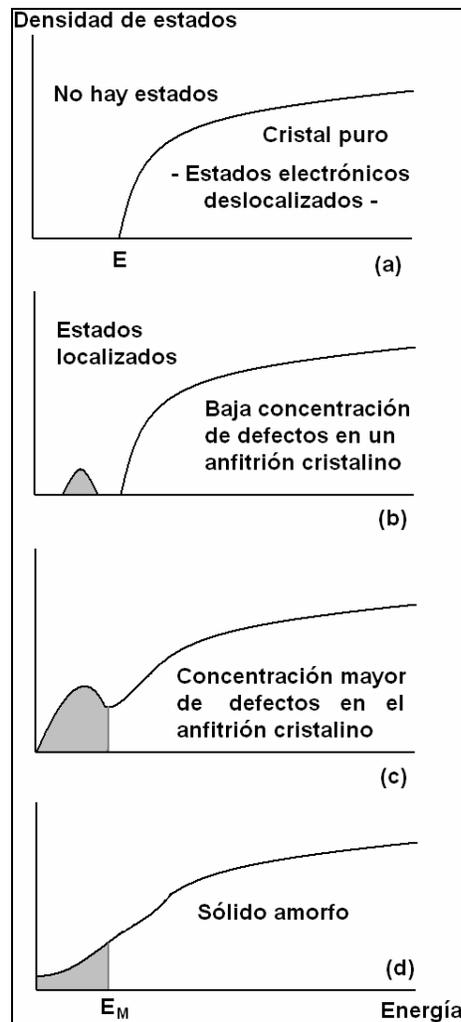


Figura 8. Representación esquemática de densidad de estados electrónicos en un material cristalino con un número de defectos creciente. Tomado de [35].

presenta la máxima absorción, seguido primero del catalizador sulfurado a 673 K y finalmente del sulfurado a 973 K. **Esta tendencia implica que el catalizador sulfurado a baja temperatura tiene más defectos y que el incremento en la temperatura de sulfuración disminuye la presencia de defectos en el material.**

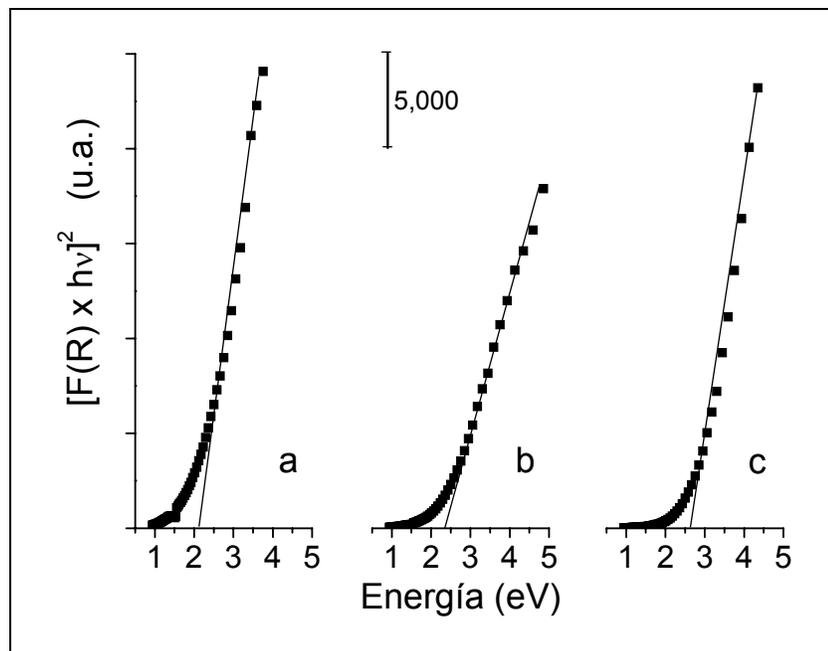


Figura 9. Borde de absorción de Ru/Al₂O₃ sulfurado a (a) 573 K, (b) 673 K y (c) 973 K.

En la Figura 9 se aprecia que en las muestras sulfuradas a 673 K y 973 K existe una zona de energía sin absorción seguida de un incremento notable de la misma. Estas características corresponden a un borde de absorción típico, de un material cristalino con un cierto número de defectos. La tendencia que muestra la absorción de la muestra sulfurada a 573 K corresponde más al esquema de densidad de estados presentado en la Figura 8.d: un incremento de estados localizados por

debajo del borde de movilidad que se continúa con la banda propiamente dicha. Es decir, el espectro electrónico del catalizador sulfurado a 573 K tiene la forma que corresponde a un sólido amorfo.

Se puede por tanto concluir de estos experimentos que en el catalizador sulfurado a 573 K la presencia en el espectro de las características del RuS₂ amorfo son dominantes. A medida que se incrementa la temperatura de sulfuración estas características desaparecen del espectro y dan lugar a la formación de un borde de absorción de un cristal con defectos. Es conveniente recordar que esta técnica espectroscópica caracteriza no sólo la superficie del cristal, sino también el interior del material.

Los defectos en la estructura que dan lugar a estados electrónicos localizados en el intervalo de energías prohibidas pueden ser vacantes de S en el en el sulfuro del metal de transición y en general cualquier defecto superficial. De esta manera los defectos detectables por espectroscopia electrónica pueden estar asociados a la actividad catalítica del catalizador - no hay que olvidar que los sitios catalíticamente activos son las vacantes de S en el sulfuro de rutenio-. De hecho, en el caso del MoS₂ se mostró una relación lineal entre la presencia de defectos en los bordes del cristal (medidos como la absorción de radiación a energías menores a las del borde) y la actividad catalítica [33]. Este es el origen de que en los espectros

electrónicos de sulfuros de metales de transición soportados se tenga absorción a energías por debajo del borde ($F(R) = 4.5$ a $\lambda=1300$ nm con Ru/Al₂O₃ sulfurado a 973 K, Figura 7.a): corresponde a la absorción que se da en la superficie del cristal.

El incremento de defectos en el catalizador Ru/Al₂O₃ sulfurado a menor temperatura pudiera corresponder a la disminución del tamaño de cristal, por lo que se esperaría que el catalizador sulfurado a bajas temperaturas fuera más activo en la lógica de más defectos mayor actividad catalítica. Sin embargo, en el caso del sulfuro de rutenio los defectos que se aprecian en las muestras recién sulfuradas no se traducen en una mayor actividad catalítica del catalizador. La razón es que esas estructuras defectuosas en el sólido amorfo desaparecen en la reacción de HDS.

Los espectros electrónicos del catalizador Ru/Al₂O₃ sulfurado a las diferentes temperaturas indican que a baja temperatura de sulfuración las características electrónicas del sulfuro de rutenio amorfo dominan el espectro del catalizador mientras que a alta temperatura de sulfuración se tiene un espectro típico de un material cristalino con defectos superficiales. Esta espectroscopia caracteriza superficie e interior de las partículas de RuS₂.

E. Selectividad inicial en la HDS de tiofeno.

El análisis de selectividad inicial en la HDS de tiofeno permite estudiar la formación de una superficie tipo pirita. De acuerdo a los resultados de Tatarchuk y colaboradores [15,16], una superficie con estructura pirita presenta una alta selectividad inicial hacia la formación de THT en la HDS de tiofeno. El notable incremento en la selectividad inicial (evaluada a 473 K) hacia la hidrogenación de tiofeno del catalizador Ru/Al₂O₃ en función de la T_{SULF} (Tabla 1), desde 0.9 hasta 3.6 al pasar de 573 K a 973 K, constituye una prueba de la aparición progresiva de superficie tipo pirita en el catalizador. **La fase RuS₂-pirita obtenida a 973 K, que mantiene una alta relación S/Ru durante la reacción, es la que despliega una mejor capacidad para hidrogenar al tiofeno produciendo THT a baja temperatura de reacción.**

En la hidrogenación de aromáticos la tendencia es opuesta, ya que el catalizador sulfurado a menor temperatura es el más activo en la hidrogenación de bifenilo [1]. Se realizaron experimentos adicionales de hidrogenación de naftaleno para confirmar que se tiene esta tendencia contraria.

T_{sulfuración} (K)	Conversión (%)
673 K	81.3
773 K	34.2
973 K	24.8

Tabla 6. Actividad catalítica en la hidrogenación de naftaleno del catalizador Ru/Al₂O₃ sulfurado en H₂S(15% v/v)/N₂. Condiciones de reacción: 593 K y 950 psias de H₂.

En la Tabla 6 se reporta la conversión obtenida a 593 K con los catalizadores sulfurados a diferentes temperaturas (673, 773, 973 K) y en este caso el catalizador sulfurado a baja temperatura (673 K) es el que tiene una mejor actividad catalítica.

Este comportamiento se atribuye en la literatura al diferente tamaño de partícula: partículas pequeñas, obtenidas a baja temperatura de sulfuración, exhiben planos (111) responsables de la HID y partículas grandes, producidas a mayores temperaturas de sulfuración, presentan planos (210) responsables de la HDS [1]. Sin embargo, esta explicación no considera la fuerte desulfuración que sufre durante la reacción el catalizador sulfurado a baja temperatura y las implicaciones que tiene la desulfuración para cada reacción (HDS e HID).

En la superficie del RuS₂-pirita obtenido a 973 K (S/Ru=2 en reacción) hay pares de azufre que disocian hidrógeno [16], y lo pueden transferir al tiofeno enlazado a través del átomo de S a los sitios de coordinación insaturada del rutenio [36], haciendo que el catalizador sea muy activo. Para la hidrogenación de naftaleno la molécula se adsorbe al catalizador a través de la nube π [36] y es probable que la alta densidad electrónica proveniente de la presencia de un exceso de S en la superficie inhiba la adsorción de los anillos aromáticos, ocasionando que el catalizador con estructura pirita exhiba una baja actividad catalítica en hidrogenación.

En el catalizador desulfurado que resulta de la sulfuración a baja temperatura no existe tal impedimento porque el hidrógeno de la reacción elimina parte del azufre y con ello facilita la adsorción del naftaleno para su posterior hidrogenación. Además, la reducción de RuS₂ debe dar lugar a la formación de rutenio metálico, lo que favorece la hidrogenación de naftaleno y, en consecuencia, el catalizador sulfurado a baja temperatura es más activo.

El catalizador desulfurado es menos activo en la HDS porque la reducción implica pérdida de fase activa, es decir, se pierde RuS₂ para dar lugar a la formación de Ru metálico y éste no es activo en la HDS.

Este resultado señala que para conseguir la hidrogenación de moléculas azufradas con la intención de favorecer la HDS es conveniente utilizar un catalizador de rutenio sulfurado que mantenga una relación S/Ru cercana 2 en la reacción.

En resumen, el análisis de los patrones de reducción de Ru/Al₂O₃ sulfurado a diferentes temperaturas permitió proponer: (a) la coexistencia de RuS₂-pirita y RuS₂-amorfo en la superficie catalítica, (b) que el RuS₂-pirita es el responsable de la actividad catalítica en la HDS de tiofeno y (c) que éste se obtiene a altas T_{SULF}. Apoyando esta propuesta, la difracción de rayos-X mostró que con la T_{SULF} se desarrollan los picos de RuS₂-pirita, sin distinguir si esto pasa al interior o en la superficie de las partículas soportadas. Por otro lado el análisis del desarrollo de la selectividad inicial en la HDS de tiofeno hacia la producción de THT muestra que la superficie las partículas de RuS₂ está cambiando con la T_{SULF} para dar lugar a la aparición de RuS₂-pirita. Esta fase despliega una mejor capacidad para hidrogenar al tiofeno, por lo que si se quiere conseguir la hidrogenación de moléculas azufradas con la intención de favorecer la HDS es conveniente utilizar un catalizador de RuS₂ que mantenga una alta relación S/Ru. La microscopia electrónica mostró la presencia de partículas de RuS₂-pirita y de otro material que se ordena por efecto del haz electrónico, probablemente RuS₂-amorfo. La

adsorción de CO puso en evidencia que la superficie que se obtiene a 973 K es diferente a la obtenida a 673 K y que sólo a 973 K se tiene una superficie estable de RuS₂-pirita que resiste sin cambios notables la presencia de altas concentraciones de hidrógeno a altas temperaturas. Finalmente, el espectro electrónico, que caracteriza seno y superficie del material, mostró que a alta temperatura se obtiene un espectro electrónico típico de un material cristalino con defectos superficiales y que a baja temperatura de sulfuración el espectro electrónico está dominado por las características electrónicas del sulfuro de rutenio amorfo.

3.5 Sulfuración con hidrógeno.

Está bien documentado en la literatura que la sulfuración con hidrógeno en la corriente sulfurante da lugar a una fase desulfurada con una relación S/Ru inferior a dos, que tiene una baja actividad catalítica en HDS [37]. Por otro lado, en este trabajo se ha mostrado que la sulfuración en ausencia de hidrógeno a baja temperatura produce una fase bien sulfurada, con relación S/Ru > 2, pero que se reduce parcialmente durante la reacción. Para estudiar si la desulfuración sufrida durante la reacción es equivalente a la desulfuración que se obtiene al sulfurar en presencia de hidrógeno se realizaron experimentos adicionales de TPR-S en muestras recién sulfuradas con H₂S(15% v/v)/H₂ y después de reacción.

En la Figura 10 se reportan los patrones de reducción de Ru/Al₂O₃ recién sulfurado a 673 K en H₂S(15% v/v)/H₂ (Fig. 10.a) y después de permanecer en HDS de tiofeno durante 48 h (Fig. 10.b). En el primero se observa reducción en las dos zonas de temperatura (tomando como referencia 633 K). La reducción en la zona de baja temperatura corresponde al Ru no estequiométrico. En la zona de alta temperatura se tiene sólo un pico, correspondiente a la reducción de la fase de rutenio sulfurado. La relación S/Ru estequiométrico en el catalizador recién sulfurado es igual a 1.5 (contra 2.35 del catalizador que se sulfura con H₂S(15% v/v)/N₂) mientras que la relación S/Ru del catalizador que ha sido sometido a condiciones de reacción es de 1.3. Estos resultados concuerdan con mediciones de TPR-S que reportan diferentes niveles de sulfuración alcanzados por catalizadores sulfurados con y sin H₂ en la corriente gaseosa [38] y un fuerte decremento en la relación S/Ru durante la reacción en catalizadores sulfurados en presencia de hidrógeno [39].

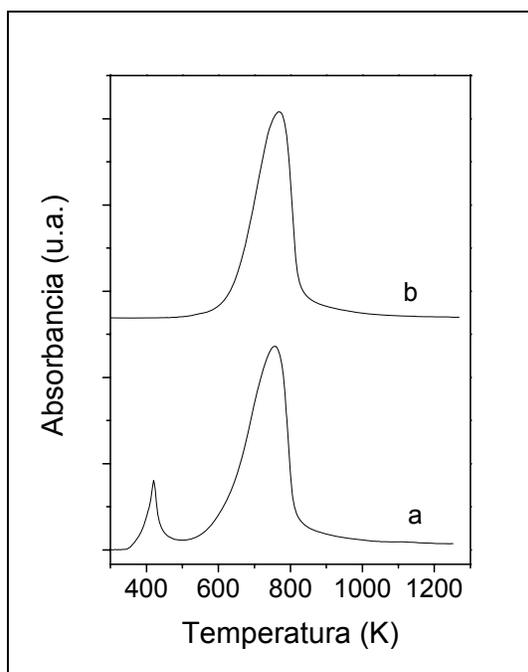


Figura 10. (a) TPR-S de Ru/Al₂O₃ recién sulfurado en H₂S(15% v/v)/H₂. (b) TPR-S D-HDS

Después de la HDS, las características de Ru/Al₂O₃ sulfurado en H₂S(15% v/v)/H₂ a 673 K son equivalente a las del catalizador sulfurado en H₂S(15% v/v)/N₂ a 573 K. La forma del patrón de

reducción (Figura 10.b y Figura 3.a), la relación S/Ru (1.3 Vs. 1.03), la velocidad de reacción (0.91×10^{-7} Vs 1.2×10^{-7} moles de tiofeno/seg-g_{catalizador}) y la selectividad inicial (0.9 en los dos casos) son prácticamente iguales.

Según estos resultados **la sulfuración en ausencia de hidrógeno y baja temperatura (573 K) genera una fase sulfurada que durante la reacción alcanza una baja relación S/Ru con pobre desempeño catalítico, equivalente a la obtenida al sulfurar con H₂S(15% v/v)/H₂ a 673 K.**

4. CONCLUSIONES.

✧ La determinación por TPR-S de la relación S/Ru de RuS_{2+x}/Al₂O₃ en muestras recién sulfuradas y después de HDS de tiofeno reveló que:

(a) La fase sulfurada obtenida en ausencia de hidrógeno (S/Ru>2) y baja temperatura sufre una reducción importante durante la reacción. El aumento en la temperatura de sulfuración se ve reflejado en un incremento en la relación S/Ru durante la reacción.

(b) La actividad en HDS es sensible a la relación S/Ru: a mayor nivel de sulfuración en la reacción, mejor actividad catalítica.

✧ En la hidrogenación de naftaleno se tiene la tendencia contraria: el RuS_{2+x}/Al₂O₃ obtenido a baja temperatura de sulfuración es más activo. Esto muestra que la capacidad para hidrogenar que tiene la fase desulfurada no se ve reflejada en un incremento en actividad catalítica de HDS. Para conseguir la hidrogenación de moléculas azufradas con la intención de favorecer la HDS es conveniente utilizar un catalizador de rutenio sulfurado que mantenga una alta relación S/Ru en la reacción.

✧ El análisis de los patrones de reducción de RuS_{2+x}/Al₂O₃ sulfurado a diferentes temperaturas permitió proponer:

(a) la coexistencia de RuS₂-pirita y RuS₂-amorfo en el catalizador,

(b) que el RuS₂-pirita es el responsable de la actividad catalítica en la HDS de tiofeno y

(c) que a medida que se incrementa la temperatura de sulfuración se aumenta la proporción de RuS₂-pirita en el catalizador, en detrimento del RuS₂-amorfo.

✧ El estudio de difracción de Rayos-X mostró que el incremento en la T_{SULF} favorece la formación de RuS₂-pirita, sin distinguir si esto pasa al interior o en la superficie de las partículas soportadas.

✧ El espectro electrónico del RuS₂ depositado en alúmina generado a baja temperatura de sulfuración está dominado por las características de un sólido amorfo. El incremento en la temperatura de sulfuración da lugar a un sulfuro de rutenio cuyo espectro presenta el borde de absorción típico de un semiconductor cristalino con defectos superficiales. Estas características provienen del interior y de la superficie del RuS₂.

✧ Los defectos superficiales detectados por espectroscopia electrónica incluyen a los sitios catalíticamente activos -vacantes de S en la superficie del sulfuro-. En el RuS_{2+x}/Al₂O₃ la

mayor cantidad de defectos del catalizador no se traduce en una mayor actividad catalítica seguramente porque las estructuras defectuosas del sólido amorfo desaparecen durante la reacción de HDS.

✧ La adsorción de CO analizada por IR mostró por su lado que las superficies que se obtienen al sulfurar a baja y alta temperatura son diferentes y no se comportan igual en la reacción. Sólo a 973 K se obtiene una superficie estable de RuS₂-pirita que resiste sin cambios notables la alta concentración de hidrógeno a alta temperatura. En concordancia con este resultado, se desarrolla una mayor selectividad inicial hacia la producción de tetrahidrotiofeno, típica de superficies RuS₂ tipo pirita.

✧ Finalmente, se estableció que la sulfuración en ausencia de hidrógeno y baja temperatura puede generar una fase sulfurada que durante la reacción alcanza una baja relación S/Ru con pobre desempeño catalítico, equivalente a la obtenida al sulfurar con hidrógeno en la corriente de sulfuración.

5. BIBLIOGRAFIA.

- [1] J. A. De los Reyes, M. Vrinat, C. Geantet y M. Breyse, *Catal. Today* **10** (1991), p. 645.
- [2] P. J. Mangnus, A. Riezebos, A. D. van Langeveld y J. A. Moulijn, *J. Catal.* **151** (1995), p. 178.
- [3] C. Geantet, C. Calais y M. Lacroix, *C.R. Acad. Sci. Paris* **315** (1992), p. 439.
- [4] J. A. De los Reyes, M. Vrinat, C. Geantet, M. Breyse y J. G. Grimblot, *J. Catal.* **142** (1993), p. 455.
- [5] G. Berhault, M. Lacroix, M. Breyse, F. Maugé, J. C. Lavalley y L. Qu, *J. Catal.* **170** (1997), p. 37.
- [6] F. Lebruyère, M. Lacroix, D. Schweich y M. Breyse, *J. Catal.* **167** (1997), p. 464.
- [7] M. Breyse, C. Geantet, M. Lacroix, J. L. Portefaix y M. Vrinat, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* (1994), p. 587.
- [8] M. Lacroix, S. Yuan, M. Breyse, C. Dorémieux-Morin y J. Fraissard, *J. Catal.* **138** (1992), p. 409.
- [9] H. Jobic, G. Clugnet, M. Lacroix, S. Yuan, C. Mirodatos y M. Breyse, *J. Amer. Chem. Soc.* **115** (1993), p. 3654.
- [10] H. Jobic, M. Lacroix, T. Decamp y M. Breyse, *J. Catal.* **157** (1995), p. 414.
- [11] M. Breyse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix y G. Perot, *Catal. Rev.* **44** (2002), p. 651.
- [12] M. Breyse, M. Cattenot, V. Kougionas, J. C. Lavalley, F. Maugé, J. L. Portefaix y J. L. Zotin, *J. Catal.* **168** (1997), p. 143.
- [13] C. Sun, M. J. Peltre, M. Briend, J. Blanchard, K. Fajerweg, J.-M. Krafft, M. Breyse, M. Cattenot y M. Lacroix, *Appl. Catal., A* **245** (2003), p. 245.

- [14] M. Lacroix, C. Dumonteil y M. Breyse, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* (1998), p. 35.
- [15] Y.-J. Kuo y B. J. Tatarchuk, *J. Catal.* **112** (1988), p. 229.
- [16] Y.-J. Kuo, R. A. Cocco y B. J. Tatarchuk, *J. Catal.* **112** (1988), p. 250.
- [17] J. D. Passaretti, R. B. Kaner, R. Kershaw y A. Wold, *Inorg. Chem.* **20** (1980), p. 501.
- [18] A. Ishiguro, T. Nakajima, T. Iwata, M. Fujita, T. Minato, F. Kiyotaki, Y. Izumi, K.-i. Aika, M. Uchida, K. Kimoto, Y. Matsui y Y. Wakatsuki, *Chem. Eur. J.* **8** (2002), p. 3260.
- [19] P. Santiago. 2005.
- [20] M. Aouine, C. Geantet y T. Epicier, *Catal. Today* **66** (2001), p. 91.
- [21] G. Berhault, F. Maugé, J. C. Lavalley, M. Lacroix y M. Breyse, *J. Catal.* **189** (2000), p. 431.
- [22] K. Hadjiivanov, J. C. Lavalley, J. Lamotte, F. Maugé, J. Saint-Just y M. Che, *J. Catal.* **176** (1998), p. 415.
- [23] L. Portela, P. Grange y B. Delmon, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **37** (1995), p. 699.
- [24] J. L. García-Fierro y J. García de la Banda, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **28** (1986), p. 265.
- [25] J. A. De los Reyes, M. Vrinat, M. Breyse, F. Maugé y J. C. Lavalley, *Catal. Lett.* **13** (1992), p. 213.
- [26] M. Zdrzil, *Catal. Today* **3** (1988), p. 269.
- [27] H. Ezzaouia, R. Heindl, R. Parsons y H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem.* **145** (1983), p. 279.
- [28] H.-M. Kühne y H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem.* **201** (1986), p. 263.
- [29] R. Bichsel, F. Levy y H. Berger, *J. Phys. C* **17** (1984), p. L19.
- [30] K. Gurunathan, K. R. Murali, V. Subramanian, N. Rangarajan y A. S. Lakshmanan, *Mater. Res. Bull.* **30** (1995), p. 1579.
- [31] M. Ashokkumar, A. Kudo y T. Sakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1995), p. 2491.
- [32] K. Hara, K. Sayama y H. Arakawa, *Appl. Catal., A* **189** (1999), p. 127.
- [33] C. B. Roxlo, M. Daage, A. F. Ruppert y R. R. Chianelli, *J. Catal.* **100** (1986), p. 176.
- [34] J. Ramírez, L. Cedeño y G. Busca, *J. Catal.* **184** (1999), p. 59.
- [35] W. Hayes y A. M. Stoneham. *Defects and defects processes in nonmetallic solids*; Dover Publications, 2004.
- [36] B. S. Clausen, H. Topsøe y F. E. Massoth. *Hydrotreating catalysis*; Springer, 1996.
- [37] B. Moraweck, G. Bergeret, M. Cattenot, V. Kougionas, C. Geantet, J. L. Portefaix, J. L. Zotin y M. Breyse, *J. Catal.* **165** (1997), p. 45.
- [38] M. Wojciechowska, M. Pietrowski y B. Czajka, *Catal. Today* **65** (2001), p. 349.
- [39] A. Ishihara, M. Nomura y T. Kabe, *J. Catal.* **150** (1994), p. 212.

CAPÍTULO 3. RuS₂ SOPORTADO EN Al₂O₃ -Estudio de precursores-

1. INTRODUCCIÓN.	52
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	53
2.1 Preparación de los catalizadores	53
2.1.1 Catalizadores preparados con Ru(NO)(NO ₃) ₃	53
2.1.2 Catalizadores preparados con RuCl ₃ ·xH ₂ O	54
2.1.3 Catalizadores preparados con RuCl ₃ ·xH ₂ O + NH ₂ -NH ₂	55
2.1.4 Catalizadores preparados con [Ru(NH ₃) ₆]Cl ₃	55
2.1.5 Catalizadores preparados con Ru ₃ (CO) ₁₂	56
2.2 Pruebas de actividad catalítica.	56
2.3 Microscopia electrónica de barrido y de transmisión.	57
2.4 Análisis infrarrojo de moléculas sonda adsorbidas.	57
2.5 Reducción a temperatura programada.	58
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	59
3.1 Pruebas de actividad catalítica.	59
3.1.1 Hidrodesulfuración de tiofeno.	59
3.1.2 Hidrogenación de naftaleno.	60
3.2 Microscopia electrónica de transmisión.	62
3.3 Microscopia electrónica de barrido.	65
3.4 Análisis infrarrojo de moléculas sonda adsorbidas.	67
3.4.1 Análisis infrarrojo de NO adsorbido.	68
3.5 Reducción a temperatura programada.	74
4. CONCLUSIONES.	80
5. BIBLIOGRAFIA.	81

1. INTRODUCCIÓN.

En el capítulo anterior se mostró que para obtener un catalizador RuS₂/Al₂O₃ preparado con RuCl₃·xH₂O **que sea estable en las condiciones de reacción de HDS** es necesario activar a alta temperatura ($T_{\text{sulfuración}}=973$ K) en una corriente gaseosa libre de hidrógeno (H₂S(15% v/v)/N₂). Una consecuencia indeseable de la sulfuración en estas condiciones es que la sulfuración a alta temperatura genera partículas de RuS₂ grandes, es decir, da lugar a la pérdida de dispersión de la fase activa.

De manera general se sabe que las condiciones de preparación de los catalizadores soportados inciden en su comportamiento durante la reacción. Por ello, en el proceso de preparación se debe poner cuidado en las variables que puedan favorecer la transformación de todo el metal depositado hacia una fase que sea activa y permanezca estable durante la reacción. Es deseable también que la fase se encuentre lo más dispersa posible sobre el soporte.

Una de las variables de preparación que tiene gran incidencia en la actividad catalítica que despliega el catalizador en la reacción de HDS es la elección del precursor de Ru, compuesto químico que contiene en su formulación al metal de transición y que será destruido para formar el sulfuro del metal de transición. En la literatura se han reportado diferencias significativas en la actividad catalítica de catalizadores de rutenio sulfurado soportado en función del precursor [1-5] que de manera general han sido atribuidas a la **diferente dispersión alcanzada por la fase activa**. Es probable, sin embargo, que las diferencias en actividad que se observan sean consecuencia de que un precursor favorezca más que otro la formación de RuS₂, compuesto que, como ya se expuso, es difícil de obtener.

En este capítulo se estudiará la posibilidad de preparar a **temperatura de sulfuración convencional (673 K)** catalizadores de sulfuro de rutenio que desplieguen una alta actividad catalítica basada en la elección correcta del precursor. **Con el abatimiento de la temperatura de sulfuración se pretende obtener una mejor dispersión de la fase activa y con ello un mejor aprovechamiento de la carga de Ru en el catalizador**. Para ello se eligieron cinco compuestos entre los que estaban comercialmente disponibles para preparar los catalizadores: RuCl₃·xH₂O, Ru(NO)(NO₃)₃, [Ru(NH₃)₆]Cl₃, RuCl₃·xH₂O+NH₂-NH₂, Ru₃(CO)₁₂. El estado de oxidación del Ru en este grupo de precursores varía entre IV, III, II y 0. En algunos de estos compuestos la geometría está bien definida y el Ru ocupa posiciones tetraédricas (Ru(NO)(NO₃)₃), octaédricas ([Ru(NH₃)₆]Cl₃) u octaédricas distorsionadas (Ru₃(CO)₁₂), pero en el caso de RuCl₃·xH₂O el compuesto está formado por cadenas poliméricas no definidas. Se eligieron estos compuestos porque es probable que con este abanico de posibilidades de estados de oxidación y de geometrías de partida se produzca un catalizador de sulfuro de rutenio con alta actividad catalítica. Las disoluciones de algunos de estos compuestos presentan una activa química de disolución que debe tomarse en cuenta a fin de evitar la formación de polímeros, la oxidación o la hidrólisis de los cationes que contienen al Ru, ya que

todas estas transformaciones actúan en detrimento de la dispersión final del Ru en el catalizador, como se explicará en cada caso.

Para realizar este estudio se trabajará con catalizadores soportados en alúmina con una carga de 7% en peso de rutenio, igual a la del catalizador utilizado en el capítulo anterior. **La sulfuración de los catalizadores se realizará en una corriente de H₂S(15% v/v)/N₂ a 673 K.** Se determinará el comportamiento catalítico de las muestras en la hidrodesulfuración de tiofeno y la hidrogenación de naftaleno. Las muestras sulfuradas se caracterizarán con microscopía electrónica de transmisión (TEM) [TEM – Transmission Electron Microscopy] y de barrido con análisis EDS (SEM-EDS) [SEM-EDS – Scanning Electron Microscopy – Energy-Dispersive Spectrometry]. Se realizará el análisis infrarrojo de NO adsorbido en los catalizadores sulfurados y se estudiará la reducibilidad de la fase sulfurada con reducción de muestras sulfuradas a temperatura programada TPR-S [TPR-S Temperature Programmed Reduction of Sulfides].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1 Preparación de los catalizadores.

En esta parte del trabajo se utiliza γ -Al₂O₃ como soporte de los catalizadores. Se prepara a partir de la calcinación de bohemita, con el siguiente procedimiento:

- De temperatura ambiente se lleva a 550 °C a razón de 3 °C/min
- Se mantiene a 550 °C durante 4 h

Las propiedades texturales del material obtenido se resumen a continuación:

Área BET	237 m ² /g
Volumen de poro	0.52 cm ³
Diámetro promedio de poro	87 Å

2.1.1 Catalizadores preparados con Ru(NO)(NO₃)₃

En el compuesto Ru(NO)(NO₃)₃ el estado de oxidación del Ru es (III). Las disoluciones acuosas de Ru(NO)(NO₃)₃ recién preparadas sufren una serie de transformaciones a temperatura ambiente, como: a) formación de especies catiónicas y aniónicas, b) cambios de color, es decir, cambios en la absorción espectroscópica, c) liberación de H⁺ y NO₃⁻ [6]. Además, el contacto de la disolución con aire y luz genera una lenta oxidación de Ru(III) para formar un polímero de Ru(IV). Todos estos cambios del Ru(NO)(NO₃)₃ afectan desfavorablemente la dispersión final del Ru en el catalizador. Sin embargo, si las condiciones de preparación se controlan adecuadamente evitando la luz y el aire se obtiene una disolución estable de Ru(NO)(NO₃)₃ con complejos mononucleares (no poliméricos) [7], que favorecerá, en principio, una mejor dispersión del Ru(III) en el catalizador.

Procedimiento de impregnación húmeda. En esta preparación se utiliza un volumen de impregnación de 2.5 veces el volumen de impregnación incipiente de la alúmina, que es de 1

ml/g de γ -Al₂O₃. A continuación se describen los pasos y los cuidados que deben tomarse durante la preparación de los catalizadores.

- Se prepara una disolución acuosa de Ru(NO)(NO₃)₃ en un vaso de precipitados cubierto para evitar la luz y provisto de un sistema de agitación magnética. No se ha reportado la formación de polímeros del compuesto a una concentración molar de Ru similar a la necesaria para la preparación del catalizador.
- Se evita la presencia de aire manteniendo una corriente continua de N₂ en el vaso de preparación.
- Se adiciona 1 ml de HNO₃ a la disolución para llevar el pH de 5 a 1, a fin de impedir la hidrólisis, estabilizar a los iones y evitar la formación de polímeros. Se ha reportado que la dispersión del Ru no se ve afectada ni por la carga de metal (en un intervalo de 0.7 a 5%) ni por el pH de preparación (de 0.5 a 3.5) [8], por lo que la preparación del catalizador se realiza con una disolución de pH=1.
- Se deja madurar la disolución durante 24 horas en estas condiciones para permitir que alcance el equilibrio.
- Se agrega la alúmina a la disolución de Ru(NO)(NO₃)₃.
- Se permite el contacto entre el sólido y la disolución mediante agitación durante 24 horas.
- Se elimina el exceso de líquido por medio de agitación en corriente de aire a temperatura ambiente.
- La muestra se lleva a sequedad en un desecador con vacío dinámico.
- Finalmente, la muestra se almacena en un frasco ámbar dentro de un desecador a vacío, y se utiliza sin ningún tratamiento de secado previo a las evaluaciones catalíticas y caracterizaciones.

2.1.2 Catalizadores preparados con RuCl₃·xH₂O

El cloruro de rutenio comercial (RuCl₃·xH₂O) es el compuesto de partida más utilizado para la preparación de compuestos y de catalizadores de rutenio. El RuCl₃·xH₂O es soluble en agua, mientras que el compuesto anhidro es prácticamente insoluble. Debido a su uso tan generalizado, a menudo se hace referencia al compuesto simplemente como RuCl₃ y es por ello que para nombrar a los catalizadores en este trabajo se omitirá “xH₂O” de la formulación.

El RuCl₃·xH₂O está compuesto por una mezcla heterogénea y poco definida de compuestos oxocloro e hidroxocloro, poliméricos y monoméricos, que contiene frecuentemente derivados nitrosilo. El estado de oxidación promedio en este compuesto es más cercano a Ru(IV) que a Ru(III) [9]. A pesar de su naturaleza compleja, este compuesto proporciona una forma de Ru que se utiliza con facilidad en la preparación de catalizadores.

Procedimiento de impregnación húmeda. Se utiliza un volumen de impregnación de 2.5 ml por gramo de γ -Al₂O₃ ($V_{\text{impregnación incipiente}} = 1 \text{ ml/g}$) y se realiza siguiendo las etapas:

- Se prepara una disolución acuosa de RuCl₃·xH₂O en la concentración adecuada para obtener cargas de 1, 3 y 7% en peso de Ru en el catalizador.

- La disolución se mantiene durante 10 h en agitación magnética en atmósfera de N₂ proporcionada por una corriente de gas dentro del recipiente de preparación.
- Se adiciona la γ -Al₂O₃ y se permite el contacto entre el sólido y la disolución durante 15 h.
- Se elimina el exceso de líquido con agitación en corriente de aire a temperatura ambiente.
- Se seca en una estufa a 373 K durante 12 h.
- Se almacena en un desecador a vacío y se utiliza sin ningún tratamiento de secado previo a las evaluaciones catalíticas ó caracterizaciones.

2.1.3 Catalizadores preparados con RuCl₃·xH₂O+NH₂-NH₂.

La adición de N₂H₄ a la disolución de RuCl₃·xH₂O reduce al Ru y lo lleva al estado de oxidación Ru(II), que es el que presenta el metal en el RuS₂. Es probable que durante la etapa de sulfuración esto represente una ventaja para obtenerlo.

Procedimiento de impregnación húmeda. Se utiliza un volumen de impregnación de 2.5 ml por gramo de γ -Al₂O₃, siguiendo los pasos:

- Se prepara una disolución acuosa de RuCl₃·xH₂O en la concentración adecuada para obtener cargas de 1 ó 7% en peso de Ru en el catalizador.
- La disolución se mantiene en agitación dentro de una campana de extracción y se va adicionando hidracina gota a gota. Se observa un burbujeo vigoroso debido a la formación de N₂, H₂ y NH₃ [10]. Después de unos minutos, la producción de gases cesa.
- La N₂H₄ se adiciona en relación de 2.5 ml de disolución de RuCl₃·xH₂O por 1 ml de N₂H₄.
- La disolución se mantiene durante 12 h en agitación magnética continua en una atmósfera de N₂ proporcionada por una corriente de gas dentro del recipiente de preparación.
- Se adiciona la γ -Al₂O₃ y se permite el contacto entre el sólido y la disolución durante 24 h.
- Se elimina el exceso de líquido con agitación en corriente de aire a temperatura ambiente.
- Se seca en una estufa a 373 K durante 12 h.
- Se almacena en un desecador a vacío y se utiliza sin ningún tratamiento de secado previo a las evaluaciones catalíticas ó caracterizaciones.

2.1.4. Catalizadores preparados con [Ru(NH₃)₆]Cl₃.

Los cristales de [Ru(NH₃)₆]Cl₃ son amarillos y sus disoluciones incoloras o ligeramente amarillentas, en función de la concentración. Las disoluciones acuosas a temperatura ambiente son particularmente inertes hacia las reacciones de sustitución, por lo que el catión [Ru(NH₃)₆]³⁺ se mantiene estable durante largos períodos [11] -algunos reportes indican que hasta por tres años-. En principio, el Ru mantendrá su coordinación octaédrica con NH₃ y permanecerá como monómero durante esta preparación. Sin embargo, existe la posibilidad de polimerización

oxidativa, particularmente favorecida por ambientes alcalinos, para formar trímeros conocidos como rutenio rojo ($[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4-\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$) y rutenio café ($[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4-\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_5]^{7+}$) [12-14]. A pesar de que se reporta la obtención de buenas dispersiones de partículas de Ru⁰ [11,15] y de RuS_{2-x} [16] en catalizadores preparados a partir de [Ru(NH₃)₆]Cl₃ polimerizado en rutenio rojo y/o rutenio café, es posible que se obtengan partículas más grandes a partir de estos trímeros. En esta preparación se pondrá atención en la química de disolución para evitar la formación de rutenio rojo y/o café.

Procedimiento de impregnación incipiente. Esta preparación se hace por el método de impregnación incipiente, utilizando un volumen de disolución que apenas moja al sólido. El volumen de impregnación incipiente de la alúmina es de 1 ml por gramo de sólido. Los primeros ensayos muestran que no es posible disolver la cantidad de [Ru(NH₃)₆]Cl₃ necesaria para impregnar y obtener un catalizador con 7% Ru en un solo paso, por lo que se hacen dos impregnaciones incipientes sucesivas.

- Se prepara una disolución acuosa de [Ru(NH₃)₆]Cl₃ con la concentración adecuada para obtener 7% de Ru (impregnación en dos pasos).
- La disolución se añade gota a gota a la alúmina con la ayuda de una jeringa de cromatografía.
- La muestra se seca a 373 K durante 16 horas.
- Se realiza la segunda impregnación.
- La muestra se almacena en un desecador a vacío y se utiliza sin ningún tratamiento de secado previo a las evaluaciones catalíticas ó caracterizaciones.

2.1.5 Catalizadores preparados con Ru₃(CO)₁₂.

Este compuesto ha sido utilizado con frecuencia como precursor para la preparación de catalizadores de sulfuro de rutenio soportado. El compuesto es estable y no se decompone durante el procedimiento de preparación siempre y cuando se controle la temperatura.

Procedimiento de impregnación con exceso de líquido. Se utiliza un volumen de impregnación de 12 ml por gramo de γ -Al₂O₃ y se siguen los pasos:

- Se prepara una disolución de Ru₃(CO)₁₂ en THF con la concentración necesaria para preparar el catalizador con 7% en peso de Ru.
- La disolución se mantiene en agitación durante 30 minutos a una temperatura de 318 K.
- Se adiciona la alúmina.
- Se permite el contacto entre el sólido y la disolución manteniendo la agitación y la temperatura a 318 K durante 2 h.
- Se evapora el disolvente en corriente de aire a la misma temperatura.
- La muestra preparada se almacena en un desecador a vacío y se utiliza sin ningún tratamiento de secado previo a las evaluaciones catalíticas ó caracterizaciones.

2.2 Pruebas de actividad catalítica.

Hidrosulfuración de tiofeno. Las pruebas de actividad catalítica en HDS se realizaron a presión atmosférica en un reactor de vidrio de flujo continuo empacado con 100 mg

de catalizador. Los productos de reacción se analizaron en línea por cromatografía de gases con un aparato Hewlett Packard 5890 Serie II. El catalizador se activa *in situ* e inmediatamente después de la sulfuración el catalizador se pone en contacto con una corriente de hidrógeno saturada con tiofeno a 274 K (1,100 ppm de S). Como primer paso, el catalizador se mantiene a una temperatura de reacción de 633 K hasta que no se observa cambio en la conversión (~15 h). En seguida se realizan medidas de la conversión de tiofeno en un intervalo de temperatura de 493 a 593 K.

Hidrogenación de naftaleno. Las pruebas se realizaron a 950 psias de presión de H₂, a una temperatura de 593 K, en un reactor por lotes marca Parr de 300 ml, con agitación de 700 rpm. La composición de la mezcla de reacción es 10% en peso de naftaleno, 85.8% de n-decano y 4.2% de CS₂ para tener 3.5% de S en la mezcla de reacción. La sulfuración se realiza a presión atmosférica en un reactor de flujo continuo durante 2 horas en H₂S(15% v/v)/N₂ a la T_{SULF} y el catalizador (150 mg) se trasvasa al reactor en atmósfera inerte de Ar. Los productos a las 24 horas de reacción se analizaron por cromatografía de gases con un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 Serie II.

2.3 Microscopia electrónica de barrido y de transmisión (SEM-EDS y TEM).

Los catalizadores sulfurados se estudiaron en un microscopio de barrido JEOL 5900-LV equipado con un sistema de análisis EDS Oxford. El catalizador se sulfura en forma de polvo fino en H₂S(15% v/v)/N₂ durante 2 h a 673 K. Para introducirlo en el microscopio se compacta manualmente la muestra hasta formar una película de aproximadamente 0.5 mm de espesor.

El polvo de catalizador sulfurado se caracteriza con microscopia electrónica de transmisión en un microscopio JEOL 2010 con microanálisis de energía dispersiva de Rayos-X EDS marca Oxford modelo Isis.

Preparación de la muestra para microscopia de transmisión. El catalizador sulfurado se trasvasa a un mortero de ágata lleno de heptano, en donde se vuelve a moler sumergido en el líquido. La mezcla catalizador-heptano se trasvasa a un vaso de precipitados que se coloca en un baño de agua con ultrasonido. La muestra permanece durante cinco horas en el ultrasonido y se toman cuidados para que el agua del tanque, y por tanto el catalizador, no se calienten. Después de este período de ultrasonido se deja reposar durante ½ h y finalmente con un capilar se toman unas gotas de la suspensión y se depositan en una rejilla cubierta de carbón, se evapora el disolvente con el calor de una lámpara y se introduce la muestra en el microscopio.

2.4 Análisis infrarrojo de moléculas sonda adsorbidas.

Adsorción de NO. Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro Nicolet 510 con una resolución de 4 cm⁻¹.

Preparación de la muestra. Los catalizadores se secan siguiendo el procedimiento utilizado durante la preparación. Se pulveriza el sólido con un mortero de ágata y el polvo fino que se obtiene se distribuye uniformemente y por compresión se forma una pastilla autosoportada de catalizador de ~10 mg/cm², que se confina al interior de una celda de IR.

Sulfuración. La pastilla se sulfura dentro de la celda en una corriente de H₂S(15% v/v)/N₂ calentando a razón de 10 K/min hasta 673 K y manteniendo esta temperatura por espacio de dos horas. Se enfría en la misma corriente y posteriormente se drena con nitrógeno para transportar la celda a la línea de vacío.

Tratamiento previo a la adsorción. Para preparar la muestra se somete a un tratamiento en vacío ($P = 2 \times 10^{-5}$ T) a temperatura de 723 K durante 2 horas.

Adsorción de la sonda y análisis por FT-IR. Se enfría la muestra, se agrega un pulso de 10 T de NO y se analiza con FT-IR. Posteriormente se evacua el gas de la celda y se toma el espectro que corresponde al NO quimisorbido en la superficie. En algunos casos la sonda se desorbe con temperatura, para lo cual se calienta la muestra bajo vacío hasta la temperatura deseada (323, 373, 423, 473, 523 K) y se mantiene durante 0.5 h en esas condiciones. El espectro correspondiente se toma a temperatura ambiente.

Adsorción de CO. Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro Nicolet con una resolución de 4 cm⁻¹.

Preparación de la muestra. Los catalizadores se secan siguiendo el procedimiento utilizado durante la preparación, seguido de una etapa de secado a 333 K. El sólido seco se pulveriza con mortero de ágata y con el polvo fino se forma una pastilla de catalizador de ~10 mg/cm², que se confina al interior de una celda de IR provista de ventanas de CaF₂.

Sulfuración. La sulfuración se realiza al interior de la celda a 673 K durante 2 h con una corriente de 30 ml/min de mezcla H₂S(30% v/v)/N₂. Después de drenar con nitrógeno se cierra la celda y se transporta al sistema de vacío.

Preparación de la superficie para la adsorción. Para preparar la muestra se somete a un tratamiento en vacío (10^{-6} T) a temperatura de 673 K durante 1 hora.

FTIR de CO adsorbido a 100 K en la superficie catalítica. La zona de infrarrojo de la celda se llena con nitrógeno líquido y se cuida que el nivel inicial se mantenga durante todo el experimento. Se cubre el área de muestra del espectrofotómetro a fin de evitar la condensación de humedad en las ventanas.

Primero se toma el espectro de la superficie limpia y posteriormente la muestra se pone en contacto con 1 Torr de CO, se permite el equilibrio, se evacua el gas de la celda con vacío (5×10^{-6} T) y se toma un espectro.

2.5 Reducción a temperatura programada (TPR-S).

Los experimentos se realizaron en un sistema equipado con un microrreactor conectado en línea con un espectrofotómetro UV-Visible Heλios α Unicam para medir la evolución de H₂S a una longitud de onda fija y con un detector de conductividad térmica (TCD) Gow-Mac para calcular la cantidad de H₂ consumida durante la reducción del sulfuro. Se utilizaron muestras recién sulfuradas *in situ* o catalizadores usados en las pruebas de actividad catalítica. La reducción se realiza calentando en una corriente de 25 ml/min de H₂ (70% v/v)/Ar a velocidad constante de 10 K/min desde temperatura ambiente hasta 1273 K. La corriente se salida del reactor se analiza con UV-Visible a 200 nm y, después de pasar por una trampa, con el TCD. Se obtiene trazas de producción de H₂S y de consumo de H₂ en función de la temperatura.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Pruebas de actividad catalítica.

3.1.1 Hidrodesulfuración de tiofeno.

Para conocer el efecto que tiene el precursor sobre la actividad catalítica se utilizó la HDS de tiofeno. En la Tabla 1 se reportan los valores de la velocidad de reacción medida a 553 K y en ella se observa que **la elección del precursor da lugar a diferencias en actividad catalítica de ~600%**. El catalizador más activo es el preparado a partir de Ru(NO)(NO₃)₃ y el menos activo se obtiene de Ru₃(CO)₁₂.

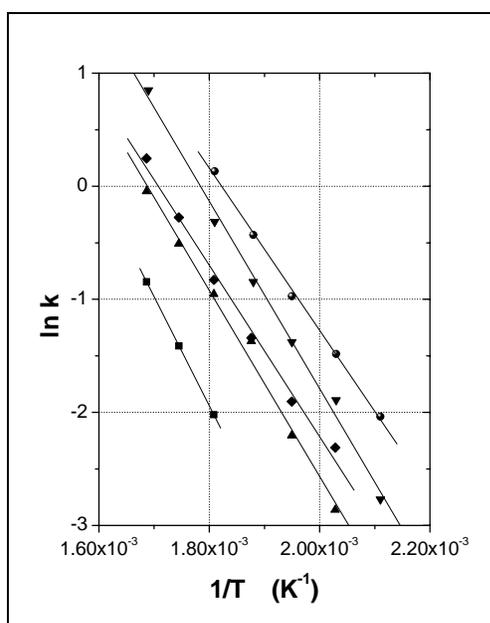


Figura 1. Gráficas de Arrhenius de RuS₂/Al₂O₃ preparado utilizando (■) Ru₃(CO)₁₂, (▲) RuCl₃·xH₂O, (◆) [Ru(NH₃)₆]Cl₃, (▼) RuCl₃·xH₂O+NH₂-NH₂, (●) Ru(NO)(NO₃)₃.

Se observa que mientras el valor de la constante de velocidad de la reacción de hidrogenólisis (k_{HDS}) varía muy poco en función del precursor, la constante de la reacción de hidrogenación (k_{HID}) aumenta de manera concordante con el incremento de actividad de los catalizadores. Existe pues una relación entre la capacidad que tiene el catalizador de hidrogenar al tiofeno a $X \approx 0$ y su actividad catalítica en todo el rango de temperaturas estudiado. En el capítulo anterior se mostró que una mayor cantidad de RuS₂ con estructura pirita en la superficie del catalizador da lugar a una selectividad inicial hacia THT más grande. **Es posible entonces que las diferentes características de los precursores den lugar a una mayor o**

Al graficar el ln de la constante de velocidad de reacción (k) contra el inverso de la temperatura absoluta (Figura 1) se obtiene una línea recta en los catalizadores preparados con los diferentes precursores. El valor de la energía de activación (E_a) que se calcula a partir de la pendiente de la recta es 14.4 kcal/mol para RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃, 16.6 kcal/mol para RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+N₂H₄, 15.1 kcal/mol para RuS₂/Al₂O₃-[Ru(NH₃)₆]Cl₃, 16.5 kcal/mol para RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ y 19.3 kcal/mol para RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂. Estos valores de E_a para la reacción y la linealidad en la relación entre el ln k y $1/T$ indican que el régimen cinético está controlando la reacción y que no se presentan problemas de transferencia de masa en la partícula de catalizador.

En cuanto a la selectividad inicial de la reacción (S_0), se encuentran diferencias significativas entre los catalizadores preparados a partir de los diferentes precursores. En la Tabla 2 se reportan los valores de k_{HID} , k_{HDS} , k_{TOTAL} y S_0 , evaluadas a una conversión cercana a cero ($X \approx 0$).

Catalizador	r x 10 ⁷
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -Ru(NO)(NO ₃) ₃	14.5
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -RuCl ₃ +N ₂ H ₄	11.4
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -[Ru(NH ₃) ₆]Cl ₃	7.4
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -RuCl ₃	6.4
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -Ru ₃ (CO) ₁₂	2.4

Tabla 1. Actividad catalítica (moles de tiofeno s⁻¹ g_{cat}⁻¹) a 533 K en la HDS de tiofeno de RuS₂/Al₂O₃ preparado con diferentes precursores.

menor formación de RuS₂-pirita. Esta es una de las vertientes que se estudiará en las caracterizaciones que a continuación se describen para intentar dar una explicación a las diferencias en actividad catalítica reportadas, pero también se cubrirán aspectos importantes como **tamaño de partícula, entorno electrónico de la fase sulfurada y nivel de sulfuración antes y después de la reacción.**

3.1.2 Hidrogenación de Naftaleno.

Para profundizar en el estudio de la actividad hidrogenante de estos catalizadores y ver si existe una tendencia en función del precursor utilizado en la preparación, se realizaron pruebas de actividad catalítica en la hidrogenación (HID) de naftaleno. En esta reacción modelo se tiene un primer producto al hidrogenar uno solo de los anillos, la tetralina, y su posterior hidrogenación genera la formación de *cis*-decalina y *trans*-decalina. La hidrogenación del primer anillo es más fácil que la completa hidrogenación de la molécula, por lo que la producción de *cis*-decalina y *trans*-decalina será un buen indicador del poder hidrogenante de los catalizadores. Los resultados de actividad catalítica se expresan en conversión de naftaleno, calculada con el análisis cromatográfico de la mezcla inicial y de los productos de reacción a las 24 horas.

Catalizador	k _{HID} x 10 ² ml min ⁻¹ g ⁻¹	k _{HDS} x 10 ² ml min ⁻¹ g ⁻¹	k _{TOTAL} ml min ⁻¹ g ⁻¹ [k _{HID} +k _{HDS}]	So
				$\left[\frac{k_{HID}}{k_{HDS}} \right]$
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -Ru(NO)(NO ₃) ₃	5.7	0.8	6.5	7.1
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -RuCl ₃ +N ₂ H ₄	3.5	0.5	4.0	6.8
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -[Ru(NH ₃) ₆]Cl ₃	1.8	0.8	2.6	2.2
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -RuCl ₃	1.6	0.7	2.3	2.2
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -Ru ₃ (CO) ₁₂	0.4	0.4	0.8	0.9

Tabla 2. Selectividad inicial a X≈0 en la reacción de HDS de tiofeno.

Catalizador	X de naftaleno (%)
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -Ru(NO)(NO ₃) ₃	37
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -RuCl ₃ +N ₂ H ₄	39
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -[Ru(NH ₃) ₆]Cl ₃	57
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -RuCl ₃	81
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -Ru ₃ (CO) ₁₂	75
NiMo	97

Tabla 3. Actividad catalítica en HID de naftaleno de RuS₂/Al₂O₃ preparado con diferentes precursores. T_{reac}=593 K, P=950 psias de H₂.

En la Tabla 3 se muestra que **la actividad catalítica varía hasta 220% en función del precursor elegido, con lo que se pone en evidencia que la reacción de hidrogenación de naftaleno es bastante menos sensible a este parámetro de preparación que la HDS de tiofeno**. De manera general se observa que la tendencia que muestra la actividad en HID es contraria a la de la HDS: **los catalizadores con mayor actividad hidrodesulfuradora (RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ y RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+N₂H₄) son menos activos en la hidrogenación de naftaleno y, por el contrario, los que hidrogenan mejor tienen un pobre desempeño en HDS de tiofeno (RuS₂ /Al₂O₃-RuCl₃ y RuS₂ /Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂).**

Al llevar a cabo la reacción con un catalizador comercial NiMo (IMP-DSD-5E+), que tiene un marcado carácter hidrogenante, se encuentra que la conversión alcanza el 97% en las mismas condiciones de reacción. Así, todos los catalizadores preparados son menos activos que el catalizador NiMo. En la literatura se reporta que los catalizadores a base de rutenio activados con hidrógeno en la mezcla sulfurante son mucho más activos en hidrogenación que los catalizadores convencionales [17,18]. Los resultados presentados aquí muestran que la fase **bien sulfurada** que se obtiene al evitar el hidrógeno durante la sulfuración no es tan activa en la hidrogenación de naftaleno, seguramente porque la sulfuración con hidrógeno en la corriente produce una fase sulfurada con islas de rutenio metálico, y los metales son unos catalizadores de hidrogenación muy activos.

A pesar de que no es posible comparar la selectividad en estos experimentos, ya que se hicieron a la misma temperatura y por ello las conversiones son diferentes, sí vale la pena señalar que, con mucha diferencia, el producto principal de reacción es la tetralina, incluso en el caso del catalizador NiMo. La proporción de *cis*-descalina y *trans*-decalina respecto a tetralina en los catalizadores de mayor actividad hidrogenadora es 70 veces menos en promedio, mientras que en los de menor actividad es de ~500 veces menos.

Al comparar la capacidad de hidrogenar naftaleno con la capacidad de hidrogenar tiofeno se encuentran tendencias contrarias ya que los catalizadores más activos en la HDS (los de menor actividad catalítica en HID) son los que tienen una mayor selectividad inicial hacia la producción de THT (Tablas 1, 2 y 3). Este comportamiento es peculiar porque los sitios activos

en ambas reacciones (HDS y HID) son los átomos de rutenio con coordinación insaturada. En el capítulo anterior se explicó que la mayor actividad en HDS está relacionada con la formación de una superficie de RuS₂ con estructura pirita y se dijo que es probable que la alta densidad electrónica proveniente de la presencia de un exceso de S en esta superficie inhiba la adsorción del naftaleno a través de la nube π y su posterior hidrogenación. Las moléculas azufradas no sufren de tal inhibición porque la adsorción se puede dar también a través de la molécula de S.

La elección del precursor da lugar a diferencias en actividad catalítica en HDS de tiofeno e HID de naftaleno. La incidencia de este parámetro de preparación en la actividad es mucho más significativa en el caso de la HDS.

La tendencia que muestra la actividad en HID es contraria a la de la HDS: los catalizadores más activos en HDS de tiofeno son los menos activos en HID de naftaleno.

Los catalizadores activos en HDS muestran una alta selectividad inicial hacia la hidrogenación de tiofeno.

La capacidad de hidrogenar es contraria a la de hidrodesulfurar. En la literatura esta característica se explica en función del tamaño de partícula: partículas pequeñas de RuS₂ serán buenas en la hidrogenación mientras que las grandes lo serán en la HDS [19]. A continuación se presenta un estudio de microscopía electrónica que proporcionará los datos de tamaño de partícula que permitirá discutir la tendencia en la actividad de estos catalizadores.

3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Los catalizadores bajo estudio tienen la misma carga de 7% en peso de Ru y diferencias en actividad catalítica de 600% (Tabla 1). Para saber si este comportamiento tiene relación con una diferente dispersión de la fase activa se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) con catalizadores sulfurados.

En general en todas las técnicas de caracterización de sólidos la preparación correcta de la muestra es fundamental para obtener un buen resultado experimental. En el caso de ésta técnica y de estos catalizadores, si la muestra no está bien preparada ni siquiera se observan partículas sobre el soporte. Es posible que el exceso de azufre que queda en el catalizador a causa de la sulfuración en H₂S(15% v/v)/N₂ dificulte las observaciones. Después de múltiples ensayos y fracasos, se estableció un procedimiento de preparación de muestras que permitió el estudio de los catalizadores sulfurados y que está descrito en la sección experimental. A pesar del gran número de fotos, y de veces que se repitió una muestra en algunos casos, la cantidad de partículas medidas finalmente no es muy grande (entre 40 y 180). Sin embargo, el tamaño de partícula promedio y las observaciones que se detallan a continuación permiten diferenciar entre los diferentes catalizadores preparados.

RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃. En esta muestra se observan partículas depositadas en el soporte. **Las partículas son prácticamente esféricas**, en concordancia con lo reportado en la literatura [16,20], y se encuentran aisladas unas de otras, distribuidas de manera homogénea. Las partículas tienen un tamaño promedio de 5.5 nm.

RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+N₂H₄. En este catalizador la mayor parte de las partículas tiene un tamaño inferior a 16 nm, pero además se encuentran partículas mucho más grandes. El tamaño de partícula promedio es de 10.2 nm.

Claramente las partículas son más grandes que en el catalizador preparado a partir de RuCl₃. Agregar hidracina a la preparación da lugar al aglomeramiento de la fase activa en la superficie del catalizador.

Para conocer la naturaleza de las partículas formadas gracias a la acción de la hidracina se utilizó el análisis EDS. Debe recordarse que el enfoque del haz de electrones permite el análisis puntual de una zona específica de la muestra. El radio del haz es del orden de 15 nm y las partículas en este catalizador varían en tamaño de 3 a 27 nm, así que en algunos casos el análisis es de una sola partícula y en otros de la partícula y su entorno.

Se analizaron partículas de diferentes tamaños y el análisis elemental revela fundamentalmente la existencia de partículas con una relación S/Ru cercana a la estequiométrica, pero también pone en evidencia la presencia de partículas de Ru altamente reducidas. El abanico de relaciones S/Ru es muy amplio y va desde 2.36 hasta 0.4. Es probable que **la hidracina ocasione la formación de partículas altamente reducidas, con un estado de oxidación cercano a cero, y que su sulfuración completa sea difícil de conseguir.**

Se tomaron algunos **patrones de difracción** para estudiar si se forman partículas metálicas por la acción de la hidracina, pero sólo se encontraron características de RuS₂ en todas las zonas estudiadas.

RuS₂/Al₂O₃-[Ru(NH₃)₆]Cl₃. Este es el catalizador que pudo estudiarse mejor, ya que presenta con claridad una gran cantidad de partículas diferenciadas del soporte. En este catalizador la fase activa se encuentra más **homogéneamente distribuida sobre el soporte**, con partículas pequeñas. El análisis estadístico de las mediciones revela que el tamaño promedio de las partículas es de 4.7 nm.

RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃. Este catalizador es muy difícil de observar pero se distinguen las partículas por la diferencia entre la red y la alúmina, sobre todo en micrografías de campo oscuro. En general da la impresión de que la alúmina se encuentra sobre la fase activa y que es esto lo que no deja ver las partículas; es como si estuvieran embebidas en el soporte. Probablemente debido al pH de preparación (pH=1) la alúmina se disolvió parcialmente y **quedó en la superficie una mezcla de fase activa y alúmina**, que no es fácil de diferenciar. El análisis estadístico de todas las mediciones arroja una media de 6.3 nm.

RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂. Las partículas observadas en esta muestra son **diferentes a las que se encuentran en los otros catalizadores estudiados**. Son pequeñas, están muy bien dispersas en la superficie del catalizador y se ven como un pequeño punto claro rodeado de algo más oscuro, **lo que sugiere una diferente composición de la partícula**. Las partículas

de este catalizador tienen un tamaño muy parecido. El análisis estadístico arroja un tamaño promedio de partícula de 1.6 nm. Se obtuvieron patrones de difracción de las partículas para tratar de determinar su composición; las características que se encontraron corresponden a RuS₂.

En la Figura 2 se encuentra comparado el tamaño de partícula promedio de todos los catalizadores sulfurados de la serie. Se observa que los diferentes precursores dan lugar a tamaños de partícula que en promedio varían desde 1.6 hasta 10.2 nm, **demonstrando que efectivamente la elección del precursor en la preparación del catalizador incide en la dispersión de la fase activa.**

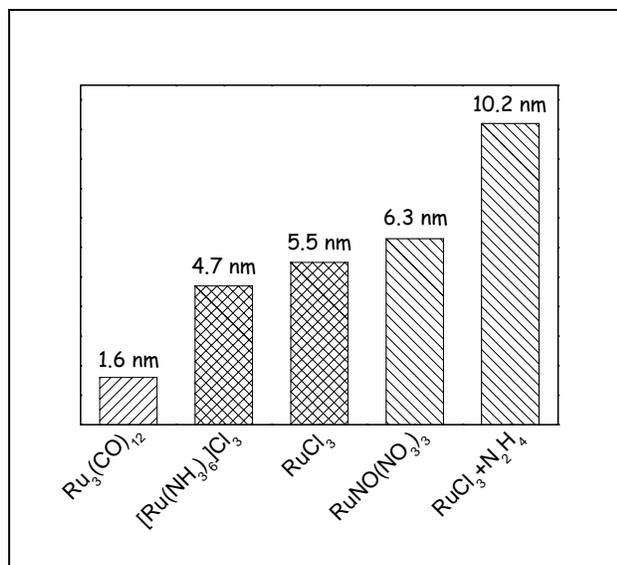


Figura 2. Tamaño de partícula de los catalizadores RuS₂/Al₂O₃ preparados con 7% de Ru a partir de diferentes precursores.

El Ru₃(CO)₁₂ da lugar a partículas muy pequeñas, de 1.6 nm, homogéneamente distribuidas en la superficie del catalizador, mientras que el RuCl₃+N₂H₄ genera partículas más grandes con un tamaño muy heterogéneo que va desde 3 hasta 27 nm (10.2 nm en promedio). A excepción del catalizador preparado con RuCl₃ + NH₂-NH₂, el tamaño de partícula promedio que se obtiene a partir de los diferentes precursores (entre 1.6 y 6.3 nm) está en el rango de los tamaños reportados en la literatura para catalizadores preparados a partir de RuCl₃, sulfurados a 673-873 K, soportados en diferentes materiales. En RuS₂/SiO₂ se han reportado partículas que varían entre 2 y 10 nm [20], y con tamaño promedio de 3.6 nm [21-23] y 5.3 nm [24]. En partículas depositadas en Al₂O₃ se reportan tamaños que varían entre 1 y 10 nm [19].

En los catalizadores de esta serie no hay una relación entre tamaño de partícula y actividad catalítica en HDS. Los catalizadores RuS₂/Al₂O₃-[Ru(NH₃)₆]Cl₃, RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ y RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ tienen partículas con tamaño similar (4.7, 5.5 y 6.3 nm) y la actividad catalítica del último de ellos es el doble que la de los otros dos (Tabla 1). Es cierto que las partículas de RuS₂ más chicas que se obtienen de Ru₃(CO)₁₂ son menos activas y que según la literatura los catalizadores con partículas más grandes exhiben mejor actividad en HDS, pero en esta muestra las micrografías sugieren una doble composición de las partículas, lo que se puede tomar como una evidencia de insuficiente sulfuración del catalizador. Se debe por tanto profundizar en la caracterización de los catalizadores a fin de discernir a que se deben atribuir las diferencias en actividad catalítica.

Al agregar hidracina en la preparación con RuCl₃·xH₂O se aglomera la fase activa y prácticamente se duplica el tamaño de las partículas. Esta aglomeración no genera una pérdida de actividad, sino al contrario, la actividad en HDS es ~75% más alta por la acción de la

hidracina. Se encuentra nuevamente el comportamiento de **pérdida de dispersión acompañada de mejora en la actividad catalítica y esto debe estar relacionado a un cambio intrínseco de la fase activa, esta vez en función del precursor.**

Los diferentes precursores dan lugar a tamaños de partícula que en promedio varían desde 1.6 hasta 10.2 nm.

El tamaño de las partículas en RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂ se distribuye en un amplio rango y algunas de ellas están altamente desulfuradas. En RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ las partículas de RuS₂ parecen estar embebidas en la alúmina. Las partículas de RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ son muy pequeñas y aparentemente tienen dos composiciones.

Los resultados muestran que no hay una relación directa entre tamaño de partícula y actividad catalítica y el ejemplo más claro es el que tres catalizadores que tienen partículas de rutenio sulfurado de tamaño similar difieren ampliamente en actividad catalítica. Además, sugieren que las partículas soportadas que se obtienen de la sulfuración de los diferentes precursores no tienen la misma composición y/o no son homogéneas. Por tanto, explicar las diferencias en actividad catalítica en función del tamaño de partícula resulta insuficiente y es necesario profundizar en la caracterización para brindar una explicación más amplia acerca del comportamiento de partículas de rutenio sulfurado obtenidas a partir de diferentes precursores.

3.3 Microscopia Electrónica Barrido (SEM-EDS).

Es posible que las variaciones en actividad catalítica estén relacionadas con el nivel de sulfuración alcanzado por cada catalizador en función del precursor utilizado en la preparación. Para estudiar esta posibilidad se hizo un estudio de microscopia electrónica de barrido con EDS de las muestras recién sulfuradas.

En el estudio se utilizaron tres maneras de analizar la muestra. La primera consiste en el análisis de un área de la pastilla para obtener un valor promedio S/Ru. En la segunda se realizaron análisis de líneas que van de un punto a otro de la pastilla para estudiar si el S y el Ru están homogéneamente distribuidos. Finalmente, se realizaron análisis puntuales para determinar la relación S/Ru de puntos en particular, seleccionados por sus características peculiares en los análisis por zona y de línea.

RuS₂/Al₂O₃ -Ru(NO)(NO₃)₃

- La relación S/Ru promedio en este catalizador es igual 3.3.
- Los mapeos de composición de diversas zonas indican que en este catalizador la distribución de S y de Ru es muy homogénea y que el Ru está siempre asociado a S.

RuS₂/Al₂O₃ -RuCl₃+N₂H₄

- Relación S/Ru promedio igual a 2.9.

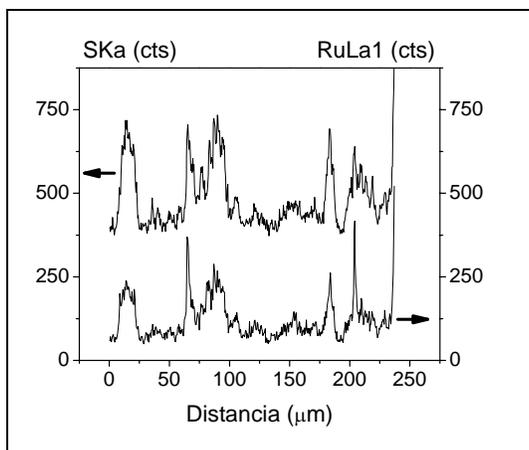


Figura 3. Análisis SEM-EDS de la muestra RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+N₂H₄

- Este catalizador no tiene una distribución homogénea de Ru y S. A pesar de que la relación S/Ru promedio es de 2.9 y de que en grandes zonas la composición de S y de Ru es muy homogénea y concordante, se detectaron, por análisis puntual y lineal, puntos en donde la relación S/Ru varía desde 0.5 hasta 3.6. Este resultado concuerda con el de TEM para esta muestra, en donde el análisis elemental reveló una relación S/Ru de 0.4 a 2.6.
- La presencia de puntos con un fuerte nivel de desulfuración se explica por la acción de la hidracina, que ocasiona la formación de partículas reducidas durante la preparación y cuya sulfuración completa es difícil.
- En la Figura 3 se ejemplifica como el S y el Ru varían concordantemente en función de la topología de la muestra a excepción de un punto en donde claramente se nota una mayor proporción de Ru.

RuS₂/Al₂O₃ -[Ru(NH₃)₆]Cl₃

- La relación S/Ru promedio en este catalizador es de 2.7.
- La distribución de S y de Ru es muy homogénea y el Ru está asociado a S.

RuS₂/Al₂O₃ -RuCl₃

- La relación S/Ru es igual a 2.6.
- El análisis revela que la composición de este catalizador es muy homogénea.

RuS₂/Al₂O₃ -Ru₃(CO)₁₂

- El valor promedio de la relación S/Ru es de 2.6.
- La composición de este catalizador es muy heterogénea y en los análisis lineales se encuentran zonas en donde se detecta más Ru y menos S y también lo contrario.
- La relación S/Ru varía desde 1.3 hasta 2.8, pero la frecuencia de valores S/Ru cercanos a 1.5 es mayor. A diferencia del catalizador RuS₂/Al₂O₃ -RuCl₃+N₂H₄ aquí no se encuentran puntos altamente reducidos.
- Aparentemente el catalizador si se sulfuró, pero hasta una relación S/Ru ~ 1.5. Se puede hablar de un catalizador pobremente sulfurado porque la gran mayoría de las mediciones puntuales realizadas arrojaron un valor S/Ru inferior a 2.

En todos los catalizadores estudiados la relación S/Ru promedio es superior a la estequiométrica de 2 y esto es una consecuencia de las condiciones de activación, ya que la ausencia de hidrógeno ocasiona que el azufre formado durante la sulfuración permanezca en la superficie catalítica en estrecho contacto con la fase sulfurada. En todos los

trabajos en donde se analiza la relación S/Ru de catalizadores de rutenio sulfurados en ausencia de hidrógeno se obtiene una relación S/Ru superior a dos [23,21].

En los catalizadores RuS₂/Al₂O₃ -Ru(NO)(NO₃)₃, RuS₂/Al₂O₃ -[Ru(NH₃)₆]Cl₃ y RuS₂/Al₂O₃ -RuCl₃ recién sulfurados se tiene una alta relación S/Ru (3.3, 2.7 y 2.6 respectivamente) y el S y Ru se encuentran homogéneamente dispersos.

El catalizador RuS₂/Al₂O₃ -RuCl₃+N₂H₄ tiene una alta relación S/Ru (2.9), pero también presenta partículas fuertemente desulfuradas. El catalizador RuS₂/Al₂O₃ -Ru₃(CO)₁₂ está pobremente sulfurado y tiene una relación S/Ru < 2.

Los resultados de SEM-EDS muestran que la composición de las partículas de rutenio sulfurado que se obtienen a partir de los diferentes precursores no es igual en todos los casos y por tanto las diferencias en actividad catalítica que se observa en la serie pueden provenir justamente de la diferencia en composición. Se hace necesario un estudio de caracterización del entorno electrónico de los sitios activos en la fase sulfurada que se obtiene a través de la sulfuración de los diferentes precursores, que se presenta a continuación.

3.4 Análisis infrarrojo de moléculas sonda adsorbidas.

En la literatura ha quedado establecido que **en los catalizadores de hidrotratamiento las propiedades catalíticas están relacionadas con la presencia de sitios de coordinación insaturados (CUS) [CUS - Coordinatively unsaturated sites], creados por eliminación de S de la superficie catalítica bajo la atmósfera reductiva requerida para llevar a cabo el proceso catalítico** [25-28]. La quimisorción de hidrocarburos insaturados en esas vacantes de S (CUS) procede a través de donación electrónica π . El enlace de moléculas que contienen S ó N ocurre también a través del par solitario de electrones presente en el heteroátomo a eliminar [29,30]. Por tanto, los CUS actúan retirando electrones y por ello se consideran como sitios ácidos de Lewis interaccionando con sustratos orgánicos electrodonadores.

Al adsorber en la superficie de un catalizador sulfurado una molécula pequeña (que acceda sin impedimentos a los sitios de coordinación insaturados), activa en infrarrojo, con un par de electrones disponibles (base de Lewis), se obtiene información valiosa de la fase activa. La sonda se adsorberá en los CUS y la intensidad de la banda de infrarrojo debería ser en principio una medida cuantitativa del número de sitios disponibles para la reacción. Además, el espectro de IR de la sonda también informa acerca del entorno electrónico del metal de transición, a través del desplazamiento de la frecuencia de vibración de la molécula sonda adsorbida respecto a la de la sonda libre. La posición de la banda indica si el metal de transición se encuentra en un entorno de átomos de S, o se encuentra parcialmente oxidado, por ejemplo.

La adsorción de sondas analizadas por infrarrojo es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de catalizadores sulfurados [31 y referencias incluidas]. Sin embargo, en el caso de RuS₂ la información que se ha obtenido a través del estudio de sondas adsorbidas

en el catalizador se ha visto limitada, posiblemente debido a las características del sistema. Cuando el catalizador se sulfura con una mezcla H₂S/N₂, como se hace en este trabajo a fin de obtener un catalizador con una alta capacidad hidrodesulfuradora, se obtiene una fase RuS₂ con una relación S/Ru > 2 (resultados de SEM-EDS). El azufre no estequiométrico se encuentra en estrecho contacto con la fase sulfurada obstaculizando el acceso de la sonda a los sitios de coordinación insaturados. Es probable que esta sea la razón por la que **no se han reportado relaciones directas entre cantidad de sonda adsorbida en la superficie de catalizadores de RuS₂ y actividad catalítica y que la literatura en general sea escasa en este tema.** Para poder hacer adsorción de sondas en rutenio sulfurado es necesario preparar la superficie para la adsorción en alto vacío a temperaturas más altas y/o durante intervalos de tiempo más largos a los que se utilizan en catalizadores convencionales a base de Mo, W, Ni y Co. Cuando la muestra se trata adecuadamente, se obtienen espectros de infrarrojo de sondas adsorbidas que caracterizan adecuadamente al sulfuro de rutenio soportado, como se describe a continuación en la adsorción de NO y de CO.

3.4.1 Análisis infrarrojo de NO adsorbido.

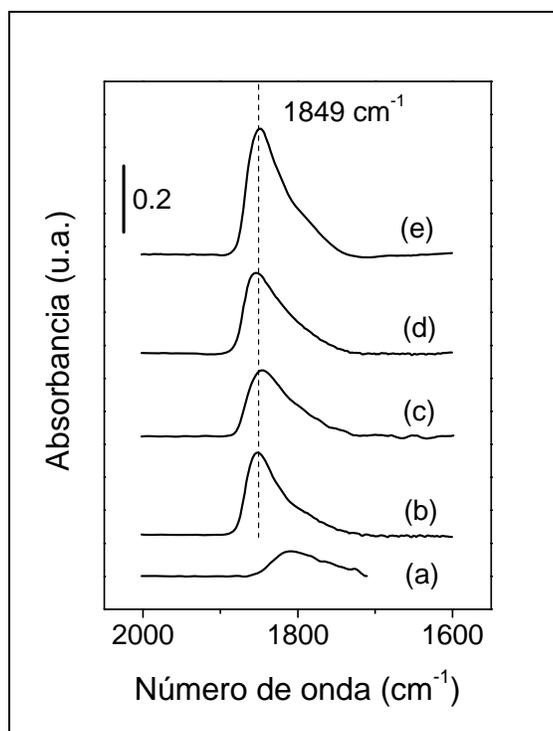


Figura 4. Espectros FT-IR de NO quimisorbido en catalizadores RuS₂/Al₂O₃ preparados con (a) Ru₃(CO)₁₂, (b) RuCl₃, (c) [Ru(NH₃)₆]Cl₃, (d) RuCl₃+NH₂-NH₂, (e) Ru(NO)(NO₃)₃.

La molécula de NO tiene tres pares de electrones ocupando orbitales de enlace y un electrón no apareado situado en un orbital de antienlace. El orden de enlace es de 2.5 y su frecuencia de vibración es de 1876 cm⁻¹. El NO es una base de Lewis débil y por tanto es capaz de donar electrones. La coordinación de la molécula de NO a través del átomo de N con un metal de transición se acompaña de **donación electrónica del orbital 5σ hacia el metal**; si el metal tiene orbitales *d* poblados se produce **retrodonación electrónica desde el metal hacia los orbitales π*** del NO. **En ese caso el orden de enlace y la frecuencia de vibración del NO disminuyen.**

En la Figura 4 se grafican los espectros de NO adsorbido en los catalizadores sulfurados preparados con los diferentes precursores. El espectro de infrarrojo está constituido de un pico principal con máximo en 1849 cm⁻¹ y es claramente asimétrico hacia bajas frecuencias. El espectro de NO adsorbido en el catalizador RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ esta desplazado y su

Catalizador	Área bajo la curva de NO quimisorbido
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -Ru(NO)(NO ₃) ₃	23.3
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -RuCl ₃ +N ₂ H ₄	16.4
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -[Ru(NH ₃) ₆]Cl ₃	13.8
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -RuCl ₃	15.0
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -Ru ₃ (CO) ₁₂	6.1

Tabla 4. Área bajo la curva total del espectro de NO quimisorbido en los catalizadores preparados con diferente precursores.

máximo se localiza en 1809 cm⁻¹. En la Tabla 4 se reporta el área bajo la curva de los espectros. La posición del máximo de absorción indica que se ha formado un enlace de coordinación entre el metal y el NO [32].

Queda claro de la Figura 4 que el catalizador RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ es diferente al resto de la serie y que a pesar de la alta dispersión que se alcanza con este precursor (tamaño de partícula 1.6 nm) no se produce una especie que sea capaz de adsorber grandes cantidades de NO (Tabla 4). Las caracterizaciones presentadas más arriba apuntan a una baja sulfuración del catalizador, por lo que es posible que en la superficie catalítica se encuentre al RuS₂ coexistiendo con Ru₃(CO)₁₂. Para saber si es posible que el Ru₃(CO)₁₂ resista la temperatura de sulfuración (673 K) sin descomponerse totalmente con desprendimiento de CO se hizo una análisis termogravimétrico (TGA) [TGA – Thermogravimetric Analysis]. Este análisis mostró que durante el calentamiento hasta 1273 K en una corriente reductora H₂(70% v/v)/Ar el Ru₃(CO)₁₂ pierde sólo el 15% de su peso, lo que indica que el compuesto no se destruye completamente por calentamiento, sino que retiene una gran proporción de moléculas CO.

En el RuS₂ hay sitios de coordinación insaturados, capaces de adsorber NO, mientras que en el compuesto carbonilado el Ru tiene la esfera de coordinación completa y por tanto el Ru no es capaz de aceptar NO. Todo parece indicar que la adsorción de NO en este catalizador está relacionada solamente con el rutenio que se ha sulfurado. Más adelante se retomará la discusión acerca de este espectro.

La Figura 5 relaciona directamente la actividad catalítica en la HDS de tiofeno con el área bajo la curva del espectro infrarrojo de NO adsorbido en los diferentes catalizadores de la serie. En ella se observa que los puntos están cercanos a una línea recta (a más cantidad de NO adsorbido mayor actividad catalítica). La correlación no tiene un coeficiente muy alto (0.95) y hay desviaciones evidentes, pero el resultado indica que la **molécula NO accede a los sitios de coordinación insaturada del rutenio, responsables de la actividad catalítica en los catalizadores RuS₂.**

La relación encontrada entre la capacidad de adsorber NO de los catalizadores y la actividad catalítica de HDS indica que los catalizadores más activos son los que tienen más sitios de coordinación insaturados disponibles para la reacción, de acuerdo a resulta-

dos publicados en la literatura que señalan que los CUS son los responsables de la actividad catalítica en el RuS₂ [33,22]. Esta disponibilidad no está relacionada directamente con la dispersión, ya que el catalizador con las partículas de rutenio sulfurado más chicas es el que adsorbe menos NO.

Naturaleza de la adsorción de NO.

Ya que en la literatura no se encuentra asignaciones de las bandas de IR de NO adsorbido en RuS₂ soportado se realizaron experimentos adicionales para estudiar de que manera interactúa este gas con el sólido. De la simple observación de los espectros de la Figura 4 se conoce que esta sonda no es tan sensible a los estados electrónicos del Ru como lo es el CO (ver los espectros en el capítulo anterior), y el espectro de NO adsorbido muestra una sola

banda, de naturaleza asimétrica. Esta asimetría pone de manifiesto la contribución de cuando menos dos picos de infrarrojo al espectro total. Al aplicar un procedimiento de deconvolución se descubre que el espectro se reproduce fielmente con dos curvas gaussianas con máximo en ~1850 y ~1811 cm⁻¹, respectivamente, correspondientes a dos vibraciones de NO. Es posible que se trate de la vibración simétrica y asimétrica de un par de moléculas de NO adsorbidas en un solo tipo de sitio (dinitrosilo ó dímero) ó de dos adsorciones lineales en dos sitios de naturaleza electrónica diferente.

En la literatura se reporta un pico de características similares con máximo en 1858 cm⁻¹ y asimetría alrededor de 1810 cm⁻¹, que se atribuye a la vibración de NO adsorbido en dos especies diferentes: el pico principal en 1858 cm⁻¹ corresponde a la vibración de NO monomérico adsorbido linealmente en Ru²⁺ y la contribución en 1810 cm⁻¹ se atribuye a la adsorción lineal en Ru⁰. Se encuentra también reportado que la adsorción en Ru³⁺ da lugar a un pico simétrico con frecuencia de vibración en 1882 cm⁻¹ [34,35]. La atribución de la asimetría en 1810 cm⁻¹ a Ru⁰ es plausible porque el catalizador fue sometido a un tratamiento de reducción previo a la adsorción de NO. En el caso de los catalizadores estudiados aquí la asimetría no se debe a la presencia de Ru⁰ porque se trata de catalizadores sulfurados en ausencia de hidrógeno, con relación S/Ru promedio superior a dos en todos los casos, según los resultados de SEM-EDS (Sección 3.3). Por tanto, es factible que se trate de la adsorción en dos sitios de naturaleza electrónica diferente.

Para explorar la posibilidad de que las dos vibraciones estén relacionadas con la formación de un dinitrosilo o un dímero adsorbido en un solo tipo de sitio se realizó la desorción

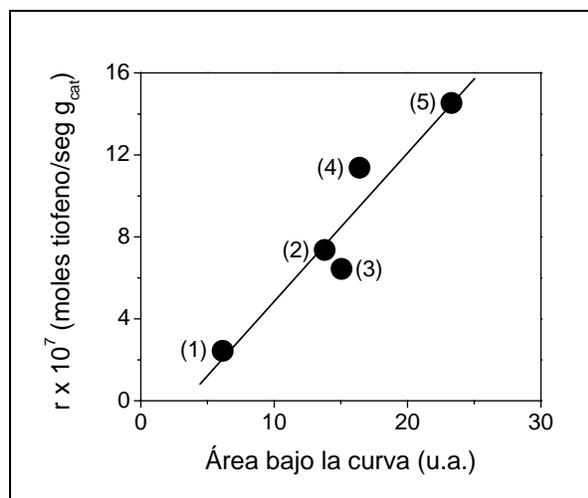


Figura 5. Correlación entre actividad catalítica y cantidad de NO adsorbido en RuS₂/Al₂O₃ preparado con (1) Ru₃(CO)₁₂, (2) [Ru(NH₃)₆]Cl₃, (3) RuCl₃, (4) RuCl₃+NH₂-NH₂, (5) Ru(NO)(NO₃)₃.

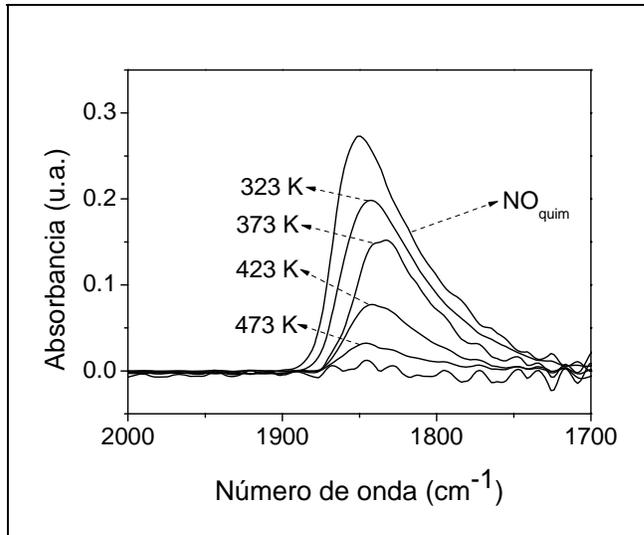


Figura 6. Espectros de FT-IR de NO en el catalizador RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ evacuado a diferentes temperaturas.

de NO del catalizador RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ a diferentes temperaturas. En la Figura 6 se encuentran el espectro de NO adsorbido en la superficie catalítica junto con los que se obtienen al aplicar vacío en la celda por media hora a temperatura ambiente (NO_{quim}) y a las diferentes temperaturas que se señalan en la Figura 6. El último espectro muestra que el gas se ha desorbido completamente a 523 K. En todos los casos se tiene un espectro asimétrico de aspecto similar, que con una deconvolución se puede asignar a dos curvas, con máximos alrededor de 1848 y de 1810 cm⁻¹. Esto indica que la naturaleza química del sitio de adsorción es la misma ya que si fueran sitios de naturaleza diferente ca-

bría esperar, por ejemplo, que la asimetría desapareciese o que se igualara la contribución de las dos vibraciones, o que predominara la de mayor energía, y no es el caso. Asimismo, cabría esperar que si las dos vibraciones implicadas en el espectro de adsorción en los catalizadores sulfurados preparados a partir de los diferentes precursores (Figura 4) estuvieran asociadas a sitios de naturaleza electrónica diferente, la relación entre área bajo la curva de cada componente del espectro y la actividad catalítica en HDS fuera diferente. Sin embargo, al hacer la deconvolución de los espectros y encontrar el área asociada a cada contribución y graficarlas en contra de la velocidad de reacción en HDS se obtiene exactamente la misma gráfica reportada en la Figura 5. Esto quiere decir que las dos vibraciones tienen la misma relación con la actividad catalítica, seguramente porque se trata de la adsorción de dos moléculas de NO en el mismo tipo de sitio.

Ahora bien, hablar de un dinitrosilo ó de un dímero con una sola banda de absorción asimétrica no es tan directo. La banda de vibración asimétrica de un par de moléculas de NO adsorbidas en un solo tipo de sitio está desplazada a menores energías unos 100 cm⁻¹ para la gran mayoría de los metales de transición [36 y referencias incluidas]. En este caso de RuS₂ el desplazamiento es de solamente 37 cm⁻¹. Al calcular el ángulo entre las dos moléculas utilizando la ecuación $I_{sim}/I_{asim} = \cot^2(\Theta/2)$ se obtiene un valor de ~75°, cuando en la mayoría de los casos el ángulo varía entre 100-140°. Algunos autores piensan que un ángulo inferior a 90° es indicativo de interacción N-N, lo que sugiere que en este caso no se trata de un verdadero dinitrosilo, sino de un dímero [37].

Sin embargo, existe cuando menos un caso en la literatura que pudiera servir de base para la asignación al par de moléculas de NO en un solo tipo de sitio. La adsorción de NO en Ni²⁺ (oxidado) da lugar a un solo pico de absorción, de naturaleza asimétrica, que tiene la

misma forma del pico de NO en RuS₂. No hay un acuerdo en la literatura para la asignación del pico y algunos autores lo asocian a un mononitrosilo (Ni²⁺-NO) mientras que otros lo hacen a un dinitrosilo (Ni²⁺-(NO)₂) [38]. Resultados experimentales y teóricos de infrarrojo con ¹⁴NO y ¹⁵NO aunados a la adsorción de gases medida con microbalanza permitieron proponer que este tipo de espectro asimétrico resulta de dos componentes que no provienen de un dímero *cis* propiamente, sino de una especie duplicada Ni²⁺(NO)₂ [39]. Más aún, este modelo se aplica para explicar la banda asimétrica que se obtiene en Ni²⁺ sulfurado [40]. El máximo del pico de absorción correspondería a la componente simétrica de la vibración y la componente asimétrica sería comparativamente mucho menos intensa.

En vista de los resultados experimentales presentados en esta sección, se propone que el caso de Ru es parecido al de níquel, y que las dos vibraciones involucradas en el espectro están asociadas a las componentes simétrica y asimétrica de un par de moléculas de NO adsorbidas en un solo tipo de sitio, Ru²⁺ en RuS₂.

Está documentado en la literatura que la adsorción de NO en catalizadores soportados puede ser reactiva o no reactiva [36]. El NO oxida con frecuencia sitios catiónicos superficiales. La posición del máximo de la banda en 1849 cm⁻¹ en los catalizadores sulfurados indica que el rutenio permanece en su estado de oxidación 2+ (al menos durante el tiempo que dura el experimento), porque según lo reportado en la literatura el NO asociado a Ru³⁺ vibra en 1882 cm⁻¹, en Ru²⁺ en 1858 cm⁻¹ y en Ru⁰ en 1800 cm⁻¹. El desplazamiento desde 1858 cm⁻¹ en la muestra Ru²⁺ en entorno de oxígeno, a 1849 cm⁻¹ en los catalizadores sulfurados (Ru²⁺ en entorno de S) se explica por la mayor densidad electrónica que se obtiene cuando el Ru tiene por vecinos átomos de S (comparando con O) [41], que fortalece el enlace N-Ru y debilita el enlace N-O, lo que da como resultado un corrimiento hacia menores energías.

Desplazamiento del máximo de absorción. En la Figura 4 se reportan los espectros de NO adsorbido en los diferentes catalizadores sulfurados. Hay un desplazamiento notable (desde 1849 hasta 1809 cm⁻¹, 40 números de onda) del máximo de absorción del espectro de NO en RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ respecto al resto de la serie. Es probable que este desplazamiento se deba al diferente ambiente electrónico del RuS₂ en este catalizador, en donde el sulfuro está en íntima relación con el precursor que no se ha sulfurado [Ru₃(CO)₁₂]. Esto quiere decir que el RuS₂ está en contacto con Ru⁰ que a su vez tiene coordinadas cuatro moléculas de CO que le donan densidad electrónica. **Es posible que la mayor densidad electrónica que rodea al RuS₂ ocasione que la vibración de NO se desplace hacia menores energías.** La mayor densidad electrónica alrededor del sitio catalítico en este catalizador pudiera incluso actuar en detrimento de la actividad, ya que en principio los sitios activos deficientes de electrones (con mayor acidez de Lewis) favorecen la capacidad del sulfuro para hidrosulfurar a la molécula organoazufrada.

Se hicieron experimentos adicionales de adsorción de CO con la intención de analizar la superficie del catalizador RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ con una sonda más sensible a los estados electrónicos del Ru que el NO. En el capítulo anterior se reportó que el CO adsorbido en partículas de RuS₂ con superficie tipo pirita, producidas a 973 K, daba lugar a un espectro de

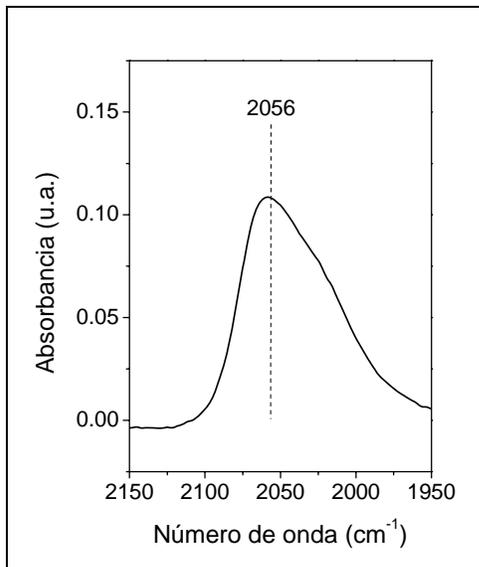


Figura 7. Espectro de CO adsorbido a ~100 K en RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ recién sulfurado.

Con el fin de estudiar si la variación en el tamaño de partícula de RuS₂ da lugar a un desplazamiento en la banda de absorción de NO se prepararon catalizadores de RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ con cargas de 1, 3 y 7% de Ru, presumiendo que el aumento de la carga da lugar a un aumento en el tamaño de partícula. Los espectros obtenidos se reportan en la Figura 8; la cantidad de NO que es capaz de adsorber el catalizador aumenta lógicamente con la carga y los máximos de absorción se localizan en 1822, 1827 y 1847 cm⁻¹, respectivamente. A diferencia de otros metales de transición como Ni, W ó Mo [40,42], en el caso de sulfuro de rutenio se observa un desplazamiento del máximo de absorción del NO hacia mayores energías al aumentar la carga de metal. Esto implica que al disminuir el tamaño de partícula hay un desplazamiento de la banda de NO hacia menores números de onda.

Las partículas en el catalizador RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ son mucho más chicas que las del resto de la serie (Figura 2). Es probable que esto ocasione un corrimiento a menores energías del máximo de la banda de absorción de NO. La idea

infrarrojo con picos bien definidos, cuya posición coincidía con reportes de la literatura en 2070, 2056 y 2035 cm⁻¹ [43,44]. Estos máximos de absorción corresponden a CO adsorbido en sitios de Ru²⁺ con diferente coordinación de S en RuS₂.

En el espectro de CO adsorbido en el catalizador RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ recién sulfurado que se presenta en la Figura 7 se observa solamente un pico simétrico hacia el lado de altas frecuencias, con máximo en 2058 cm⁻¹, y claramente asimétrico hacia bajas energías. Esta asimetría representa adsorción de CO en especies de Ru tipo metálico, que junto con la ausencia de picos claros en las posiciones típicas 2070 y 2035 cm⁻¹, revelan el bajo nivel de sulfuración superficial alcanzado por el catalizador RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂.

La adsorción de CO muestra por tanto que en la superficie del catalizador RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ hay sitios de Ru⁰, presentes en el catalizador por la insuficiente sulfuración del precursor.

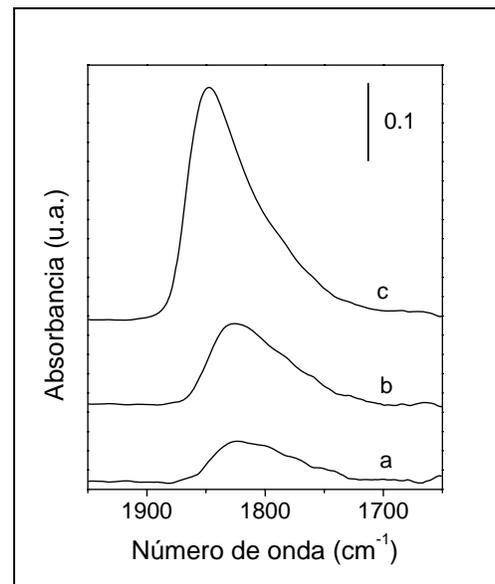


Figura 8. Espectros de NO quimisorbido en RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ con a) 1%, b) 3%, c) 7% de Ru.

de que diferencias en el tamaño promedio de partícula dan lugar a desplazamientos en la posición del máximo ($\sim 24 \text{ cm}^{-1}$) se ha utilizado para explicar algunos resultados en la literatura [39,32].

Tanto el menor tamaño de partícula que se obtiene con el catalizador RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ como el ambiente electrónico en el que están inmersas las partículas de RuS₂ influye en que la posición del máximo de absorción de NO adsorbido se vea desplazado a menores números de onda. **Se puede entonces concluir que a pesar del desplazamiento del máximo de la banda de absorción de NO en RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ esta molécula sonda está asociada a Ru²⁺ en RuS₂.**

Los resultados experimentales de este trabajo permiten proponer la adsorción de dos moléculas de NO para formar una especie Ru²⁺(NO)₂ que da lugar a un pico de absorción asimétrico hacia bajas energías. El NO se adsorbe en RuS₂ sin alterar la naturaleza de la fase sulfurada.

La posición del máximo y la forma del espectro de NO en los catalizadores sulfurados indica que a excepción del RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ el ambiente electrónico del rutenio en los diferentes catalizadores de la serie es el mismo.

Existe una correlación entre la capacidad de adsorber NO y la actividad catalítica en HDS, que no está relacionada con la dispersión en esta serie de catalizadores, sino con la formación de RuS₂.

La misma posición del máximo y la misma forma del espectro de NO en los catalizadores RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃, RuS₂/Al₂O₃-[Ru(NH₃)₆]Cl₃, RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂ y RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ ponen en evidencia que no hay diferencias en el entorno electrónico del RuS₂ que expliquen la tendencia encontrada en el comportamiento catalítico en HDS en función del precursor. En el caso de RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ se tiene una fase **bien dispersa y mal sulfurada**, con pocos sitios de coordinación insaturados disponibles para la catálisis inmersos en un ambiente rico en electrones.

Resta solamente analizar si las diferencias en actividad catalítica de los catalizadores de la serie pudieran estar relacionadas a diferencias en la naturaleza de la fase activa.

3.5 Reducción a temperatura programada (TPR-S).

En el capítulo anterior se mostró que la reducción a temperatura programada brinda información acerca de la estructura del RuS₂ en el catalizador sulfurado y que la actividad en HDS está relacionada a la presencia de RuS₂ con estructura pirita. También, que en el caso del catalizador RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ era necesaria una alta temperatura de sulfuración (973 K) para obtener partículas de RuS₂ con estructura pirita en la superficie y al interior de las mismas.

Para saber si las **diferencias en actividad catalítica que tienen los catalizadores preparados a partir de los diferentes precursores están relacionadas a la formación de pirita a 673 K** se realizaron experimentos de TPR-S con los catalizadores RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ y RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂ (los más activos) y con RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ y RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ (los menos activos de la serie).

Reducción de catalizadores recién sulfurados. Los termogramas que se obtienen al reducir los catalizadores recién sulfurados se presentan en la Figura 9; la relación S/Ru calculada con los resultados de TPR-S se reporta en la Tabla 5. La relación S/Ru total varía significativamente en función del precursor, de 3.3 en RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ a 1.9 en RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂. Este cálculo incluye al S no estequiométrico que permanece en el catalizador sulfurado debido a que la sulfuración se hace en ausencia de hidrógeno. Los resultados coinciden con los de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), que reportan una relación S/Ru de 3.3 a 2.6 en catalizadores recién sulfurados.

El estudio catalizador RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ sulfurado a varias temperaturas discutido en el capítulo anterior mostró que **alrededor de 440 K comienza la reducción de S estequiométrico y que la reducción previa a esta temperatura corresponde a la reducción de especies no estequiométricas**. Reportes en la literatura muestran que la reducción en hidrógeno a una temperatura de 473 K disminuye la relación S/Ru desde 2.7 hasta 2.1 en catalizadores de RuS₂/SiO₂ [22].

La relación S/Ru que se obtiene haciendo el cálculo con el área bajo la curva de los termogramas a partir de 440 K y hasta 1273 K (Tabla 5), revela que la muestra RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ tiene un bajo nivel de sulfuración (S/Ru=1.6), resultado que concuerda con las caracterizaciones anteriores en el sentido de que el Ru₃(CO)₁₂ no se ha sulfurado completamente en las condiciones de sulfuración empleadas. Más aún, solamente en este caso las trazas de UV y de TCD en los experimentos de TPR-S no son concordantes, y durante la reducción del RuS₂ pirita evoluciona una especie desconocida (que probablemente provenga de la descomposición simultánea de Ru₃(CO)₁₂) que desbalancea al TCD y no corresponde al consumo de H₂ que forma H₂S por la reducción del sulfuro. **No queda pues duda de que en**

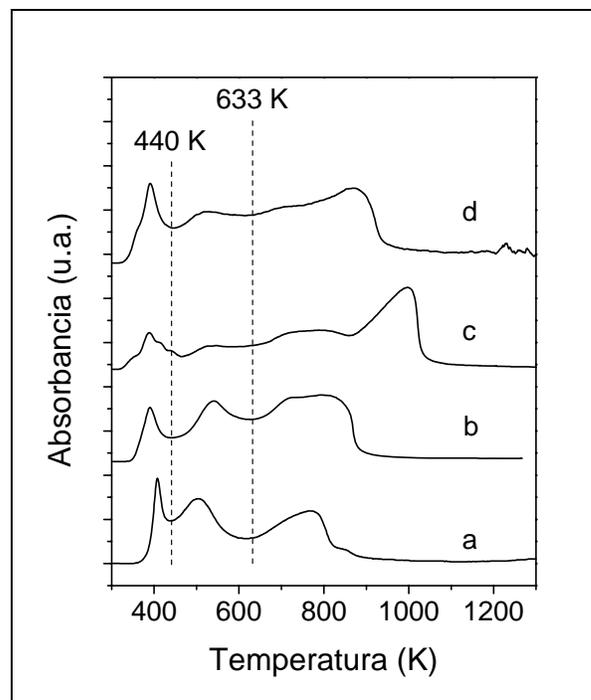


Figura 9. Patrones de reducción de RuS₂/Al₂O₃ recién sulfurado preparado a partir de (a) Ru₃(CO)₁₂, (b) RuCl₃, (c) RuCl₃+NH₂-NH₂, (d) Ru(NO)(NO₃)₃.

Catalizador	S/Ru	S/Ru	S/Ru	S/Ru
	total	440-1273 K	633-1273 K	D-HDS
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -Ru(NO)(NO ₃) ₃	3.3	2.8	2	1.8
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -RuCl ₃ +N ₂ H ₄	2.3	2.1	1.7	1.8
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -RuCl ₃	2.4	2.1	1.4	1.6
RuS ₂ /Al ₂ O ₃ -Ru ₃ (CO) ₁₂	1.9	1.6	0.9	1

Tabla 5. Relación S/Ru calculada con los resultados de TPR-S de catalizadores recién sulfurados y después de permanecer en reacción de HDS de tiofeno.

estas condiciones este catalizador no está bien sulfurado y por eso muestra tan baja actividad catalítica.

En los catalizadores RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ y RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂ el valor de la relación S/Ru es relativamente cercano a dos, como cabría esperar para este compuesto. Por último, el cálculo con el catalizador RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ arroja una relación S/Ru muy alta (2.8). Esta sobre evaluación se debe a la gran cantidad de S sobre estequiométrico que retiene este catalizador, que da lugar a un pico de reducción que traslapa con el inicio de la reducción del RuS₂ (Fig. 9.d).

Los termogramas de la Figura 9 son complejos y diferentes entre si. El pico de reducción con máximo alrededor de 400 K en los cuatro termogramas se asigna a la reducción de S no estequiométrico, S_x y probablemente S⁰ [24]. El pico de ~510 K, presente en todos los termogramas a la misma temperatura, se asoció en este trabajo a la reducción de RuS₂ pobremente cristalizado (RuS₂-amorfo). En todos los catalizadores de la serie está presente la especie amorfa de RuS₂, pero la contribución al total varía de un catalizador a otro: en el termograma de RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ este pico es muy significativo mientras que en el termograma del catalizador RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂ el pico es casi inexistente.

Durante los experimentos de HDS de tiofeno se permite que el catalizador alcance el estado estacionario a una temperatura de 633 K y enseguida se mide la actividad catalítica en el rango 493-633 K. **Las especies de rutenio sulfurado que se reducen por arriba de 633 K serán capaces de resistir las condiciones de la reacción y serán las responsables de la actividad catalítica en HDS.** Según los resultados presentados en el capítulo anterior, sólo el RuS₂ con estructura pirita tiene estas características.

En el catalizador RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ (Fig. 9.a) la reducción de RuS₂-pirita está representada por un solo pico de reducción con máximo en 772 K, de naturaleza levemente asimétrica. La reducción de RuS₂-pirita en RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ (Fig. 9.b) consiste de un pico ancho que sugiere la reducción de dos especies de rutenio sulfurado. En la reducción de RuS₂-pirita del catalizador RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂ (Fig. 9.c) hay dos picos bien resueltos, el predominante con máximo en 996 K y en la del RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ (Fig. 9.d) se tiene también dos picos (menos resueltos que en el caso anterior), el principal con máximo en 870 K.

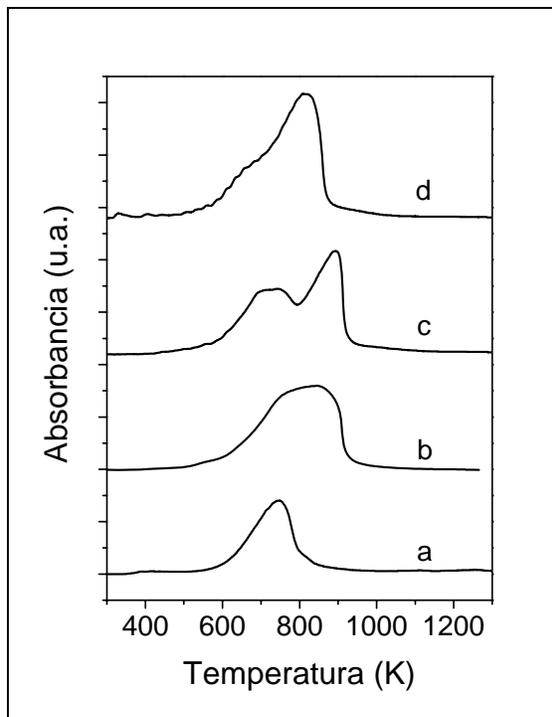


Figura 10. TPR-S de los catalizadores a) RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂, b) RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃, c) RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂, d) RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ después de HDS.

Reducción después de HDS. Los termogramas correspondientes a la reducción de los catalizadores que han estado en condiciones de reacción (atmósfera rica en hidrógeno a temperaturas entre 493-633 K), durante aproximadamente 48 horas se reportan en la Figura 10. Sólo se observa la reducción por arriba de 633 K, que corresponde a RuS₂ con estructura pirita. La eliminación de las especies que se reducen a baja temperatura permite ver con claridad que la reducción de esta especie en RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ está representada por un solo pico de reducción ligeramente asimétrico. En el catalizador RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ la reducción de RuS₂ pirita da lugar a un pico ancho que pudiera ser el resultado de la reducción en dos pasos. En los catalizadores RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂ y en RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ se obtienen dos picos de reducción, bien diferenciados en el primer caso y distinguibles por deconvolución en el segundo. La diferencia de temperatura entre estos dos picos es de 160 K y 130 K respec-

tivamente. La reducción en dos pasos con diferencia entre ellos de 130-160 K es indicativa de RuS₂ con estructura pirita en seno y superficie, mientras que la reducción en un solo paso corresponde a la reducción de partículas de RuS₂ con estructura pirita al interior pero con la superficie desulfurada. Así, en el catalizador RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ la fase activa que se obtiene al sulfurar a 673 K en H₂S(15% v/v)/N₂ consiste de partículas de RuS₂ que en condiciones de reacción tienen una superficie pobre de azufre. El termograma del catalizador RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ sugiere la presencia de partículas de RuS₂-pirita en seno y superficie. Los catalizadores RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂ y RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ están conformados por partículas de RuS₂ que retienen durante la reacción la estructura pirita en la superficie y al interior. Esto indica que **la elección del precursor da lugar a cambios en la naturaleza misma de la fase activa.**

Estos resultados muestran que en función del precursor elegido en la preparación del catalizador es posible abatir la temperatura de sulfuración a la que se obtiene RuS₂ con estructura pirita al interior y en la superficie de las partículas. Con los precursores Ru(NO)(NO₃)₃ y RuCl₃·xH₂O + NH₂-NH₂ a 673 K se favorece la formación de partículas de RuS₂ con esas características. Es interesante notar que los termogramas de estos catalizadores recién sulfurados tienen **cuatro picos de reducción bien diferenciados, que se pueden atribuir a la**

reducción de S no estequiométrico, RuS₂ amorfo, RuS₂-pirita superficial y RuS₂-pirita en el interior de la partícula.

En los termogramas de los catalizadores recién sulfurados y D-HDS se observa que el máximo de reducción del RuS₂ pirita no se presenta a la misma temperatura en todos los catalizadores de la serie, sino que sufre un desplazamiento hacia mayores temperaturas en las muestras RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ y RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂. Este desplazamiento se explica en función del incremento en el tamaño de partícula, según la interpretación que brinda la literatura [43]. Sin embargo, la reducción de las partículas de RuS₂ que se obtienen de Ru₃(CO)₁₂ se reducen con máximo en 740 K, a pesar de que en esta lógica se esperaría que se redujeran a temperaturas más bajas. Este resultado pone en evidencia que es posible obtener partículas pequeñas de RuS_x, del orden de 1.6 nm, y estables en las condiciones de reacción estudiadas aquí.

Finalmente, de acuerdo a los resultados de Tatarchuk y colaboradores [44,45], una superficie con estructura pirita presenta una alta selectividad inicial hacia la formación de THT en la HDS de T mientras que una superficie desulfurada sin estructura pirita favorece la hidrogenólisis directa. En la Tabla 2 se reportan los valores de selectividad inicial en la reacción y se encuentra que efectivamente los catalizadores que de acuerdo a los experimentos de TPR-S tienen una clara estructura pirita superficial muestran una alta selectividad inicial hacia la formación de THT (7.1 en RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ y 6.8 en RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂) mientras que en los catalizadores con superficies más desulfuradas este valor disminuye considerablemente (2.2 en RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ y 0.9 en RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂).

Reducción con períodos isotérmicos. Con el fin de estudiar la estabilidad de la fase sulfurada ante tratamientos térmicos en atmósferas reductoras se realizaron experimentos de reducción a temperatura programada en donde la rampa de temperatura se detuvo en 450 (fin de la reducción del S no estequiométrico), 620 (fin de la reducción de RuS₂-amorfo), 840 (fin de la reducción del RuS₂-pirita) y 1273 K. Cuando prácticamente ya no se detectaba H₂S en el espectrofotómetro en el período isotérmico se continuaba con el calentamiento hasta la siguiente temperatura seleccionada. Los resultados se presentan en la Figura 11.

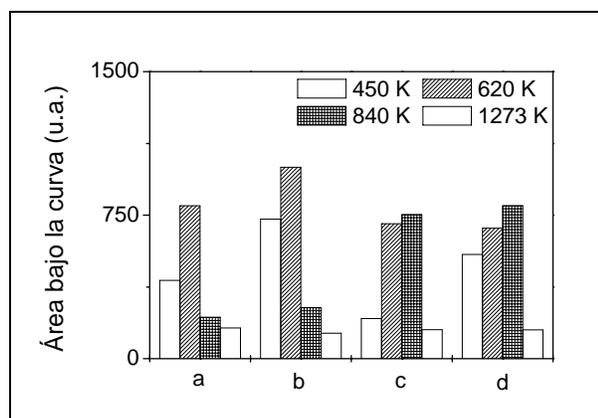


Figura 11. TPR-S con períodos isotérmicos. a) RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂, b) RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃, c) RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂, d) RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃.

La reducción que se da a baja temperatura (450 K) representa la reducción de S no estequiométrico y las tendencias varían entre los catalizadores, en concordancia con la forma y tamaño de los picos de baja temperatura de los termogramas presentados en la Figura 11. En las etapas a 620, 840 y 1273 K se realiza la reducción de RuS₂ estequiométrico. En la etapa

que termina a 620 K, los catalizadores con menor actividad catalítica (RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ y RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃) sufren una drástica reducción y solamente una pequeña proporción del total (~30%) permanece como sulfuro. Estos datos son acordes a la literatura en donde se ha reportado que catalizadores preparados a partir de RuCl₃·xH₂O a 673 K se reducen completamente a 673 K en 100 ml/min de hidrógeno [21]. Los catalizadores más activos en HDS de tiofeno (RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂ y RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃) son más estables y para que continúe el proceso de reducción es necesario continuar con el experimento hasta el período isotérmico a 840 K.

Estos resultados confirman que los catalizadores más activos en la HDS son aquellos que conservan sulfurado al rutenio en atmósferas reductoras a altas temperaturas.

Naturaleza de la fase activa. Respecto a la relación S/Ru que se obtiene en los catalizadores que han estado en condiciones de reacción, en la Tabla 5 se reporta el valor total calculado con los experimentos de TPR-S D-HDS junto con el valor el valor que se calcula en los TPR-S de los catalizadores recién sulfurados en el intervalo 633-1273 K. La relación S/Ru en ambos casos tiene la misma tendencia y valores muy similares. Los catalizadores RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ y RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂ con estructura pirita al interior y en la superficie de las partículas mantienen una relación S/Ru cercana 2 en la reacción mientras que los catalizadores RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂ y RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ sufren una reducción parcial en reacción, alcanzando valores de S/Ru de 1.6 y 1. **Como se mostró en el capítulo anterior, el catalizador que retiene un alto nivel de sulfuración durante la reacción muestra una mejor actividad catalítica en HDS.** Igualmente, se muestra que una explicación de la tendencia en actividad en HDS e HID en función solamente del tamaño de partícula resulta insuficiente ya que durante la reacción algunos catalizadores sufren una reducción parcial.

En la literatura se ha propuesto que la capacidad de reducción del RuS₂ a temperaturas cercanas a las de reacción favorecería en principio la generación de vacantes de S disponibles para la reacción. El análisis del comportamiento catalítico en función del precursor muestra nuevamente que mientras más alta se mantenga la relación S/Ru durante la reacción se tiene un mejor catalizador de HDS. Esto indica que los sitios de coordinación insaturados asociados a RuS₂-pirita (S/Ru ~ 2 en reacción) y no a un sulfuro de rutenio desulfurado (RuS_{2-x}) son los responsables de la reacción de HDS.

La elección del precursor da lugar a cambios en la naturaleza misma de la fase activa que se obtiene durante la sulfuración. Los catalizadores más activos en la HDS conservan durante la reacción la estructura pirita del RuS₂ al interior y en la superficie de las partículas por lo que tienen la más alta selectividad inicial hacia la formación de THT.

Los catalizadores más activos en hidrosulfuración tienen una alta relación S/Ru durante la reacción.

4. CONCLUSIONES

La elección del precursor de rutenio para la preparación de los catalizadores da lugar a diferencias significativas en la HDS de tiofeno. El catalizador RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ es ~600 veces más activo que el RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂.

En función del precursor se obtienen partículas de RuS₂ que en promedio varían desde 1.6 hasta 10.2 nm. Las diferencias en dispersión no proporcionan argumentos suficientes para explicar las tendencias encontradas en la serie de catalizadores.

Todas las caracterizaciones realizadas indican que el catalizador con el tamaño de partícula más chico (1.6 nm), el RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂, no se sulfura completamente en las condiciones de sulfuración empleadas en este estudio. Es probable que el pobre desempeño catalítico se deba a que no toda la carga de rutenio del catalizador está sulfurada. Además, el Ru₃(CO)₁₂ remanente no sulfurado actúa en detrimento de la actividad catalítica en HDS, según lo sugiere el desplazamiento a menores números de onda que tiene el máximo de absorción de NO adsorbido. Más aún, el RuS₂ que se obtiene en la sulfuración no resiste las condiciones de la reacción y sufre una desulfuración adicional, pasando de una relación S/Ru de 1.6 en el catalizador recién sulfurado a una de 0.9 en el catalizador en reacción. La fase activa tiene una superficie desulfurada sin estructura pirita, como lo muestran los termogramas de TPR-S y la baja selectividad inicial hacia la producción de THT.

La caracterización puntual que proporciona la microscopía electrónica pone en evidencia la heterogeneidad en la composición (relación S/Ru) del catalizador que se obtiene al agregar hidracina en la preparación con RuCl₃. Sin embargo, la caracterización espectroscópica y el TPR-S indican que este catalizador no está desulfurado.

La adsorción de NO analizada con infrarrojo revela que no hay diferencias significativas en el entorno electrónico del RuS₂ que se obtiene a partir de los precursores RuCl₃·xH₂O, RuCl₃·xH₂O + NH₂-NH₂, Ru(NO)(NO₃)₃ y [Ru(NH₃)₆]Cl₃, a diferencia del catalizador RuS₂/Al₂O₃-Ru₃(CO)₁₂, en donde el RuS₂ está inmerso en un ambiente rico en electrones.

La relación que se obtiene entre la adsorción de NO y la actividad catalítica en HDS muestra que esta sonda accede a los sitios de coordinación insaturados de Ru²⁺ en RuS₂ en todos los catalizadores de la serie y que estos son los responsables de la actividad catalítica.

Respecto a la adsorción de NO, los resultados experimentales de este trabajo permiten proponer la adsorción de dos moléculas de NO para formar una especie Ru²⁺(NO)₂ que da lugar a un pico de absorción asimétrico hacia bajas energías. El NO se adsorbe en RuS₂ sin alterar la naturaleza de la fase sulfurada.

Según los resultados de TPR-S, los catalizadores más activos en la HDS conservan durante la reacción la estructura pirita del RuS₂ al interior y en la superficie de las partículas, como lo confirma la alta selectividad inicial hacia la formación de THT. Asimismo, mantienen una alta relación S/Ru durante la reacción. Este resultado concuerda con el estudio de la temperatura de sulfuración.

Los resultados de TPR-S muestran que los catalizadores RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ y RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂ conservan la estructura pirita del RuS₂ durante la reacción y sin embargo el primero es 30% más activo que el segundo. Comparando solamente estos catalizadores entre si se tiene que las partículas de RuS₂ son más pequeñas en RuS₂/Al₂O₃-Ru(NO)(NO₃)₃ (6.3 nm) que en RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃+NH₂-NH₂ (10.2 nm). Esto indica que la pérdida de dispersión de partículas de RuS₂ con estructura pirita al interior y en la superficie si da lugar a una pérdida de actividad catalítica.

El estudio de los catalizadores preparados con diferentes precursores pone en evidencia que utilizando Ru(NO)(NO₃)₃ como precursor es posible obtener a 673 K un catalizador sulfurado con un tamaño de partícula relativamente pequeño y que despliega una alta actividad catalítica en la HDS (14.5×10^{-7} mol tiofeno s⁻¹ g_{cat}⁻¹ contra 12×10^{-7} del catalizador RuS₂/Al₂O₃-RuCl₃ sulfurado a 973 K).

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] J. A. De los Reyes, S. Göbölös, M. Vrinat y M. Breysse, *Catal. Lett.* **5** (1990), p. 17.
- [2] A. Ishihara, M. Nomura y T. Kabe, *J. Catal.* **150** (1994), p. 212.
- [3] A. Ishihara, M. Nomura y T. Kabe, *Chem. Lett.* (1992), p. 2285.
- [4] T. G. Harvey y T. W. Matheson, *J. Catal.* **101** (1986), p. 253.
- [5] M. Wojciechowska, M. Pietrowski y B. Czajka, *Catal. Today* **65** (2001), p. 349.
- [6] J. M. Fletcher, I. L. Jenkins, F. M. Lever, F. S. Martin, A. R. Powell y R. Todd, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1** (1955), p. 378.
- [7] J. M. Fletcher, P. G. M. Brown, E. R. Gardner, C. J. Hardy, A. G. Wain y J. L. Woodhead, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **12** (1959), p. 154.
- [8] J. Mieth y J. Schwarz, *J. Catal.* **118** (1989), p. 203.
- [9] E. A. Seddon y K. R. Seddon. *The chemistry of ruthenium*; Elsevier, 1984.
- [10] A. D. Allen, F. Bottomley, R. O. Harris, B. P. Reinsalu y C. V. Senoff, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** (1967), p. 5595.
- [11] J. N. Armor, H. A. Scheidegger y H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** (1968), p. 5928.
- [12] U. Guntow, F. Rosowski, M. Mulher, G. Ertl y R. Schögl, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **91** (1995), p. 217.
- [13] J. R. Pearce, B. L. Gustafson y J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.* **20** (1981), p. 2957.
- [14] J. H. Lunsford, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **12** (1982), p. 1.
- [15] C. T. Fishel, R. J. Davis y J. M. Garces, *J. Catal.* **163** (1996), p. 148.
- [16] B. Moraweck, G. Bergeret, M. Cattenot, V. Kougionas, C. Geantet, J. L. Portefaix, J. L. Zotin y M. Breysse, *J. Catal.* **165** (1997), p. 45.
- [17] M. Breysse, M. Cattenot, V. Kougionas, J. C. Lavalley, F. Maugé, J. L. Portefaix y J. L. Zotin, *J. Catal.* **168** (1997), p. 143.
- [18] C. Sun, M. J. Peltre, M. Briend, J. Blanchard, K. Fajerweg, J.-M. Krafft, M. Breysse, M. Cattenot y M. Lacroix, *Appl. Catal., A* **245** (2003), p. 245.

- [19] J. A. De los Reyes, M. Vrinat, C. Geantet y M. Breysse, *Catal. Today* **10** (1991), p. 645.
- [20] M. Aouine, C. Geantet y T. Epicier, *Catal. Today* **66** (2001), p. 91.
- [21] G. Berhault, M. Lacroix, M. Breysse, F. Maugé, J. C. Lavalley y L. Qu, *J. Catal.* **170** (1997), p. 37.
- [22] G. Berhault y M. Lacroix, *New J. Chem.* **25** (2001), p. 308.
- [23] C. Dumonteil, M. Lacroix, C. Geantet, H. Jobic y M. Breysse, *J. Catal.* **187** (1999), p. 464.
- [24] C. Geantet, C. Calais y M. Lacroix, *C.R. Acad. Sci. Paris* **315** (1992), p. 439.
- [25] K. Tanaka, *Adv. Catal.* **33** (1985), p. 99.
- [26] A. Wanbeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. G. Grimblot y J. P. Bonelle, *J. Catal.* **109** (1988), p. 320.
- [27] L. Jalowiecki, A. Aboulaz, S. Kasztelan, J. G. Grimblot y J. P. Bonelle, *J. Catal.* **120** (1989), p. 108.
- [28] M. Lacroix, C. Mirodatos, M. Breysse, T. Decamp y S. Yuan. 10th International Congress on Catalysis, Budapest, 1993, pp 597.
- [29] J. Joffre, P. Geneste y D. A. Lerner, *J. Catal.* **97** (1986), p. 543.
- [30] G. Perot, *Catal. Today* **10** (1991), p. 447.
- [31] L. Portela, P. Grange y B. Delmon, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **37** (1995), p. 699.
- [32] A. Davydov. *Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces*; Wiley, 2003.
- [33] M. Breysse, G. Berhault, M. Lacroix, J. Afonso y G. Pérot, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* (1998), p. 59.
- [34] E. Guglielminotti y F. Boccuzzi, *J. Catal.* **141** (1993), p. 486.
- [35] E. Guglielminotti y F. Boccuzzi, *J. Quim. Soc. Faraday Trans* **87** (1991), p. 337.
- [36] K. Hadjiivanov, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **42** (2000), p. 71.
- [37] R. P. Rosen, K.-i. Segawa, W. S. Millman y W. K. Hall, *J. Catal.* **90** (1984), p. 368.
- [38] K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, D. Klissurski, P. Stefanov, N. Abadjieva, E. Vassileva y L. Mintchevz, *J. Catal.* **185** (1999), p. 314.
- [39] B. A. Morrow y L. E. Moran, *J. Catal.* **62** (1980), p. 294.
- [40] D. Ouafi, F. Maugé y J. C. Lavalley, *Bull. Soc. Chim. Fran.* **28** (1989), p. 363.
- [41] H. Topsøe y N.-Y. Topsøe, *J. Catal.* **84** (1983), p. 386.
- [42] Y. Okamoto, A. Maezawa y T. Imanaka *J. Catal.* **120** (1989), p. 29.
- [43] M. Lacroix, C. Dumonteil y M. Breysse, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* (1998), p. 35.
- [44] Y.-J. Kuo y B. J. Tatarchuk, *J. Catal.* **112** (1988), p. 229.
- [45] Y.-J. Kuo, R. A. Cocco y B. J. Tatarchuk, *J. Catal.* **112** (1988), p. 250.

CAPÍTULO 4. RuS₂ SOPORTADO EN Al₂O₃ -Caso industrial-

1. INTRODUCCIÓN	84
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	84
2.1. Preparación del catalizador.	84
2.2 HDS de una corriente industrial.	85
2.3 HDS de tiofeno.	85
2.4 TPR-S	85
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	86
3.1 Actividad catalítica en condiciones industriales.	86
3.2 Estudio de TPR-S del catalizador sulfurado en condiciones industriales.	88
3.2.1 Sulfuración en hidrógeno contra sulfuración en nitrógeno.	88
3.2.2 Relación entre la actividad en HDS y las especies de sulfuradas de rutenio que se reducen a alta temperatura.	89
3.3 TPR-S de catalizadores sulfurados a presión atmosférica: evidencia de especies oxidadas en el catalizador.	90
3.4 Estabilidad de la fase RuS ₂ en las condiciones de reacción a presión atmosférica.	92
4. CONCLUSIONES	93
5. BIBLIOGRAFIA	93

1. INTRODUCCIÓN

Como se expuso en el capítulo de introducción, en la literatura se encuentran varios trabajos en donde el sulfuro de rutenio es el catalizador más activo en la HDS de moléculas prueba como tiofeno, dibenzotiofeno, 4,6 dimetil-dibenzotiofeno. En muy pocos de ellos se ha utilizado una carga real [1,2], que es una mezcla compleja de hidrocarburos que contiene compuestos nitrogenados y una gran cantidad de aromáticos, que en el mejor de los casos compiten por los sitios activos, o se ha sometido al catalizador a las severas condiciones de reacción industrial, alta presión de hidrógeno a alta temperatura. Resulta pues interesante realizar un estudio con un catalizador soportado en alúmina que trabaje en condiciones reales.

En este capítulo se muestran los resultados de un estudio que se hizo en colaboración con el Instituto Mexicano del Petróleo, Programa de Tratamiento de Crudo Maya. Se preparó un catalizador con los requerimientos industriales (Ru(5%)/Al₂O₃) y se estudió la incidencia en la actividad catalítica de los parámetros de activación del catalizador, como la sulfuración en hidrógeno o nitrógeno, la temperatura de sulfuración y la elección del agente sulfurante. Para ello se midió la actividad catalítica de la carga real en condiciones industriales y se realizó un estudio de reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S) [TPR-S – Temperature Programmed Reduction of sulfides] con muestras sulfuradas a alta presión y a presión atmosférica. Se realizaron también pruebas complementarias de HDS de tiofeno a presión atmosférica.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación del catalizador.

Se preparó un catalizador con contenido nominal de 5% en peso de Ru usando extrudidos trilobulares de γ -Al₂O₃ como soporte, con área de 363 m²/g y volumen poroso de 0.83 cm³/g. El precursor de Ru (RuCl₃) se disolvió en HNO₃/CH₃-CO-CH₃, NH₄NO₃/H₂O, HNO₃/H₂O, ácido cítrico/H₂O, CH₃-CH₂-OH/H₂O y HCl/ H₂O con la intención de estudiar con cual de todos los disolventes se conseguía el mejor mojado de los extrudidos.

El volumen de impregnación utilizado fue de 2.5 veces el volumen de los extrudidos, 50 g de γ -Al₂O₃ por 104 ml de disolución. El tiempo de impregnación se varió entre 2 y 6 h. El solvente se evaporó a temperatura ambiente y se almacenó el catalizador en un desecador en ambiente libre de agua.

La homogeneidad de la distribución de Ru en los extrudidos se estudió con microscopia electrónica de barrido con análisis EDS (SEM-EDS) [SEM-EDS – Scanning Electron Microscopy – Energy-Dispersive Spectrometry].

2.2 HDS de una corriente industrial.

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron en un reactor tubular de acero inoxidable de lecho fijo con 10 mm de diámetro interno.

La composición de la carga fue de 80% v de gasóleo y 20% v de aceite cíclico ligero de las refinerías de PEMEX. El contenido de azufre de la carga es de 1.86% en peso (18,600 ppm) y el de aromáticos es de 45.5%.

Las condiciones de reacción fueron: T = 623 K, P = 55 MPa, LHSV = 2.5 h⁻¹ [LHSV – Liquid Hourly Space Velocity], relación H₂/HC = 70 m³/bbl (HC – Hidrocarburo). Antes de iniciar las mediciones de actividad se estabilizó al catalizador bajo las condiciones de reacción durante 12 horas.

Para la sulfuración de los extrudidos se utilizaron dos temperaturas de sulfuración, 503 y 573 K, y dos agentes sulfurantes, (CH₃)₂S₂-nafta y CS₂-nafta. El contenido de azufre en los dos agentes sulfurantes fue de 8,000 ppm y se realizó la sulfuración en corriente de hidrógeno o de nitrógeno. El paso de activación se realizó *in situ* durante 12 horas, a P = 55 MPa, LHSV = 3 h⁻¹, relación H₂/HC = 70 m³/bbl. La muestra también se sulfuró con H₂S(6% v)/N₂ (1,875 ppm S), a P = 11 MPa, GHSV = 400 h⁻¹ [GHSV – Gas Hourly Space Velocity], t_{sulf} = 4 h, a las dos temperaturas de sulfuración (503 y 573 K). También se realizaron corridas sulfurando con (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆ y CS₂-C₇H₁₆.

Se midió en cada experimento el comportamiento catalítico en la hidrodeshidrosulfuración (HDS) y en la hidrodeshidratación (HDA). El contenido de S del producto de reacción se determinó con espectroscopia de fluorescencia de Rayos-X (procedimiento ASTM D-4294) y el contenido de aromáticos por medio de cromatografía de fluido supercrítico (procedimiento ASTM D-5186-03) [ASTM – American Society for Testing Materials].

2.3 HDS de tiofeno.

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron a presión atmosférica en un reactor de vidrio de flujo continuo empacado con 150 mg de catalizador con tamaño de partícula 100/150. Los productos de reacción se analizaron en línea por cromatografía de gases con un aparato Hewlett Packard 5890 Serie II. El catalizador se activa *in situ* utilizando una corriente de H₂S/N₂ con un contenido de azufre de 4,687 ppm a 503 y 673 K durante 2 horas.

Inmediatamente después de la sulfuración el catalizador se pone en contacto con una corriente de hidrógeno saturada con tiofeno a 274 K (1,100 ppm de S). Antes de las mediciones de actividad catalítica, el catalizador se estabiliza durante 18 horas en la corriente de reacción a 673 K.

2.4 TPR-S

Sulfuración a presión atmosférica. Las muestras en polvo se sulfuraron *in situ* en una corriente de 20 ml/min de H₂S(15% v/v)/N₂, calentando a razón de 10 K/min hasta alcanzar la temperatura final de sulfuración (503, 573 y 673 K), en donde permanece durante 2 horas.

La reducción se realiza calentando en una corriente de 25 ml/min de H₂ (70% v/v)/Ar a velocidad constante de 10 K/min desde temperatura ambiente hasta 1273 K. La corriente se salida del reactor se analiza con UV-Visible a 200 nm (espectrofotómetro Varian Cary 50) y después de pasar por una trampa, con un detector de conductividad térmica (Gow Mac) (TCD) [TCD – Thermal conductivity detector]. Se obtienen trazas de producción de H₂S y de consumo de H₂ en función de la temperatura.

Sulfuración a alta presión. La sulfuración se lleva a cabo en un equipo de microrreacción de flujo continuo ISRI-HP-100. El catalizador malla 60/100 se sulfura con el agente sulfurante ((CH₃)₂S₂-C₇H₁₆ (9,300 ppm S), CS₂-C₇H₁₆, (9,800 ppm)) a P = 56 kg/cm², LHSV = 3 h⁻¹, relación gas/líquido 70 m³/bbl. Las temperaturas de sulfuración fueron 503 y 673 K y se utiliza nitrógeno e hidrógeno como gas acarreador. Después de la sulfuración se drena la línea de reacción con nitrógeno a presión atmosférica y se trasvasa el catalizador al reactor de TPR-S para llevar a cabo el paso de reducción descrito previamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los extrudidos de los catalizadores preparados usando los diferentes solventes fueron analizados con SEM-EDS para investigar la homogeneidad en la distribución del Ru. **Con**

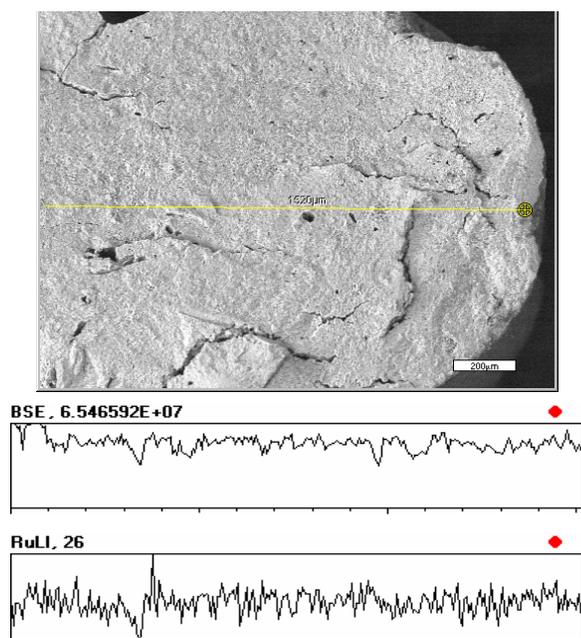


Figura 1. Imagen de SEM y análisis EDS de línea de Ru de un corte transversal de la muestra Ru(5%)/Al₂O₃ preparada por impregnación con RuCl₃·xH₂O- HNO₃/CH₃-CO-CH₃.

HNO₃/CH₃-CO-CH₃ se consigue un mojado uniforme, y presumiblemente una mejor dispersión del metal. En la Figura 1 se muestra una micrografía SEM y el análisis de línea EDS de un extrudido impregnado utilizando este disolvente. Dentro de los límites de la técnica, el perfil de concentración de Ru parece estable a lo largo del diámetro del extrudido. Las mayores variaciones en el perfil de rutenio observado se deben fundamentalmente a defectos topológicos en la superficie del extrudido.

3.1 Actividad catalítica en condiciones industriales.

Se estudió el comportamiento catalítico de Ru(5%)/Al₂O₃ sulfurado utilizando una carga real (18,600 ppm de S y 46.5% de aromáticos). Los resultados en HDS del catalizador sulfurado a 503 K, en

(CH₃)₂S₂-nafta y CS₂-nafta (8,000 ppm S), bajo nitrógeno e hidrógeno, se muestran en la Figura 2. Con propósitos comparativos, se incluye también la muestra sulfurada a 573 K en (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆-H₂. **Se observan diferencias significativas en la actividad en HDS en función del agente sulfurante, (CH₃)₂S₂-nafta ó CS₂-nafta.** En línea con los reportes de la literatura [3,4], y con los resultados presentados en un capítulo anterior, **la sulfuración en presencia de hidrógeno conduce a un decremento en la actividad de HDS.** La sulfuración a 573 K con (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆-H₂ provoca un decremento drástico en la actividad catalítica en HDS. En contraste, la sulfuración con (CH₃)₂S₂-nafta en N₂ conduce a una mejor actividad en HDS.

La caída en la actividad de HDS observada cuando la sulfuración en hidrógeno pasa de 503 a 573 K, cercana al 50%, podría estar relacionada a una pérdida de dispersión en las partículas de rutenio sulfurado, causada por el incremento en la temperatura de sulfuración. Sin embargo, también puede estar relacionada a una mayor reducción de la fase de rutenio debida a la presencia de hidrógeno en la corriente sulfurante a alta temperatura de sulfuración. En favor de este último argumento se puede señalar que la presencia de hidrógeno durante la sulfuración causa la aparición de pequeños dominios de Ru⁰ en la superficie catalítica, dando lugar a una fase activa desulfurada con relación S/Ru < 2 [5]. Una vez que se forma la fase desulfurada, es difícil re-sulfurarla [6]. **La reducción inducida por el hidrógeno pudiera potenciarse por un incremento en la temperatura.**

Como se verá más adelante en la sección 3.2.2, la sulfuración en hidrógeno a mayor temperatura (673 K) ocasiona la casi total reducción de las especies de rutenio para proporcionar principalmente rutenio metálico. En contraste, **la sulfuración usando N₂ evita el proceso de reducción y da lugar a un catalizador bien sulfurado** con relación S/Ru mayor. Los resultados presentados en los capítulos precedentes muestran que cuando la fase sulfurada mantiene una relación S/Ru cercana a dos en condiciones de reacción se obtiene una mejor actividad catalítica de HDS. Las bajas actividades catalíticas que se observan con el catalizador sulfurado en presencia de hidrógeno indican que a pesar del alto contenido de azufre de la carga industrial (18,600 ppm S), no tiene lugar la re-sulfuración de la superficie catalítica en el curso de la reacción.

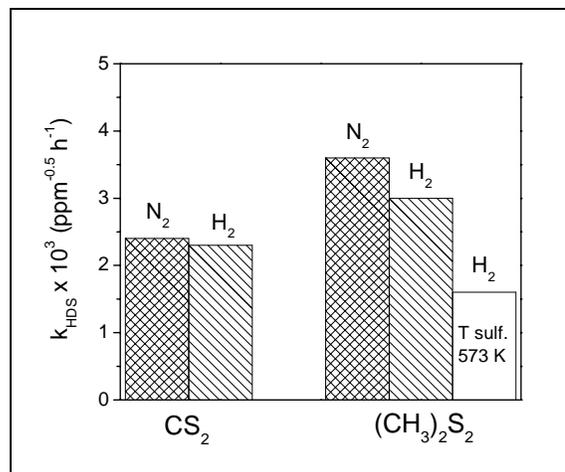


Figura 2. Actividad en HDS con carga real (80% v gasóleo y 20% v de aceite cíclico ligero). Condiciones de sulfuración: P = 56 kg/cm², T_{sulf} = 503 K, (CH₃)₂S₂-nafta y CS₂-nafta (8,000 ppm S). Se incluye también la actividad del catalizador sulfurado a 573 K en (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆ en corriente H₂.

Respecto a la hidrogenación de aromáticos, se ha reportado que la fase parcialmente desulfurada obtenida usando hidrógeno durante la sulfuración da lugar a mejores actividades de hidrogenación [7,8]. En línea con esto, la actividad hidrogenadora de Ru(5%)/Al₂O₃ trabajando en condiciones industriales mejora a consecuencia de la activación en hidrógeno. Cuando el catalizador se sulfura en CS₂-C₇H₁₆-H₂ la constante de velocidad es tres veces más grande que la que se obtiene al sulfurar en N₂ (0.0232 h⁻¹ contra 0.0689 h⁻¹). **Este incremento en la hidrogenación no corresponde a una mejora en la HDS.**

De manera general, **la conversión obtenida con la carga real fue baja en todos los casos (20-30%)**, lo que indica un pobre comportamiento catalítico de la muestra Ru(5%)/Al₂O₃. Para entender este comportamiento se realizó un estudio de TPR-S.

3.2 Estudio de TPR-S del catalizador sulfurado en condiciones industriales.

En la Figura 3 se muestran los termogramas de TPR-S de Ru(5%)/Al₂O₃ sulfurado a T = 503 K, P = 56 kg/cm² en N₂ (líneas continuas) ó H₂ (líneas puntuadas) usando CS₂-C₇H₁₆ (a y c) y (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆ (b y d). El sistema es complejo, como lo revela el número de picos y asimetrías.

En todos los casos hay un pico de reducción a temperaturas por debajo de 585 K (zona de baja temperatura del termograma). Sobre 585 K (zona de alta temperatura) la presencia de varios picos, o su asimetría cuando se trata de uno solo, sugiere la reducción de varias especies.

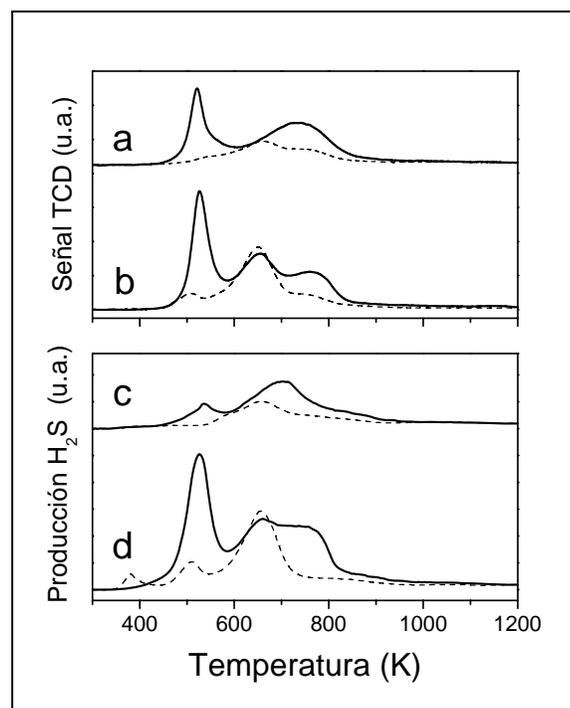


Figura 3. Termogramas de TPR-S de Ru(5%)/Al₂O₃ sulfurado a P=56 kg/cm² y 503 K en N₂ (líneas continuas) ó H₂ (líneas puntuadas) usando CS₂-C₇H₁₆ (a y c) y (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆ (b y d)

3.2.1 Sulfuración en hidrógeno contra sulfuración en nitrógeno.

La sulfuración en presencia de hidrógeno causa la casi completa desaparición del pico de baja temperatura. Además, en la zona de alta temperatura (T>585 K) de la Figura 3, hay diferencias en la forma del termograma de evolución de H₂S entre la muestra sulfurada en presencia de hidrógeno (líneas puntuadas) y la sulfurada usando N₂ (líneas continuas). Esto puede indicar un cambio en la naturaleza de la fase activa. **La sulfuración usando hidrógeno conduce a la formación de una fase sulfurada que se reduce a menor temperatura, en un solo paso, produciendo un solo pico de reducción simétrico bien definido.** Esta for-

ma de pico se asoció en los capítulos precedentes con la reducción de una fase activa con superficie pobre en S. La reducción de la fase sulfurada obtenida con nitrógeno en la corriente es más compleja, indicando la presencia de cuando menos dos especies distinguibles por TPR-S, que pudieran estar asociadas con reducción superficial seguida de reducción del seno de RuS₂ bien cristalizado [9,10].

3.2.2 Relación entre la actividad en HDS y las especies de sulfuradas de rutenio que se reducen a alta temperatura.

Las áreas de los picos en la zona de alta temperatura de los termogramas de TPR-S son menores en muestras sulfuradas usando hidrógeno, lo que indica que hay una menor cantidad de especies sulfuradas que se reducen a alta temperatura en el catalizador.

Se reportó previamente que las especies de rutenio sulfurado que se reducen a baja temperatura ($T < 633$ K) no son capaces de resistir las drásticas condiciones de reacción de HDS de tiofeno (alta concentración de hidrógeno, alta temperatura) y sufren **reducción durante la reacción, presumiblemente para producir Ru⁰**. Se puede esperar por tanto que las especies sulfuradas que sufren reducción por debajo de 585 K en las muestras sulfuradas en corriente de H₂ ó N₂ se reduzcan en las condiciones de reacción. Como se estudió en el capítulo precedente, **las especies sulfuradas que se reducen a mayor temperatura y prevalecen durante la reacción de HDS son responsables de la actividad catalítica**. En la Tabla 1 se reportan las μ moles que evolucionan de la reducción a alta temperatura ($T > 585$ K) en muestras sulfuradas en condiciones industriales usando en la corriente H₂ ó N₂. Analizando la Figura 2 y la Tabla 1 se puede ver que hay una correlación directa entre la actividad en HDS y la cantidad de especies sulfuradas que se reducen a mayor temperatura. Este comportamiento vuelve a mostrar que **la actividad en HDS está relacionada a la formación de especies sulfuradas de rutenio capaces de resistir el ambiente reductor al interior del reactor de hidrotratamiento**. Nuestros resultados muestran que el (CH₃)₂S₂ es mejor agente sulfurante que el CS₂ porque es capaz de producir una mayor cantidad de estas especies. La razón para esta diferencia no es clara, ya que se utilizaron concentraciones de S similares (~ 9,500 ppm) en ambas sulfuraciones.

En concordancia con la pérdida de actividad en HDS cuando la muestra se activa con hidrógeno, la Figura 3 y la Tabla 1 muestran un decremento de las especies sulfuradas en la

(CH ₃) ₂ S ₂ -N ₂	(CH ₃) ₂ S ₂ -H ₂
260	174
CS ₂ -N ₂	CS ₂ -H ₂
165	124

Tabla 1. H₂S producido durante la reducción de las especies sulfuradas en la zona de alta temperatura de los patrones de TPR-S de la Figura 3 (μ moles de H₂S)

zona de alta temperatura (ver diferencias entre líneas continuas y punteadas en la Figura 3).

Experimentos adicionales en donde el paso de sulfuración se lleva a cabo a 673 K con CS₂-C₇H₁₆ y (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆ usando H₂ en la corriente dan lugar a patrones de TPR-S sin evidencia de fase sulfurada en la zona de reducción de alta temperatura. En la figura 4 se comparan los patrones de TPR-S del catalizador sulfurado a 503 y a 673 K en (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆-H₂. Un efecto similar, menos pronunciado, se obtiene al sulfurar con CS₂-C₇H₁₆-H₂. Los patrones de TPR-S indican que a 673 K el Ru presente en el catalizador sufre reducción total para producir solamente Ru⁰. **Esto demuestra que cuando hay hidrógeno presente en el reactor el aumento en la temperatura de sulfuración lleva a un incremento de la reducción de rutenio**, aún cuando exista un alto contenido de S en la corrien-

te de sulfuración, como es el caso de los 9,500 ppm de este estudio. Este comportamiento podría explicar el casi 50% de pérdida de actividad que se reporta en la Figura 2, cuando la temperatura de sulfuración se incrementa de 503 a 573 K en la corriente de activación rica en hidrógeno. Es probable que a medida que se incrementa la temperatura de sulfuración se forma más Ru⁰ en detrimento de las especies sulfuradas. **Este resultado también indica que la actividad en HDS está relacionada a la presencia de una fase de rutenio bien sulfurada y estable.**

3.3 TPR-S de catalizadores sulfurados a presión atmosférica: evidencia de especies oxidadas en el catalizador.

Un análisis detallado de los patrones de TPR-S de la Figura 3 muestra que **el consumo de hidrógeno no corresponde con la producción de H₂S**. Este comportamiento es más evidente en el caso del catalizador sulfurado con (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆-H₂ (termogramas b y d). Esto pudiera indicar la presencia de especies oxidadas en el catalizador. Para explorar esta posibilidad, se realizaron varios experimentos con el catalizador sulfurado a presión atmosférica. La Figura 5 muestra los resultados obtenidos con el Ru(5%)/Al₂O₃ sulfurado a 573 y 673 K en una corriente H₂S/N₂ (~4,700 ppm S). La comparación de las trazas de producción de H₂S y de consumo de H₂ en la reducción de la muestra sulfurada a 573 K indica que el

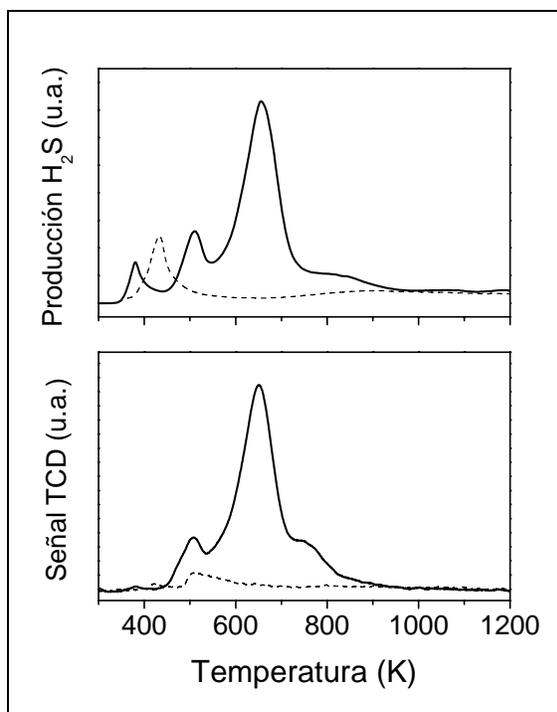


Figura 4. TPR-S de Ru(5%)/Al₂O₃ sulfurado a P = 56 kg/cm² usando (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆ en corriente de H₂ a 503 K (línea continua) y 673 K (línea punteada).

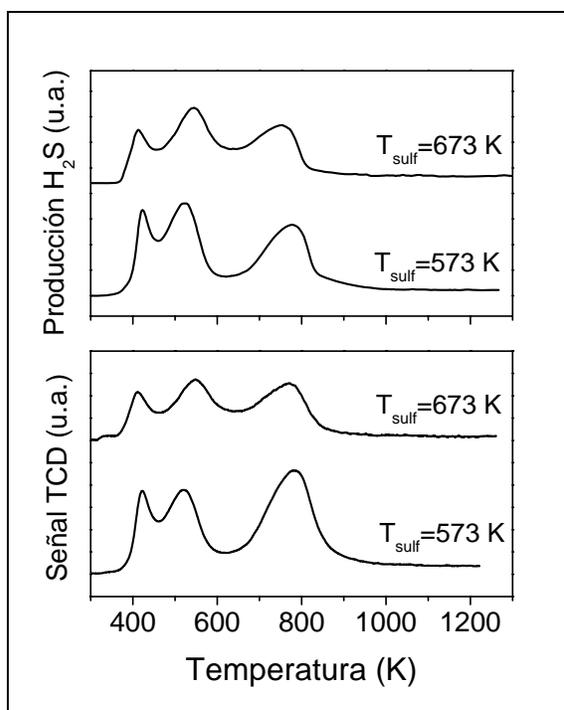


Figura 5. Patrones de reducción de Ru(5%)/Al₂O₃ sulfurado a presión atmosférica a 573 K y 673 K en una corriente H₂S/N₂ (~4,700 ppm S).

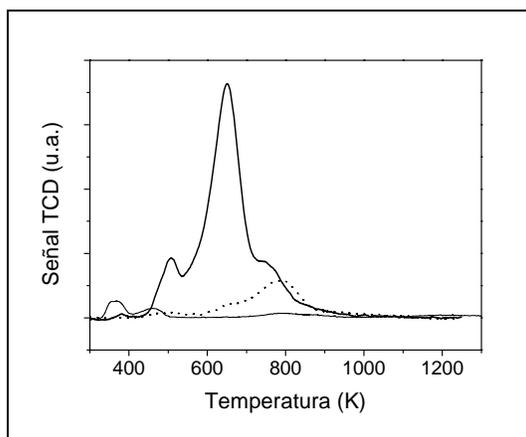


Figura 6. Termogramas de consumo de H₂ de Ru(5%)/Al₂O₃ sulfurado a 503 K, P = 56 kg/cm², (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆-H₂ después de 15 minutos en H₂ puro a la misma temperatura y presión (línea punteada) y evitando el contacto con H₂ (línea continua gruesa). La línea continua delgada corresponde al soporte Al₂O₃.

consumo de hidrógeno no corresponde a la producción de H₂S. **Este comportamiento sugiere la presencia de especies oxidadas en la superficie catalítica.** El incremento de la temperatura de sulfuración atenúa el comportamiento observado, pero no completamente.

La Figura 6 muestra el termograma de consumo de hidrógeno del catalizador sulfurado (T = 503 K, P = 56 kg/cm², (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆-H₂) puesto en contacto después de la sulfuración con hidrógeno puro durante 15 minutos a la misma temperatura y presión (línea continua). A pesar de que el detector UV-Visible muestra la reducción completa del catalizador, ya que no se produce ninguna señal de H₂S durante los experimentos de TPR-S, el pico de consumo de hidrógeno con máximo en 780 K indica la presencia de algunas especies oxidadas en el catalizador. Con propósitos de comparación se muestran también los termogramas de TPR-S de un catalizador sulfurado que no estuvo en contacto con hidrógeno (línea continua gruesa) y de Al₂O₃ (línea continua delgada).

Es difícil explicar la presencia de tales especies oxidadas ya que se evitó el secado a alta temperatura así como la calcinación durante la preparación del catalizador. Una posibilidad para su formación es a través de un proceso de disolución-cristalización originado por la presencia de HNO₃ durante la preparación del catalizador. El rompimiento de enlaces Al-O-Al en un medio altamente ácido podría promover la formación de especies Ru-O-Al en la superficie catalítica, y en consecuencia, un decremento en la actividad catalítica.

	H ₂ S-N ₂	H ₂ S-N ₂
	T _{sulf} = 503 K	T _{sulf} = 573 K
X _{HDS}	33.43	37.60
k _{HDS} × 10 ³ (ppm ^{-0.5} h ⁻¹)	5.3	5.7

Tabla 2. Actividad en HDS de Ru(5%)/Al₂O₃ en el HDT con carga real.

3.4 Estabilidad de la fase RuS₂ en las condiciones de reacción a presión atmosférica.

Para investigar si la sulfuración con H₂S(6%)/N₂ es una buena alternativa se realizaron algunos experimentos en condiciones industriales (P = 12 MPa) sulfurando a dos diferentes temperaturas (503 y 673 K). Los resultados se reportan en la Tabla 2. Al comparar la Figura 2 y la Tabla 2 se observa que **la mayor actividad en HDS se obtiene usando H₂S(6%)/N₂**. La Tabla 2 muestra también, de acuerdo con reportes de la literatura [11] y con los resultados del capítulo anterior, que **el incremento en la temperatura de sulfuración conlleva una mejora en la actividad catalítica**.

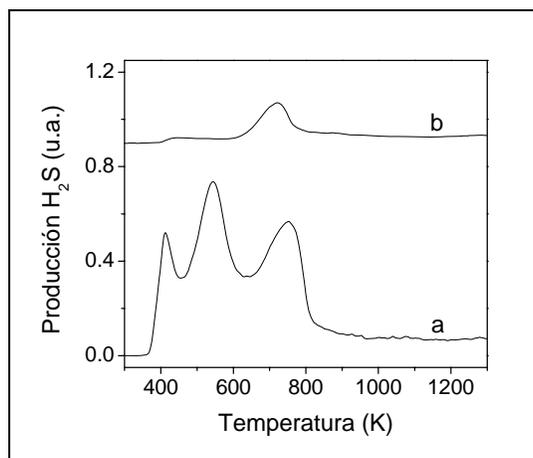


Figura 7. Patrones de TPR-S de Ru(5%)/Al₂O₃ sulfurado a 673 K en H₂S/N₂ (~4,700 ppm S): a) Catalizador recién sulfurado y (b) catalizador después de 48 h en reacción de HDS de tiofeno.

En contraste, experimentos adicionales llevados a cabo con HDS de tiofeno a presión atmosférica no muestran diferencias en actividad catalítica en función de la temperatura de sulfuración (503 y 673 K). La actividad a 623 K para el catalizador sulfurado a dichas temperaturas fue en ambos casos de 4.5×10^{-7} mol tiofeno $\text{seg}^{-1} \text{g}^{-1}$. La explicación para este comportamiento anormal se puede encontrar en la composición de la carga y particularmente en la concentración de S en cada caso. Mientras la concentración de S en la corriente de reacción en la HDS de tiofeno es de 1,100 ppm, durante el hidrot ratamiento con la carga real es 18,600 ppm. Es probable que la mayor concentración de S en la carga real ayude a preservar la fase activa y en consecuencia el catalizador exhiba una alta actividad en HDS.

Para corroborar la estabilidad de la fase sulfurada de rutenio en la HDS de tiofeno se realizaron experimentos de HDS de catalizadores recién sulfurados y después de permanecer durante 48 h en reacción. En la Figura 7 se muestran los patrones de las muestras sulfuradas a 673 K. Durante las pruebas de reacción

casi toda la fase de rutenio sulfurado se reduce porque no es suficientemente estable para resistir las condiciones de reacción. Este resultado es importante porque muestra que **la fase de rutenio sulfurado a temperaturas menores o iguales a 673 K no es estable y se necesitan altas concentraciones en la corriente de reacción para preservar, al menos parcialmente, algo del rutenio en la fase sulfurada**, como es el caso en las pruebas de reacción con la carga real.

4. CONCLUSIONES

En este capítulo se utilizaron diferentes agentes sulfurantes para conocer si existen diferencias en el comportamiento catalítico del catalizador Ru(5%)/Al₂O₃ durante la HDS con carga real y se encontró que la sulfuración con (CH₃)₂S₂-nafta-N₂ conduce a una mejor actividad en HDS que la obtenida al usar CS₂-nafta-N₂. Sin embargo, la sulfuración con H₂S(6%)/N₂ da los mejores resultados.

El uso de hidrógeno durante la sulfuración tiene efectos opuestos en la HDS y en la hidrogenación de aromáticos: la HDS decrece mientras la HID se refuerza. **La sulfuración en hidrógeno se debe evitar para obtener un catalizador de HDS activo.**

El TPR-S es una poderosa técnica de caracterización. Por la forma de los patrones de reducción se puede proponer que la sulfuración en presencia de hidrógeno en condiciones industriales (T y P) da lugar a una fase activa pobre en S. Por el contrario, la sulfuración en nitrógeno lleva a un patrón de reducción que puede ser tomado como evidencia de reducción superficial seguida de reducción del seno de RuS₂ bien cristalizado.

Los experimentos de TPR-S permitieron establecer que hay una relación directa entre la actividad catalítica de HDS y la cantidad de especies sulfuradas de Ru que se reducen a temperaturas mayores a 585 K.

Los patrones de TPR-S de los catalizadores que han estado en condiciones de reacción muestran que casi toda la fase sulfurada se reduce en el curso de la reacción de HDS de tiofeno a consecuencia del bajo contenido de azufre en la corriente de reacción (1,100 ppm). Por el contrario, el mayor contenido de azufre que tiene la carga real (18,600 ppm) ayuda a conservar, cuando menos parcialmente, a la fase de rutenio sulfurada en la reacción.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] A. P. Raje, S.-J. Liaw, R. Srinivasan y B. H. Davis, *Appl. Catal.*, A **150** (1997), p. 297.
- [2] S.-J. Liaw, A. Raje, R. Lin y B. H. Davis, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* (1994), p. 636.
- [3] J. A. De los Reyes, S. Göbölös, M. Vrinat y M. Breysse, *Catal. Lett.* **5** (1990), p. 17.
- [4] S. Göbölös, M. Lacroix, T. Decamp, M. Vrinat y M. Breysse, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **100** (1991), p. 907.

-
- [5] M. Nagai, K. Koizumi y S. Omi, *Catal. Today* **35** (1997), p. 393.
- [6] B. Moraweck, G. Bergeret, M. Cattenot, V. Kougionas, C. Geantet, J. L. Portefaix, J. L. Zotin y M. Breysse, *J. Catal.* **165** (1997), p. 45.
- [7] M. Breysse, M. Cattenot, V. Kougionas, J. C. Lavalley, F. Maugé, J. L. Portefaix y J. L. Zotin, *J. Catal.* **168** (1997), p. 143.
- [8] C. Sun, M. J. Peltre, M. Briend, J. Blanchard, K. Fajerweg, J.-M. Krafft, M. Breysse, M. Cattenot y M. Lacroix, *Appl. Catal., A* **245** (2003), p. 245.
- [9] F. Lebruyère, M. Lacroix, D. Schweich y M. Breysse, *J. Catal.* **167** (1997), p. 464.
- [10] C. Geantet, C. Calais y M. Lacroix, *C.R. Acad. Sci. Paris* **315** (1992), p. 439.
- [11] J. A. De los Reyes, M. Vrinat, C. Geantet y M. Breysse, *Catal. Today* **10** (1991), p. 645.

CAPÍTULO 5. RuS₂ SOPORTADO EN X-BEA (X = H, Na, Cs) - Preparación de catalizadores -

1. INTRODUCCIÓN	96
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	97
2.1 Soportes	97
2.2 Preparación del catalizador	98
2.3 Caracterización	99
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	99
3.1 Características estructurales de las zeolitas de partida.	99
3.2 Intercambio de [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺ .	100
3.3 Contenido de Ru en las zeolitas.	101
3.4 Estudio UV-Visible de las especies de Ru intercambiadas.	102
3.5 Estudio espectroscópico después de un largo envejecimiento.	104
3.6 Capacidades de intercambio.	106
3.7 Características de las especies de Ru intercambiadas.	108
3.8 Razones para la diferente estabilidad de [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺ en BEA y NaY.	109
4. CONCLUSIONES	111
5. BIBLIOGRAFÍA	112

1. INTRODUCCIÓN

El estudio del catalizador de sulfuro de rutenio soportado en alúmina presentado en los Capítulos 2, 3 y 4 mostró que la fase activa en la HDS es el RuS₂ con estructura pirita al interior y en la superficie de las partículas soportadas y que sólo el RuS₂-pirita puede ser sometido a las condiciones de reacción de hidrotratamiento sin sufrir reducción. A pesar de que la estructura pirita es difícil de formar, sobre todo en la superficie de las partículas, existen métodos de preparación que favorecen su obtención.

La aplicación de alta temperatura (973 K) durante la sulfuración del catalizador garantiza que todo el rutenio que está depositado se sulfure como RuS₂ con estructura pirita (y no como RuS₂-amorfo), pero al mismo tiempo favorece el crecimiento de las partículas, disminuyendo por tanto la dispersión de la fase activa en la superficie del catalizador.

La sulfuración de catalizadores preparados a partir de diversos compuestos de rutenio soportados (cada uno de ellos con un método particular de preparación) mostró que también es posible sulfurar el rutenio depositado para formar partículas de RuS₂-pirita a temperatura convencional de sulfuración (673 K). A igual carga de rutenio en los catalizadores y una vez que se tiene estructura pirita en las partículas, el catalizador sulfurado con las partículas más chicas es más activo en la HDS. El tamaño de partícula promedio del catalizador más activo de la serie es de 6.3 nm.

Resulta muy atractiva la idea de encontrar la manera de dispersar eficientemente al RuS₂-pirita y obtener partículas más chicas que las que se obtienen al utilizar alúmina como soporte del catalizador. Una zeolita es el soporte ideal para alcanzar una alta dispersión del metal y paralelamente se espera que red de poros imponga una restricción al crecimiento de las partículas durante la sulfuración del catalizador.

En este capítulo se presenta el estudio de la preparación de catalizadores de rutenio soportado en zeolitas.

Entre las zeolitas empleadas para dispersar al rutenio destacan las X y Y, ambas con estructura faujasita [1-5]. En catalizadores sulfurados, se mostró que a mayor acidez de la zeolita corresponde una mejor actividad en la hidrogenación de tetralina y tolueno [6,7].

En la mayoría de los casos, el rutenio se introdujo en la faujasita por intercambio catiónico de [Ru(NH₃)₆]³⁺ en disolución acuosa. Este compuesto es relativamente estable en agua a temperatura ambiente [8], pero después del intercambio y almacenamiento en FAU se transforma rápidamente para formar los trimeros llamados rutenio rojo y rutenio café [2, 9-12]. A pesar de que se obtienen altas dispersiones de Ru metálico en faujasita (FAU) después de una reducción, se ha sugerido que la formación de los trimeros pudiera ocasionar la aglomeración del rutenio al interior de los canales de la zeolita [2].

La zeolita beta (Si/Al ~13) es un material con características adecuadas para su aplicación como soporte de catalizadores, ya que tiene poros grandes (sistema de canales principal con diámetros de 6.6-7.7 Å [13,14]), y permite la difusión de reactivos en su interior. Es una zeolita con un alto contenido de defectos y alta flexibilidad de la estructura cristalina [15,16].

Resulta interesante que catalizadores de [Ru(NH₃)₆]³⁺ intercambiado en H-BEA permanezcan blancos mientras que los intercambiados en NaY se vuelven rosas en períodos similares de exposición al aire a temperatura ambiente [17]. Los autores explicaron que la relación Si/Al de ambas zeolitas (Si/Al = 2.4 en NaY, Si/Al = 13 en BEA) así como el tipo de estructura podrían afectar el ambiente electrónico del complejo y por tanto su estabilidad. Este resultado parece indicar que el catión [Ru(NH₃)₆]³⁺ soportado en zeolita H-BEA es más estable, sin embargo, el contenido de rutenio del catalizador bajo estudio era muy bajo (< 0.3%) y no se tienen datos de las características del catión intercambiado.

Para investigar si la zeolita beta estabiliza al catión [Ru(NH₃)₆]³⁺ evitando su polimerización en rutenio rojo y/o rutenio café se realizó un estudio sistemático de [Ru(NH₃)₆]³⁺-BEA durante el procedimiento de preparación y en muestras expuestas a condiciones ambientales. Como referencia se utilizaron catalizadores soportados en NaY. Se determinó el nivel de intercambio en función del tiempo durante la preparación y las características de las especies de Ru al interior de los sólidos por medio de las espectroscopias UV-Visible y resonancia paramagnética electrónica (EPR) [EPR – Electron Paramagnetic Resonance], técnicas que permiten la identificación de complejos de Ru³⁺ [2,4,11,12,18-20]. La configuración electrónica del Ru³⁺ coordinado a 6 ligantes amino en geometría octaédrica (d⁵ de bajo espín) permite esperar transiciones d-d (estado basal ²T_{2g}). El spin electrónico efectivo es igual a ½.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Soportes

Para este estudio se utilizaron dos zeolitas BEA con la misma estructura y relación Si/Al=13: H-ENI, provista en forma ácida por Enitechnologie (Italia) y TEA-H-RIPP, provista con el agente estructurante por el Research Institute of Petroleum Processing (China). Micrografías de TEM mostraron que la H-ENI está compuesta de agregados de cristales zeolíticos muy pequeños, con tamaños por debajo de 100 nm. Los cristales de TEA-H-RIPP son significativamente más grandes, cercanos a 0.5 μm de diámetro.

Para obtener la forma ácida H-RIPP, la zeolita TEA-H-RIPP se calcinó durante 5 h a 500 °C. La calcinación se llevó a cabo en flujo de aire, a razón de 1 litro por minuto por gramo de material, usando una lenta rampa de calentamiento de 0.5 °C/min para evitar la desaluminación de la red [16]. La muestra Cs-ENI se obtuvo a través de tres intercambios sucesivos de H-ENI con una disolución acuosa de CsCl 1 molar, utilizando 16 ml de disolución por gramo de zeolita en cada intercambio. Después de 24 h se recuperan por centrifugación los sólidos, se lavan tres veces agitando con 1 litro de agua desionizada y posteriormente se secan a temperatura ambiente.

El soporte de referencia NaY se obtuvo de Union Carbide, en forma sódica, con una relación Si/Al = 2.4. Los cristallitos de este material eran de ~4 μm de diámetro.

2.2 Preparación del catalizador

Se introdujeron cantidades crecientes de Ru en los soportes H-ENI, H-RIPP, Cs-ENI y NaY intercambiando 1 g de zeolita con varios volúmenes (de 54 a 640 ml) de una disolución acuosa de [Ru(NH₃)₆]Cl₃ (Alfa Aesar, pureza 99.9%) (Tabla 1). Las suspensiones se agitaron a temperatura ambiente y periódicamente se colectaron pequeñas alícuotas (< 1 ml) para análisis UV-Visible. Después de 24 h de agitación se recuperaron los sólidos por centrifugación, se analizó por UV-Visible la disolución, se lavaron los sólidos 3 veces por medio de agitación con 1 litro de agua desionizada, se secaron a temperatura ambiente durante 5 días en un desecados con P₂O₅ y finalmente se almacenaron a condiciones ambientales.

Las muestras de Ru soportado serán referidas como Ru_xZ, en donde x es la carga de rutenio expresada en g de Ru por g de zeolita seca X 100 (como se midió en el análisis elemental) y Z es el tipo de soporte zeolítico.

Tabla 1. Condiciones de intercambio y propiedades fisicoquímicas de las zeolitas de partida y de las zeolitas intercambiadas con [Ru(NH₃)₆]³⁺.

Zeolitas				[Ru(NH ₃) ₆] ³⁺ -intercambiado en zeolitas			
Muestra	Si/Al ^a	Álcali/Al (a)	Volumen microporoso (mL.g ⁻¹)	Nombre de la muestra	Condiciones de intercambio ^b (L.g ⁻¹)	Contenido de Ru en las zeolitas ^c (wt%)	
						UV-Vis en disolución	Análisis químico
H-RIPP	13	-	0.26	Ru _{1,4} H-RIPP	0.060	1.5	1.4
				Ru _{2,7} H-RIPP	0.180	3.1	2.7
H-ENI	13	-	0.22	Ru _{1,6} H-ENI	0.180	1.2	1.6
Cs-ENI	13	0.5	0.19	Ru _{1,9} Cs-ENI	0.180	1.7	1.9
NaY	2.4	1	0.29	Ru _{1,4} NaY	0.054	1.3	1.4
				Ru _{3,0} NaY	0.110	2.7	3.0
				Ru _{7,5} NaY	0.320	7.4	7.5
				Ru _{7,3} NaY	0.640	6.8	7.3

a) Relación atómica

b) Volumen de disolución [Ru(NH₃)₆]Cl₃ 2.5 X 10⁻³ M por peso de zeolita seca en la suspensión.

c) Peso de rutenio por peso de zeolita seca (en %)

2.3 Caracterización

La composición química de las muestras (contenido de Al, Si, Cs y Ru) se determinó por espectrometría de emisión atómica (ICP-AES) [ICP-AES – Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry] en el servicio de análisis central del CNRS (Francia).

Los difractogramas se registraron en un difractómetro Siemens D500 (Cu K α , $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) en el rango 4° a 35° (2 θ).

Las isothermas de adsorción-desorción se tomaron en un equipo ASAP 2010 (micromeritics) después de evacuar las muestras durante una noche a 300 °C. Los volúmenes microporosos se calcularon usando el método t-plot.

Los espectros de UV-Visible se registraron en transmisión (disoluciones) y en reflectancia difusa (sólidos) en un espectrómetro Cary 5E equipado con una esfera Cary 4/5. La línea base se tomó usando una referencia de politetrafluoroetileno (PTFE).

Los espectros de EPR de Ru³⁺ se registraron a 77 K en un espectrómetro Bruker ESP 300 operando a 9.3 GHz (banda X). Se utilizaron una modulación de campo de 100 MHz, una modulación de ancho de 10 Gauss y una potencia de microonda de 10 mW.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Características estructurales de las zeolitas de partida.

Los datos de difracción de rayos-X de NaY (Figura 1a) son consistentes con FAU altamente cristalina; los de las muestras ácidas H-RIPP (Figura 1b) y H-ENI (Figura 1c) son característicos de la estructura BEA [21].

En las muestras BEA, la menor intensidad y ligero ensanchamiento de la mayoría de los picos de difracción que presenta la H-ENI al compararla con la H-RIPP se debe al menor tamaño de los cristalitas de BEA en H-ENI (ver la sección anterior). Los diferentes tamaños de cristal se reflejan en la forma de las isothermas de adsorción de N₂. La isoterma de H-RIPP es típica de un material microporoso con área superficial externa insignificante (Figura 2b). Por su lado, la isoterma de H-ENI (Figura 2c) muestra adsorción de N₂ tanto en la zona de microporos (incremento en escalón a P/P₀ < 0.01) como en la zona de meso- y macroporos (incremento progresivo de P/P₀ entre 0.01 y 0.9 casi

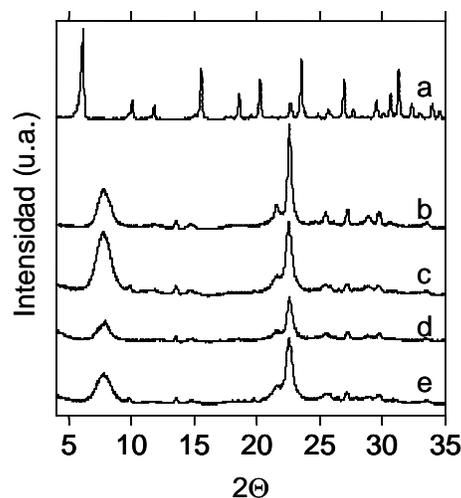


Figura 1. Difractogramas de Rayos-X de las muestras (a) NaY, (b) H-RIPP, (c) H-ENI, (d) Cs-ENI y (e) Ru_{1.6}H-ENI.

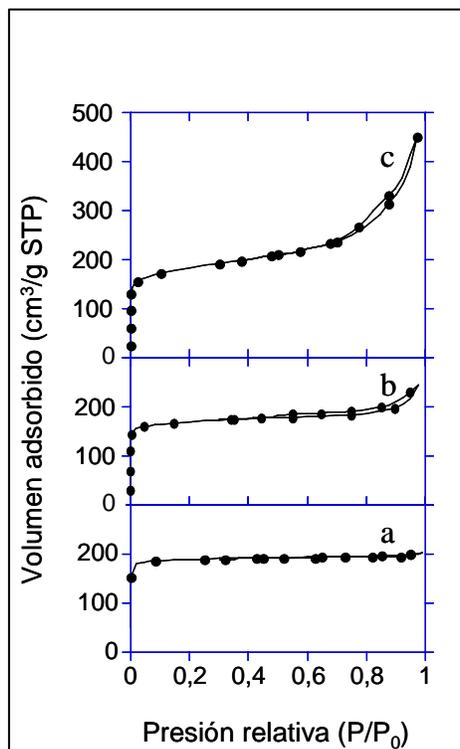


Figura 2. Isothermas de adsorción-desorción de las zeolitas de partida (a) NaY, (b) H-RIPP, (c) H-ENI.

sin histéresis en la desorción). El volumen microporoso de H-ENI es más pequeño que el de H-RIPP y ambos son menores al de NaY (Tabla 1). La zeolita NaY muestra una isoterma de adsorción tipo I, típica de zeolitas microporosas altamente cristalinas y sin mesoporos (Figura 2a). El menor tamaño de cristal, menor cristalinidad, diferente forma de isoterma y volumen microporoso ligeramente menor en la zeolita H-ENI muestran que es una zeolita de partida BEA más defectuosa que la H-RIPP.

La estructura cristalina BEA se preserva durante el intercambio con Cs⁺ y con [Ru(NH₃)₆]³⁺, como lo ilustran los difractogramas de rayos-X típicos de BEA en las muestras Cs-ENI (Figura 1d) y Ru_{1.6}H-RIPP (Figura 1e). La menor intensidad de los picos de difracción en la Cs-ENI es debida a alta absorción de rayos-X del pesado alcalino Cs. Los voluminosos cationes Cs⁺ también inducen una pequeña pérdida de volumen microporoso (Tabla 1) sin cambio en la forma de la isoterma de adsorción de N₂ (que no se muestra).

3.2 Intercambio de [Ru(NH₃)₆]³⁺

Para seguir el intercambio del catión compensador de carga por el complejo [Ru(NH₃)₆]³⁺ en los diferentes soportes zeolíticos se utilizó la espectroscopia UV-Visible. Primeramente se estableció una curva de calibración de [Ru(NH₃)₆]Cl₃ con disoluciones acuosas de concentración creciente (0.2 a 2.5 x 10⁻³ M). A todas las concentraciones se obtuvieron disoluciones incoloras que mostraron el espectro UV-Visible típico de cationes [Ru(NH₃)₆]³⁺, una banda intensa a 275 nm y una débil a 330 nm (Figura 3A.a). La primera banda se asigna a la transferencia de carga Ru³⁺ ← NH₃ y la segunda corresponde a transiciones d-d en el complejo [Ru(NH₃)₆]³⁺ [18,22,23]. El incremento de intensidad de las dos bandas con la concentración de Ru, sin desplazamientos o aparición de nuevas señales, indica que la esfera de coordinación de [Ru(NH₃)₆]³⁺ no cambia con la concentración, lo que permitió graficar la intensidad de la banda principal como función de la concentración de [Ru(NH₃)₆]³⁺ y obtener una curva de calibración que es lineal en el rango bajo estudio (Figura 3B). La curva de calibración se utiliza para evaluar el consumo de [Ru(NH₃)₆]³⁺ de la disolución durante el intercambio con las zeolitas. Para hacerlo, se toman cuatro pequeñas alícuotas (< 1 ml) de la disolución durante el intercambio, a los 10 minutos, 1, 2 y 5 h, y se analizan con espectroscopia UV-Visible. Las alícuotas fueron

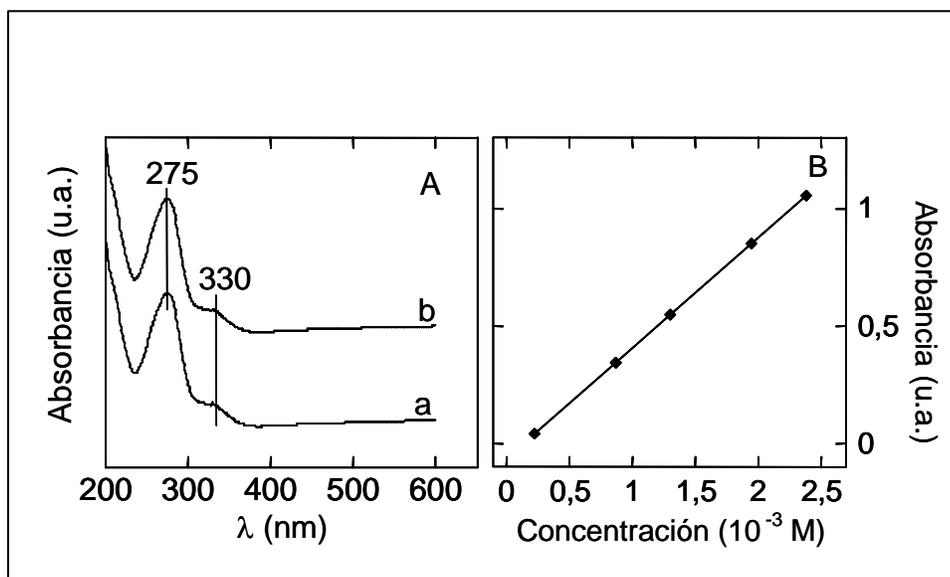


Figura 3. (A) Espectros UV-Visible de (a) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ en disolución (1.2×10^{-3} M) y (b) una alícuota de la disolución después de 2 h de intercambio durante la preparación de $\text{Ru}_{1,6}\text{H-ENI}$; (B) Curva de calibración obtenida de la intensidad de la banda a 275 nm como función de la concentración de rutenio.

siempre incoloras y la forma de su espectro de UV fue exactamente el mismo que para la disolución de intercambio original, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 2.5 \times 10^{-3}$ M, lo que indica que la presencia de las zeolitas en la suspensión no cambia la especiación de los cationes $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en disolución. Por ello, la intensidad de la banda a 275 nm proporcionó la medida de la concentración de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en disolución a través de la curva de calibración. Esta medida permitió deducir la cantidad de Ru intercambiado al interior de la zeolita. Para calcularlo, se tomaron en cuenta el decremento en volumen de disolución y la cantidad de Ru removido de la suspensión con los retiros de alícuotas. En todas las muestras, la evolución del contenido de rutenio en el sólido en función del tiempo indica que la mayor parte del proceso de intercambio (~90%) tiene lugar dentro de la primera hora de contacto (no se muestran las curvas). El contenido de Ru en las zeolitas después de 24 h de intercambio estimado con el análisis UV-Visible de la disolución de intercambio es completamente consistente con el que se obtiene por el análisis químico de los sólidos (ver las dos últimas columnas en Tabla 1).

3.3 Contenido de Ru en las zeolitas.

En la Figura 4 se reporta el contenido de Ru en la zeolita en función del contenido de rutenio en la disolución durante el intercambio. El contenido de Ru en el sólido aumenta con el contenido de Ru en la disolución, pero el nivel máximo de intercambio varía con el soporte zeolítico. En la zeolita NaY, que es el soporte con el contenido de aluminio más alto y por tanto

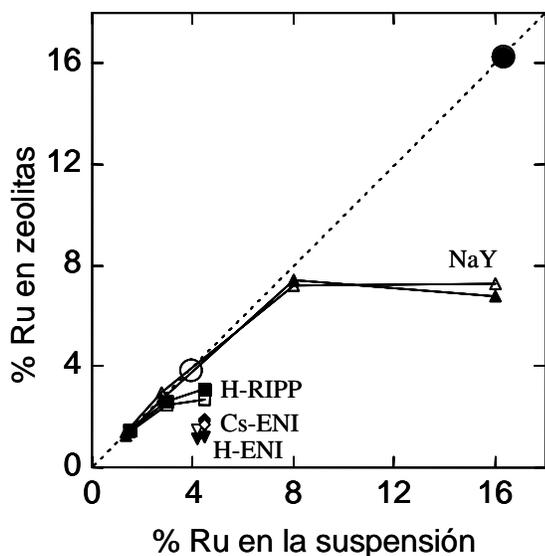


Figura 4. Contenido de rutenio (%) medido por espectroscopia UV-Vis (símbolos sólidos) y análisis químico (símbolos huecos) en H-RIPP (■,□), H-ENI (▼,▽), Cs-ENI (◆,◇) y NaY (▲,△) en función del contenido de Ru (%) en la disolución de intercambio. Comparación con el contenido nominal de Ru esperado de (i) 100 % de rendimiento en el intercambio de Ru (línea recta punteada) y de (ii) intercambio total de los sitios catiónicos de BEA (●) y NaY (○) por el precursor trivalente (ver Discusión).

contiene el mayor número de sitios de intercambio, casi todos los cationes $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ presentes en la solución se intercambiaron con la zeolita hasta un contenido cercano a 7.5% en peso, como lo muestra la superposición de la curva con la de 100% de rendimiento de intercambio (línea punteada, Figura 4). Más allá de este contenido de Ru se alcanza una meseta, lo que significa un contenido máximo de Ru en NaY de aproximadamente 7.5% en peso (Tabla 1). En la H-RIPP el rendimiento de intercambio fue también de 100% a contenidos de Ru inferiores a 3% en peso, pero la meseta se alcanza a mucha menor concentración. A una concentración en solución de 4.5% en peso el contenido de rutenio en H-RIPP fue solamente 2.7% en peso (Figura 4). El nivel máximo de intercambio fue aún menor en H-ENI y en Cs-ENI (Figura 4), en donde el contenido de Ru en los sólidos nunca excedió el 1.9% a pesar de los intentos de incrementarlo aumentando la concentración de rutenio en la disolución de intercambio (hasta 5×10^{-3} M).

3.4 Estudio UV-Visible de las especies de Ru intercambiadas.

La Figura 5 muestra el espectro de UV-Visible de las muestras de Ru/zeolita después del secado a temperatura ambiente durante 5 días (muestras frescas, Figura 5A) y después de tres meses de almacenamiento a condiciones ambientales (muestras envejecidas, Figura 5B). Con fines comparativos también se reporta en la figura el espectro de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ en disolución (Figura 5A, h).

Después del intercambio, las muestras frescas $\text{Ru}_{1.6}\text{H-ENI}$ y $\text{Ru}_{1.4}\text{H-RIPP}$ con bajo contenido de Ru eran blancas. Sus espectros UV-Visible (Figura 5A, a, c) mostraban una banda a 275 nm y una banda de menor intensidad cercana a 345 nm, como el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ en disolución (Figura 5A, h), sugiriendo que las especies de rutenio en estas zeolitas son cationes $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Sin embargo, comparando con las bandas de absorción de la disolución de

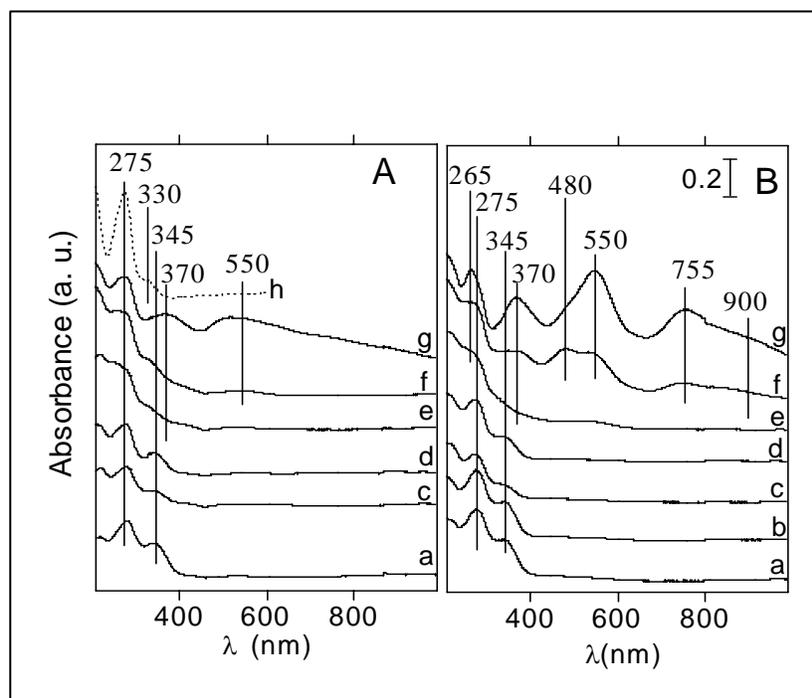


Figura 5. Espectros UV-Visible de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - zeolitas (A) recién preparadas (después de 5 días de secado) y (B) después de tres meses a condiciones ambientales (a) $\text{Ru}_{1.6}\text{H-ENI}$, (b) $\text{Ru}_{1.9}\text{Cs-ENI}$, (c) $\text{Ru}_{1.4}\text{H-RIPP}$, (d) $\text{Ru}_{2.7}\text{H-RIPP}$, (e) $\text{Ru}_{1.4}\text{NaY}$, (f) $\text{Ru}_{3.0}\text{NaY}$ y (g) $\text{Ru}_{7.5}\text{NaY}$; (Ah) espectro UV-Visible de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ en disolución ($1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$)

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ se puede notar que la banda d-d tiene una intensidad relativa mayor en el sólido y que está ligeramente desplazada (330 a 345 nm).

Después de tres meses en condiciones ambientales, las muestras envejecidas $\text{Ru}_{1.6}\text{H-ENI}$ y $\text{Ru}_{1.4}\text{H-RIPP}$ permanecían blancas y sus espectros UV-Visible (Figura 5B, a, c) no eran diferentes de los espectros de las muestras frescas. El espectro de $\text{Ru}_{1.9}\text{Cs-ENI}$ envejecido (Figura 5B, b) (no tomado para las muestras frescas) es idéntico al de $\text{Ru}_{1.6}\text{H-ENI}$ envejecido (Figura 5B, a). Más aún, las muestras $\text{Ru}_{2.7}\text{H-RIPP}$, con un contenido del doble de rutenio, fresca y envejecida eran también blancas y sus espectros UV-Visible (Figuras 5A y 5B, d) eran los mismos que los de la muestra H-RIPP con un menor contenido de rutenio (Figuras 5A y 5B, c), excepto por un ligero incremento en la intensidad relativa de la banda d-d a 345 nm (comparar las curvas c y d en la Figura 5).

Por el contrario, los espectros UV-Visible de las muestras Ru/NaY fueron marcadamente diferentes del espectro de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ en disolución, independientemente del contenido de Ru y del tiempo de envejecimiento de los sólidos. En el caso de $\text{Ru}_{1.4}\text{NaY}$, que tiene el menor contenido de Ru, los espectros de la muestra fresca y envejecida mostraron una banda ancha por debajo de 275 nm, la cual es claramente la envolvente de varias bandas (Figuras 5A y 5B, e). Como en Ru/BEA se observó un hombro cercano a 345 nm, pero con un menor intensidad

relativa comparada con la banda de la disolución (Figura 5A, h). Adicionalmente, apareció una banda ancha en el rango 500-600 nm después de 3 meses de envejecimiento (Figura 5B, e), lo que indica la presencia de nuevas especies de Ru, evidenciadas también por el cambio de color de la muestra de blanco a rosa pálido.

A mayores contenidos de Ru, las muestras frescas Ru/NaY ya eran rosa pálido (Ru_{3,0}NaY fresca) o rosa intenso (Ru_{7,5}NaY fresca) inmediatamente después del secado; la intensidad de la banda ancha 500-600 nm mostró un incremento con el contenido de Ru (Figura 5A, f, g). Después del envejecimiento (Figura 5B, f, g) esta absorción se convirtió en la predominante y se resolvió mejor, ya que se observaron dos bandas en 480 y 550 nm, a la vez que surgieron bandas a 370 y 755 nm. Las muestras eran más coloridas, morada la Ru_{3,0}NaY envejecida y morada oscura la Ru_{7,5}NaY envejecida. De los datos de la literatura que se reportan juntos en la Tabla 2 se encuentra que la banda a 550 nm es típica del trímero rutenio rojo [(NH₃)₅Ru^{III}O–Ru^{IV}(NH₃)₄–O–Ru^{III}(NH₃)₅]⁶⁺ y que la banda a 480 nm es característica del trímero rutenio café [(NH₃)₅Ru^{IV}–O–Ru^{III}(NH₃)₄–O–Ru^{IV}–(NH₃)₅]⁷⁺. Las bandas a 370 nm y a 755 nm, así como la banda en el visible a 265 nm (Figura 5B, f,g) pertenecen a las dos especies (Tabla 2). Notar que el hombro cercano a 900 nm en la Figura 5B, f, g se puede atribuir a las especies de rutenio café (Tabla 2). Todas estas bandas indican que el [Ru(NH₃)₆]³⁺ no es estable en NaY en las condiciones ambientales, y que polimeriza oxidativamente para formar los trímeros rutenio rojo y rutenio café.

3.5 Estudio espectroscópico después de un largo envejecimiento (18 meses).

Se obtienen datos relevantes acerca del estado de los complejos de Ru en los varios soportes así como de su estabilidad durante el envejecimiento a condiciones ambientales, a

Tabla 2. Rangos de las bandas de UV-Visible (en nm) reportados en la literatura para varios complejos y comparación con las bandas de las series Ru/NaY y Ru/BEA envejecidas.

Compuesto de Ru	[Ru(NH ₃) ₆] ³⁺ en disolución	Ru-rojo	Ru-café	Ru/BEA	Ru/NaY
Referencias	[2,18,10,24]	[2,4,18,5,24,20]	[4,18,10,20]	Este trabajo (después de 3 meses de envejecimiento)	
Bandas UV-Visible (nm)	265-280 325 - - - - -	245-280 - 375-390 - 530-555 755-780 - -	255 - 350-380 465-490 - 769 900-1150 1400	275 345 - - - - -	265 - 370 480 550 755 900 n.d.*

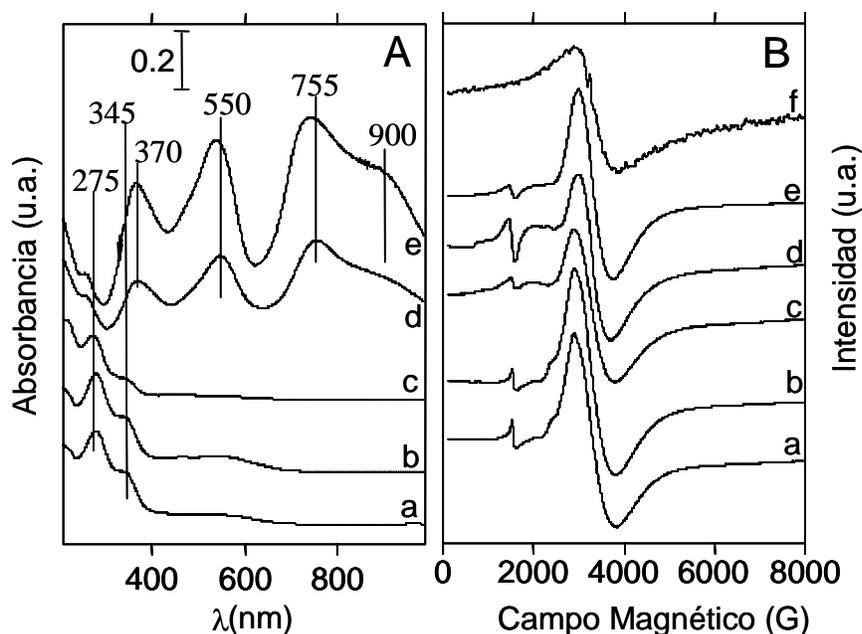


Figura 6. (A) Espectros UV-Visible y (B) espectros de EPR a 77 K de las muestras (a) Ru_{1.6}H-ENI, (b) Ru_{1.9}Cs-ENI, (c) Ru_{1.4}H-RIPP (d) Ru_{1.4}NaY y (e) Ru_{7.5}NaY (ganancia/4 para el EPR) después de 18 meses de envejecimiento a condiciones ambientales; (f) disolución de [Ru(NH₃)₆]Cl₃ 2.5 X 10⁻³ M (ganancia X 32). * señal de EPR de una impureza de Fe³⁺.

través de los espectros de UV-VIS (Figura 6A) y de EPR (Figura 6B) de los catalizadores después de un almacenamiento de 18 meses. Se tomaron espectros de las muestras con un contenido de rutenio de 1.4 – 1.9% en peso y de la muestra con el mayor contenido de Ru Ru_{7.5}NaY para comparar.

Los espectros de UV-Visible de todas las muestras BEA son prácticamente iguales a los que se obtuvieron con un menor tiempo de envejecimiento, excepto por la presencia de una banda muy débil de rutenio rojo a 550 nm que es ligeramente visible en la muestra Ru_{1.9}Cs-ENI (Figura 6A, b). Como era de esperarse, las señales de UV-Visible típicas de rutenio rojo y de rutenio café fueron mucho más intensas para las dos muestras Ru_{1.4}NaY y Ru_{7.5}NaY (Figura 6A, d, e). A pesar de las fuertes diferencias en los espectros de UV-Visible, todas las muestras Ru/BEA y Ru/NaY dan un espectro similar de EPR (Figura 6B, a–e), el cual es menos simétrico que el espectro de la disolución 2.5 x 10⁻³ M de [Ru(NH₃)₆]Cl₃ congelada (Figura 6B, f). De acuerdo a la literatura [11,17], se obtienen señales similares en condiciones muy parecidas (Tabla 3), que han sido asignadas a cationes [Ru(NH₃)₆]³⁺ intercambiados en zeolitas. Como referencia, en la Tabla 3 se incluyen los valores de g reportados para Ru(NH₃)₆ en [Co(NH₃)₆]Cl₃ [25].

Tabla 3. Parámetros de EPR a 77 K de Ru³⁺ en las varias zeolitas después de 18 meses de envejecimiento a condiciones ambientales. Comparación con los datos de la literatura.

Muestras	g _⊥	g _∥	Referencia
Ru _{7.5} NaY	2.20	1.76	Este trabajo
Ru _{1.4} NaY	2.24	1.79	Este trabajo
Ru _{1.6} H-ENI	2.28	1.73	Este trabajo
Ru _{1.9} Cs-ENI	2.27	1.74	Este trabajo
Ru _{1.5} H-RIPP	2.25	1.73	Este trabajo
Ru-NaX	2.23	1.74	Referencia [11]
Ru-NaY	2.18	1.76	Referencia [11]
Ru-BEA	2.11	1.72	Referencia [17]
Ru(NH ₃) ₆ en [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	2.06	1.72	Referencia [25]

3.6 Capacidades de intercambio.

El número de sitios catiónicos intercambiables (número de átomos de aluminio) por tetraedro de la red de la zeolita está dado por la relación atómica Al/[Al+Si], que se puede también representar 1/[1+Si/Al], en donde Si/Al es la relación Si/Al de la red. En el caso de un catión trivalente como el [Ru(NH₃)₆]³⁺ esta relación se tiene que dividir entre tres para calcular el número de contra cationes que aseguran el balance de carga. Por tanto, la carga nominal de Ru que se puede esperar del intercambio de todos los sitios catiónicos está dada por:

$$(\% \text{ Ru})_{\text{nominal}} = [101 \times (1/3(1 + \text{Si}/\text{Al})/60) \times 100]$$

$$(\% \text{ Ru})_{\text{nominal}} = 56.11/[1 + \text{Si}/\text{Al}]$$

en donde (a) 101 es el peso atómico del Ru, (b) Si/Al es la relación en la red y (c) 60 es el peso molar de una unidad tetraédrica de la red (AlO₂ ~ SiO₂).

Con esta ecuación se determina que la carga nominal de Ru es de 4% en la serie BEA (Si/Al = 13 para las dos zeolitas BEA) y de 16.5% en NaY (Si/Al=2.4). El reporte de estos valores en la Figura 4 (círculos vacíos y llenos para BEA y NaY respectivamente) muestra que nunca se alcanzó experimentalmente el contenido nominal, lo que indica que parte de los sitios catiónicos no se intercambiaron con el complejo hexaamin rutenio. Se pueden ofrecer varias propuestas para explicar que los niveles de intercambio permanezcan por debajo de las capacidades de intercambio catiónico tanto en BEA como en FAU. El tamaño del complejo hexaamin rutenio no debe ser un parámetro clave en la preparación ya que el diámetro del complejo [Ru(NH₃)₅N₂]³⁺, similar al [Ru(NH₃)₆]³⁺, es de 5.4 Å según reportes de la literatura [26], y este tamaño es significativamente más pequeño que el diámetro de los canales principales de las zeolitas BEA (7.7 X 6.6 Å) y Y (7.4 X 7.4 Å) [14]. Sin embargo, si es posible que la difusión de este complejo se vea obstaculizada por el segundo sistema de canales de BEA, que tiene un diámetro menor (5.6 X 5.5 Å). Además, se ha reportado que el intercambio de cationes

multivalentes puede dificultarse en el caso de zeolitas ricas en silicio, debido a los pocos átomos de aluminio en la red y la consiguiente distancia entre las cargas negativas de la red [27]. Tales limitaciones pueden tener lugar en estas muestras, pero deberían ser más importantes en las series pobres en aluminio BEA, (7.2 Al por 100 tetraedros) que en la NaY (29.5 Al por 100 tetraedros). Esto no es así ya que el contenido máximo de Ru alcanzado experimentalmente representa cerca del 70% del contenido nominal en Ru_{2.7}H-RIPP (2.7% en peso de Ru contra 4% nominal), y es sólo cercano a 45% para la muestra Ru_{7.5}NaY (7.5% en peso contra 16.5% nominal). Por tanto, se deben considerar factores adicionales.

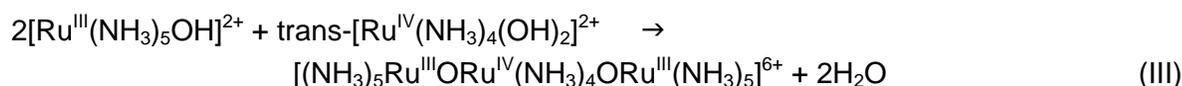
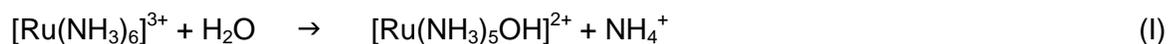
La zeolita BEA se describe como una estructura altamente defectuosa, hecha de dos redes cristalinas isomórficas [28,13]. Usualmente se sintetiza en forma de cristales pequeños (< 1 mm) ricos en silanoles superficiales (intensa banda de IR en 3735 – 3745 cm⁻¹ para BEA deshidratada) [16,29]. Adicionalmente, experimentos de espectroscopias FT-IR y ²⁷Al MAS NMR revelaron que bajo tratamientos de deshidratación-rehidratación es posible el rompimiento reversible de las uniones Al-O-Si de la red, lo que ocasiona la presencia de especies reticulares de aluminio octaédrico en las muestras hidratadas. Se puede por tanto asumir que parte de los sitios catiónicos intercambiables se pierden cuando la zeolita BEA se pone en la disolución acuosa de intercambio, debido a la transformación de parte de los sitios tetraédricos de Al en octaédricos. Los sitios permanecen pegados a la red, pero ya no generan sitios de red cargados negativamente. Más aún, se puede esperar que a mayor contenido de defectos en la zeolita sea mayor el efecto de apertura de Al-O-Si de la red, lo que podría explicar porque el máximo contenido de Ru es menor en los soportes más defectuosos H-ENI y Cs-ENI que en H-RIPP (Tabla 1 y Figura 3). La presencia de una baja cantidad de Al extra-reticular en H-ENI y en Cs-ENI, detectada por FT-IR (banda a 3780 cm⁻¹) y ²⁷Al MAS NMR (banda ancha a 0 ppm con baja intensidad, espectros no mostrados) pudiera también explicar la baja capacidad de intercambio de la zeolita ENI altamente defectuosa. Debe notarse que la baja capacidad de intercambio catiónico de H-ENI se nota no sólo por el intercambio con el complejo de rutenio sino desde el intercambio con Cs, ya que el contenido de Cs en la muestra Cs-ENI (relación atómica Cs/Al igual a 0.5, Tabla 1) fue solamente la mitad de lo esperado asumiendo que cada átomo de aluminio genera un sitio catiónico (Cs/Al = 1 en intercambio total) [30,31].

En el caso de NaY, los factores estructurales como los anteriormente citados no se pueden invocar para explicar el limitado nivel de intercambio, ya que se ha establecido profusamente la alta cristalinidad y la alta capacidad de intercambio de esta zeolita. Sin embargo, el contenido experimental de Ru alcanzado en la meseta (~7.5%) en la Figura 4 es inferior a la mitad del contenido nominal esperado. Este contenido máximo es consistente con el reportado en la literatura para el mismo sistema [2,18]. Se podría suponer que a altos contenidos de rutenio, los trímeros de rutenio comienzan a formarse incluso durante el proceso de intercambio creando restricciones en los poros, y por tanto obstaculizando el proceso posterior de difusión/intercambio de los cationes [Ru(NH₃)₆]³⁺. Esta propuesta está soportada por el hecho de que durante el intercambio en disolución siempre se observó un cambio de color del polvo de NaY de blanco a rosa pálido. Tal efecto restrictivo puede ser despreciado a contenidos de Ru inferiores a 7%, en donde el rendimiento de intercambio fue de 100% (Figura 4).

3.7 Características de las especies de Ru intercambiadas.

La especiación de Ru en disolución no se modifica durante el intercambio ya que los espectros de UV-Visible de la disolución (Figura 3A, b) permanecen iguales durante las 24 h que dura el intercambio, independientemente del soporte zeolítico en suspensión. Este resultado concuerda con el hecho de que el pH de la disolución de intercambio no cambió drásticamente en la presencia de los sólidos (de pH 6 a 5-7, dependiendo de la zeolita). En la literatura se reporta un desplazamiento de la banda de UV-Visible de [Ru(NH₃)₆]³⁺ en disolución de 265 a 294 cuando se adicionó zeolita NaY a la disolución, revelando la formación de [Ru(NH₃)₅OH]²⁺. Sin embargo, en ese caso las suspensiones se calentaban a 60 °C [2].

Una vez que el catión [Ru(NH₃)₆]³⁺ se introduce en NaY y la muestra se seca, la especiación de Ru se modifica fuertemente, como lo demuestran las nuevas bandas de UV-Visible (Figura 5A, e-g y 5B, e-g), indicativas de la transformación gradual de los cationes [Ru(NH₃)₆]³⁺ hacia los trímeros rutenio rojo y rutenio café. El alcance del proceso se incrementa tanto con el periodo de envejecimiento como con el contenido de rutenio (curvas e-g en las Figuras 5A, 5B y 6A). Estos resultados concuerdan con los publicados en la literatura, en donde se reporta que el catión [Ru(NH₃)₅N₂]²⁺ en NaY es rápidamente transformado en rutenio rojo en condiciones ambientales [4]. También está descrito el mismo fenómeno para [Ru(NH₃)₆]³⁺ en NaX y NaY cuando las muestras se someten a tratamientos térmicos hasta 300 °C en aire, agua o vacío [18]. Los autores proponen que la formación de rutenio rojo ocurre a través de reacciones de hidrólisis en presencia de aire húmedo basados en el desplazamiento de la banda de transferencia de carga de 265 a 278 nm cm⁻¹ observado en las etapas iniciales de descomposición en vacío:



En concordancia, en la literatura se reporta que el análisis de EPR de [Ru(NH₃)₆]³⁺-NaY da lugar a una señal ortorrómbica bajo el proceso de desgasificación a temperatura ambiente, que se atribuyó a la formación del intermediario [Ru(NH₃)₅OH]²⁺ de la ecuación (I) [11]. Tal especie se encontró solamente después de la desgasificación (lo que difiere de las condiciones de envejecimiento a condiciones ambientales del presente trabajo).

Las señales de EPR de las muestras envejecidas presentadas en la Figura 6B son características de cationes [Ru(NH₃)₆]³⁺ intercambiados [17,11] (Tabla 3), por lo que intensas señales de EPR de Ru_{1.4}NaY y Ru_{7.5}NaY envejecidos (Figura 6B, d, e) revelan que todas estas muestras aún contienen una cantidad significativa de cationes [Ru(NH₃)₆]³⁺ después de 18 meses de envejecimiento, a pesar de que las bandas de los trímeros de rutenio predominen en el espectro UV-Visible de estas muestras (Figura 6A d, e). Debe notarse, por un lado, que los

trímeros de Ru son diamagnéticos, y como tales no deberían exhibir una señal de EPR [11]. Por otro lado, se ha mencionado que aún pequeñas cantidades de trímeros de Ru pueden dar lugar a bandas intensas de UV debido a sus grandes coeficientes de extinción [12]. Los resultados de las espectroscopias UV-Visible y EPR muestran que en NaY se forman los trímeros rutenio rojo y rutenio café, pero que una parte significativa de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ permanece como tal aún después de un largo período de envejecimiento a condiciones ambientales.

Resulta interesante que, en contraste con NaY, ninguno de los soportes BEA induzca la formación de las especies rutenio rojo y rutenio café y que el espectro UV-Visible de Ru/BEA (Figuras 5 y 6A) siempre sea parecido al de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en disolución. Sólo después del periodo de envejecimiento de 18 meses, una banda muy débil alrededor de 550 nm se empieza a formar (Figura 6A, a-c), revelando la presencia de rutenio rojo, pero en muy pequeña cantidad, de acuerdo al color blanco de las muestras.

De la comparación de los espectros UV-Visible de las muestras Ru/BEA y Ru/NaY con un contenido similar de rutenio es claro que la razón para la mayor estabilidad de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en BEA no se debe a los menores contenidos de rutenio. Así, la banda a 550 nm y el color rosa de la muestra Ru_{1.4}NaY envejecida (Figuras 5A, e y 6A, d) no fueron observados Ru_{1.6}H-ENI, Ru_{1.9}Cs-ENI and Ru_{1.4}H-RIPP envejecidas (Figuras 5B, a-c y 6A, a-c), a pesar de que el contenido de rutenio es similar en todas estas muestras. Es quizá más convincente la comparación de Ru_{2.7}H-RIPP envejecida (color blanco) con Ru_{3.0}NaY envejecida (color morado): la primera sólo produce bandas de UV-Visible a 275 y 340 nm, típicas de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Figura 5B, d), mientras que con la segunda se observan intensas bandas de los trímeros de Ru en el rango 400-600 nm (Figura 5B, f).

La intensidad relativa de la banda d-d (345 nm) respecto a la de transferencia de carga (275 nm) del catión $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ fue ligeramente mayor en los soportes BEA (Figuras 5A, a-d y 6A, a-d) que en NaY (Figura 5A, e, f) o que en disolución (Figura 5A, h). En la literatura se reporta el fenómeno opuesto, es decir, la desaparición de la banda d-d cuando el catión se adsorbe en sílice [22]. Si de manera tentativa pudiera asignarse la mayor intensidad relativa de la banda d-d a una mayor distorsión del complejo octaédrico Ru³⁺ en las muestras BEA debido a efectos de confinamiento y/o a interacción con las paredes de la zeolita, entonces la mayor intensidad relativa de la banda a 345 nm en las muestras H-ENI y Cs-ENI (Figuras 5A, a,b y 5B, a,b) que en la H-RIPP (Figuras 5A, c,d y 5B, c,d) indicaría una mayor distorsión del complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en el soporte ENI más defectuoso. Es posible que se produzca interacción a través de puentes de hidrógeno entre los numerosos sitios defectuosos silanol de esta zeolita con el complejo de rutenio intercambiado. Sin embargo, las señales de EPR son muy parecidas para todas las zeolitas BEA (Figura 6B, a-c), lo que indica que si tales distorsiones están presentes deben ser muy pequeñas.

3.8 Razones para la diferente estabilidad de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en BEA y NaY.

Finalmente, consideremos las razones que llevan a la formación de trímeros de rutenio a condiciones ambientales después del intercambio de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en las zeolitas NaY pero no en las BEA.

La primera explicación pudiera yacer en la diferente estructura porosa de BEA y FAU. Ambas zeolitas se caracterizan por una red tridimensional microporosa con gran volumen de microporos (Tabla 1). La diferencia estructural fundamental consiste en las grandes supercajas (con diámetro cercano a 13 Å) que se encuentran en la faujasita. En ellas, los trímeros se podrían formar más fácilmente que en la zeolita BEA. Sin embargo, se ha mostrado que los trímeros catiónicos se pueden intercambiar en NaY [4], lo que indica que son capaces de difundirse a través de los canales de la FAU (7.4 X 7.4 Å). Este comportamiento es consistente con el hecho de que el esqueleto de los trímeros es lineal [32-34]. Por ello, los canales principales de la BEA (7.7 X 6.6 Å), que son sólo ligeramente menores a los de la FAU, podrían permitir la formación y posterior difusión de los trímeros. Además, en MCM-41 y Al-MCM-41, con diámetros de poro > 20 Å, no se forman los trímeros de rutenio [19]. Por tanto, las diferentes características porosas de los soportes BEA y NaY no parecen jugar un papel clave hacia la formación o no de los trímeros de rutenio.

Los diferentes niveles de hidratación de las dos zeolitas pudieran ser un factor a considerar. El contenido de agua en la zeolita BEA hidratada es la mitad que el de NaY hidratada (~16 Vs ~29) según determinaciones de TGA. El efecto de hidratación se ha utilizado, por ejemplo, para explicar la ausencia de trímeros de rutenio en los sistemas MCM-41 a causa del bajo contenido de agua en los soportes mesoporosos [19]. Sin embargo, un estudio previo de Ru/NaY propone que la hidrólisis se facilita con la eliminación de agua por desgasificación [11]. Los autores opinan que “el agua de hidratación que llena las cavidades de la zeolita en las muestras completamente hidratadas apantallan a los cationes de Ru de las propiedades de ionización de la red zeolítica, por tanto impiden la ionización de H₂O en el catión hexaamin Ru^{III}”. En otras palabras, los sitios básicos de la red podrían estar involucrados en la reacción de hidrólisis. Esto es consistente con la propuesta de que las reacciones involucradas (I-III) son esencialmente de hidrólisis básica, lo que explicaría la mayor cantidad de trímeros de rutenio observados en una zeolita NaX más básica (mas rica en aluminio) al comparar con una NaY [18]. Por tanto, las fuertes diferencias en las propiedades ácido-base de NaY (básica) y H-BEA (con acidez de Brønsted) puede explicar ampliamente los diferentes comportamientos de estos dos tipos de soporte hacia el proceso de trimerización. En línea con esta explicación se encuentra la oligomerización de rutenio que empieza a ser visible después de 18 meses de envejecimiento en la muestra con soporte Cs-ENI (banda muy débil en 550 nm, Figura 6A, b). Es conocido que esta muestra exhibe propiedades básicas [35,36], aunque significativamente más débiles que la NaY, debido al diferente contenido de aluminio (menor número de sitios y más débiles).

Además del efecto de basicidad, se puede suponer que el mayor contenido de Al en la FAU, y la consecuente proximidad entre los sitios catiónicos intercambiables, facilita la movilidad de los cationes [Ru(NH₃)₆]³⁺ desde un sitio al otro, y por tanto incrementa la probabilidad de reacción entre ellos, es decir, la probabilidad de la trimerización. Este último efecto fue propuesto en la literatura, en donde se reporta que la fácil formación de rutenio rojo indica ya sea que varios cationes [Ru(NH₃)₅N₂]³⁺ se intercambian en las grandes cavidades en

proximidad cercana entre sí ó la existencia de una movilidad significativa de los iones complejos intercambiados dentro de la estructura de la zeolita [4].

Un último punto a comentar. Verdonck y colaboradores [18] reportaron la formación de una mezcla de rutenio rojo y rutenio café en muestras Ru/NaY cuando la hidrólisis (ecuaciones I-III) procede lentamente en aire a temperatura ambiente. Sin embargo, no explicaron formalmente la oxidación mono-electrónica de rutenio rojo a rutenio café. Por otro lado, Madhusudhan y colaboradores [4] reportaron que la formación de rutenio café en disolución es el resultado de la oxidación de rutenio rojo en medio ácido (HNO₃) y que esta reacción es reversible en disolución básica (NaOH). Por tanto, la transformación de rutenio rojo a rutenio café estaría limitada en un medio zeolítico básico, en concordancia con la relativamente baja intensidad de la banda de rutenio café (480 nm) comparada con la de rutenio rojo (550 nm) en el espectro de UV-Visible de la muestra Ru_{7.5}NaY envejecida (Figuras 5B, g y 6A, e).

4. CONCLUSIONES

Se introdujeron cantidades crecientes de rutenio en dos zeolitas BEA y una NaY por medio del intercambio de volúmenes crecientes de una disolución acuosa 2.5×10^{-3} M de [Ru(NH₃)₆]Cl₃. El análisis UV-Visible de la disolución durante el intercambio permitió establecer que 90% del proceso de intercambio se lleva a cabo durante la primera hora de contacto. También, dar una medida precisa de la carga de rutenio y de las capacidades de intercambio de los soportes zeolíticos en tiempo real. Esta es una ventaja relevante comparando con el análisis químico que es un análisis post-preparación. Se muestra que las capacidades de intercambio de [Ru(NH₃)₆]³⁺ en las zeolitas dependen no sólo del contenido de aluminio, sino de manera muy importante en sus características estructurales y texturales.

Las disoluciones de intercambio permanecen incoloras durante el intercambio, lo que indica que el [Ru(NH₃)₆]³⁺ es estable en disolución.

En concordancia con la literatura, todas las muestras NaY cambiaron a color rosa durante el intercambio, mostrando que el complejo de rutenio se transforma en especies oligoméricas de Ru en NaY. En el envejecimiento de las muestras NaY en condiciones ambientales el proceso de oligomerización continua, como lo muestra la espectroscopia UV-Visible, pero el EPR revela que sólo una parte de los cationes de Ru están involucrados en el proceso. En contraste, todas las muestras ácidas Ru/BEA permanecen blancas durante y después del intercambio, y sus espectros de reflectancia difusa de UV-Visible muestran sólo las bandas típicas de [Ru(NH₃)₆]³⁺ (275 y 345 nm).

Esto claramente destaca la mayor estabilidad de [Ru(NH₃)₆]³⁺ en BEA que en NaY y el papel jugado por la basicidad de la red en las reacciones de oligomerización de Ru. El papel de la basicidad está apoyado adicionalmente por la aparición de una banda pequeña de UV-Visible de trímeros de rutenio a 550 nm después de 18 meses de envejecimiento en condiciones ambientales en la muestra Ru/Cs-BEA con propiedades básicas débiles.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. D. Cisneros y J. H. Lunsford, *J. Catal.* **141** (1993), p. 191.
- [2] U. Guntow, F. Rosowski, M. Mulher, G. Ertl y R. Schögl, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **91** (1995), p. 217.
- [3] C. T. Fishel, R. J. Davis y J. M. Garces, *J. Catal.* **163** (1996), p. 148.
- [4] C. P. Madhusudhan, M. D. Patil y M. L. Good, *Inorg. Chem.* **18** (1979), p. 2384.
- [5] R. Preda, V. I. Parvulescu, A. Petride, A. Banciu, A. Popes y M. Banciu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **178** (2002), p. 79.
- [6] M. Breysse, M. Cattenot, V. Kougionas, J. C. Lavalley, F. Maugé, J. L. Portefaix y J. L. Zotin, *J. Catal.* **168** (1997), p. 143.
- [7] C. Sun, M. J. Peltre, M. Briend, J. Blanchard, K. Fajerweg, J.-M. Krafft, M. Breysse, M. Cattenot y M. Lacroix, *Appl. Catal., A* **245** (2003), p. 245.
- [8] J. N. Armor, H. A. Scheidegger y H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** (1968), p. 5928.
- [9] J. J. Verdonck, R. A. Schooneydt y P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **7** (1980), p. 911.
- [10] J. R. Pearce, B. L. Gustafson y J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.* **20** (1981), p. 2957.
- [11] M. Goldwasser, J. F. Dutel y C. Naccache, *Zeolites* **9** (1989), p. 54.
- [12] J. H. Lunsford, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **12** (1982), p. 1.
- [13] J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schenker, A. C. Rohrman, J. D. Wood, G. T. Kerr y W. J. Rohrbaugh, *Zeolites* **8** (1988), p. 446.
- [14] C. Baerlocher, W. M. Meier y D. H. Olson. *Atlas of Zeolite Framework Types*; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2001.
- [15] E. Bourgeat-Lami, P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau y F. Fajula, *Appl. Catal.* **72** (1991), p. 139.
- [16] C. Jia, P. Massiani y D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89** (1993), p. 3659.
- [17] P. J. Carl y S. C. Larsen, *J. Catal.* **196** (2000), p. 352.
- [18] J. J. Verdonck, R. A. Schooneydt y P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem.* **85** (1981), p. 2393.
- [19] M. Hartmann, C. Bischof, Z. Luan y L. Kevan, *Microporous Mesoporous Mater.* **44-45** (2001), p. 385.
- [20] G. C. Shen, A. M. Liu y M. Ichikawa, *Inorg. Chem.* **37** (1998), p. 5497–5506.
- [21] M. M. Treacy y J. B. Higgins. *Collection of simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*: Amsterdam, 2001.
- [22] W. Zou y R. D. Gonzalez, *J. Catal.* **133** (1992), p. 202.
- [23] A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy (Studies in Physical & Theoretical Chemistry S.)*: Amsterdam, 1984.
- [24] K. Hashimoto, S. Watase y N. Toukai, *Catal. Lett.* **80** (2002), p. 147.
- [25] J. H. E. Griffiths, J. Owen y I. M. Ward, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **219** (1953), p. 526.
- [26] H. Sato y F. Hirata, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002), p. 2300.
- [27] C. Jia, P. Beaunier y P. Massiani, *Microporous Mesoporous Mater.* **24** (1998), p. 69.

- [28] J. M. Newsam, M. M. Treacy, W. T. Koetsier y C. B. de Gruyter, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **420** (1988), p. 375.
- [29] F. Vaudry, F. Di Renzo, P. Espiau, F. Fajula y P. Schulz, *Zeolites* **19** (1997), p. 253.
- [30] L. Stievano, P. Massiani, C. Caldeira y F. R. Ribeiro, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **142A** (2002), p. 359.
- [31] C. Bisio, C. Caldeira, V. Dal Santo, G. Martra, P. Massiani, R. Psaro, F. R. Ribeiro, J. M. Silva y L. Stievano, *Inorg. Chim. Acta* **349** (2003), p. 227.
- [32] J. R. Campbell, R. J. H. Clark, W. P. Griffith y J. P. Hall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **11** (1980), p. 2228.
- [33] G. Wilkinson. *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press: New York, 1987.
- [34] A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy (Studies in Physical & Theoretical Chemistry S.)*; Elsevier: Amsterdam, 1984.
- [35] D. Barthomeuf, *Catal. Rev.* **38** (1996), p. 521.
- [36] M. A. Camblor, A. Corma, R. M. Martín-Aranda y J. Pérez-Pariente. *9th International Zeolite Conference*, Boston, MA, 1993, pp 647.

CAPÍTULO 6. RuS₂ soportado en X-BEA (X=H, Na, Cs) - Modulación de acidez y comportamiento catalítico –

1. INTRODUCCIÓN	116
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	117
2.1 Soportes	117
2.2 Preparación de catalizadores Ru-zeolita.	118
2.3 Caracterización.	119
2.4 Actividad catalítica.	120
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	121
3.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.	121
3.2 Acidez	123
3.2.1 FT-IR de la zona de estiramiento de OH's.	123
3.2.2 Desintegración catalítica de cumeno.	126
3.3 Actividad catalítica en la HDS de tiofeno.	127
3.3.1 Distribución de productos en la reacción.	130
3.4 Sulfuración del rutenio al interior de la red zeolítica.	132
4. CONCLUSIONES	135
5. BIBLIOGRAFIA	136

1. INTRODUCCIÓN

Como se explicó en el capítulo anterior, resulta muy atractiva la idea de alcanzar una alta dispersión de rutenio soportado con la intención de que durante la sulfuración se obtengan partículas de RuS₂ con estructura pirita en el interior y en la superficie, cuyo tamaño sea menor al que se obtiene al utilizar alúmina como soporte del catalizador (~6 nm en promedio). Una zeolita es el soporte ideal para alcanzar una alta dispersión del metal y paralelamente se espera que red de poros imponga una restricción al crecimiento de las partículas durante la sulfuración del catalizador con H₂S/N₂ a alta temperatura. En este capítulo se reportan los resultados del estudio de catalizadores de sulfuro de rutenio soportado en zeolita beta.

En la literatura se reportan partículas de RuS_{2-x} (sulfuro de rutenio con relación S/Ru<2) en zeolita KY producidas por sulfuración con H₂S(15%)/H₂ a 673 con tamaño igual o inferior a 2 nm, mientras que la sulfuración en H₂S(15% v/v)/N₂ a la misma temperatura ocasiona la formación de partículas de entre 1 y 5 nm [1,2]. Sin embargo, no se encuentran reportes de las características de partículas de RuS₂ producidas a alta temperatura (T>673 K) en ausencia de hidrógeno y tampoco acerca de la estabilidad de tales partículas en atmósferas reductoras.

Un catalizador de sulfuro de rutenio soportado en zeolita presenta características adicionales que no están presentes en otro tipo de sistemas como RuS₂/Al₂O₃. Por ejemplo, la sulfuración de catalizadores Ru-zeolita preparados por intercambio catiónico ocasiona la regeneración de los sitios ácidos del soporte zeolítico, por lo que el catalizador sulfurado es de naturaleza bifuncional, con dos tipos de sitio (ácido de Brönsted y fase sulfurada) y dos tipos de catálisis (ácida y HDS tradicional). **Es posible que los sitios ácidos del soporte tengan un efecto benéfico en las partículas de rutenio sulfurado**, como se ha reportado con RuS_{2-x} soportado en una serie de zeolitas FAU, en donde una mucho mayor actividad hidrogenante está relacionada con la presencia de sitios más ácidos en la zeolita [3,4]. Pero **también es posible que los sitios ácidos de Brönsted fuertes ocasionen la desintegración catalítica de los hidrocarburos durante la reacción, lo que conduce a la formación de carbón** y consecuentemente a la desactivación del catalizador [5,6]. **Una manera de disminuir el efecto negativo de la desintegración es la modulación de la acidez de la zeolita con el intercambio de algunos protones por cationes alcalinos, como Na⁺ y Cs⁺**, ya que es sabido que las características ácido-base de las zeolitas están influidas por la naturaleza del catión compensador de carga [7,8]. El comportamiento catalítico de partículas de rutenio metálico al interior de la porosidad de una zeolita varía con la naturaleza del catión alcalino (Na, K, Cs), y cabría esperar un efecto similar para las partículas de rutenio sulfurado [9].

No se han estudiado a detalle los efectos positivos y negativos de la acidez del soporte en la HDS de partículas de rutenio sulfurado en H₂S/N₂ y esto constituye el objetivo de este trabajo. Para conseguirlo se prepararán catalizadores de Ru en zeolita BEA neutralizada con cationes de diferente electronegatividad (H⁺, Na⁺, Cs⁺). Se elige esta zeolita como soporte porque en ella el intercambio catiónico de [Ru(NH₃)₆]³⁺ se alcanza sin dificultad y el catión intercambiado no sufre polimerización oxidativa [10,11] como ocurre en zeolitas tipo

faujasita, en las cuales los bien conocidos polímeros rutenio rojo y rutenio café se forman con facilidad [12-14].

Durante la preparación de los catalizadores se pone especial énfasis en controlar la cantidad de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y de catión alcalino (Na^+ ó Cs^+) para que cada uno ocupe la mitad de los sitios de intercambio. De esta manera, después de la sulfuración o reducción del rutenio, la mitad de los sitios de intercambio estarán ocupados por Na^+ ó Cs^+ y la otra mitad por protones.

Los catalizadores se sulfurarán a alta temperatura (873 K) en $\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{N}_2$ para alcanzar el más alto grado de sulfuración y la mayor estabilidad posibles bajo condiciones de reacción. Se analizará como afecta la acidez del soporte y la naturaleza del catión alcalino la actividad en HDS de tiofeno de RuS_x/XBEA ($X = \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+$). Se elige esta molécula modelo ya que puede acceder a los canales de la zeolita sin problemas difusionales [15] para interactuar con los sitios de HDS de la fase de rutenio sulfurado.

La caracterización de la acidez de las diferentes muestras Ru-zeolita es fundamental en este estudio. Para realizarla se optó por trabajar con catalizadores reducidos y se realizaron pruebas de infrarrojo de la región de hidroxilos ($3900\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) y de desintegración de cumeno. La caracterización con reducción a temperatura programada (TPR-S) [TPR-S – Temperature Programmed Reduction of sulfides] de los catalizadores sulfurados antes y después de la reacción se realizaron para investigar el efecto del catión alcalino en el grado de sulfuración del catalizador.

La microscopía de transmisión (TEM) [TEM – Transmission Electron Microscopy] se usó para estimar el tamaño de partícula. Todas las muestras se caracterización con difracción de rayos X (XRD) [XRD – X-Ray Diffraction] y fisisorción de nitrógeno.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Soportes

El soporte de partida es una zeolita beta (con agente estructurante) del Research Institute of Petroleum Processing of China (TEA-HBEA). Las micrográficas de TEM (no incluidas en este reporte) mostraron que la TEA-HBEA está conformada por cristales con tamaño cercano a $0.5\ \mu\text{m}$ de diámetro.

Para obtener la zeolita ácida HBEA se calcina la TEA-HBEA durante 8 h a $550\text{ }^\circ\text{C}$. Para evitar la desaluminación de la red durante la calcinación, el proceso se lleva a cabo en condiciones de lecho fluidizado con una corriente de 110 ml/min-g de aire seco y una rampa de calentamiento de $0.6\text{ }^\circ\text{C/min}$ [16].

Los soportes Na-BEA y Cs-BEA se prepararon por medio de dos intercambios catiónicos sucesivos de HBEA con disoluciones acuosas 0.5 molar de NaCl y CsCl respectivamente. En el primer intercambio se ponen en contacto la zeolita HBEA seca y la disolución (a razón de 10 ml por gramo de zeolita HBEA) y se mantienen en agitación durante 2 horas. En seguida se recupera el sólido por centrifugación y se usa sin ningún tratamiento adicional en el segundo

intercambio. En el segundo proceso de intercambio el sólido húmedo procedente del primer intercambio se contacta con disolución fresca y se mantienen en agitación durante 15 horas. Posteriormente se recupera el sólido por centrifugación y se le somete a una serie de lavados con agua desionizada (a razón de 100 ml de agua por gramo de sólido). En cada lavado el sólido se agita con agua desionizada durante ~15 minutos y se recupera por centrifugación. En seguida se corrobora la eliminación de iones cloruro adicionando unas gotas de AgNO₃ al líquido de lavado. Después de tres lavados se alcanza la eliminación total de los cloruros. El sólido intercambiado (Na-BEA, Cs-BEA) se seca en un desecador con P₂O₅ y a continuación se almacena a condiciones ambientales. El nivel de intercambio que se alcanza con este procedimiento se reporta en la Tabla 1.

2.2 Preparación de catalizadores Ru-zeolita.

Las muestras Ru-zeolita se prepararon por intercambio con 49.6 ml de una disolución acuosa 2.5×10^{-3} M de [Ru(NH₃)₆]Cl₃ (Alfa Aesar, 99.9% pureza) por gramo de zeolita (HBEA, Na-BEA, Cs-BEA). Las suspensiones se agitan durante 12 horas a condiciones ambientales y en seguida se recupera el sólido, que se lava y seca con el mismo procedimiento que se usó en la preparación de los soportes Na-BEA y Cs-BEA. Las muestras se almacenan a condiciones ambientales antes de las caracterizaciones y de las pruebas de actividad catalítica. En lo sucesivo, se utilizará la nomenclatura Ru^{III}-HBEA, Ru^{III}-Na-BEA y Ru^{III}-Cs-BEA para referirse a las muestras intercambiadas.

Al usar este protocolo se esperaba que la mitad de los sitios de intercambio de la zeolita estuvieran ocupados por H⁺, Na⁺ ó Cs⁺, respectivamente, y la otra mitad por [Ru(NH₃)₆]³⁺. Para determinar el contenido de rutenio se tomaron muestras de la disolución durante el intercambio y se analizaron con espectroscopia UV-Visible. Los cambios en la concentración de [Ru(NH₃)₆]³⁺

Tabla 1. Composición química de las muestras. Resultados de análisis químico y de UV-Visible durante la preparación.

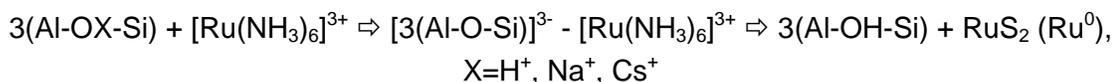
	Relación atómica		Ru (wt%)
	(Na+Cs)		
	/Al	Ru/Al ^(a)	
HBEA	-	-	-
Na-BEA	0.92	-	-
Cs-BEA	0.87	-	-
Ru ^{III} -HBEA	-	0.15	1.30
Ru ^{III} -Na-BEA	0.43	0.16	1.28
Ru ^{III} -Cs-BEA	0.38	0.14	1.16
Ru ^{III} -Na-BEA-Na	-	-	1.22

(a) Contenido de rutenio determinado por de UV-Visible de la disolución durante la preparación de los catalizadores.

en la disolución permitieron establecer la cantidad de catión que se había introducido en la zeolita, según el procedimiento establecido previamente [11]. El contenido de rutenio resultante se reporta en la Tabla 1.

En un intento por obtener un catalizador sulfurado/reducido sin acidez de Brönsted, el catalizador Ru-Na-BEA preparado de la manera descrita se somete a un procedimiento de impregnación por humedad incipiente con una disolución que contiene iones Na⁺ [5]. La cantidad de Na⁺ añadida se calculó para neutralizar todos los sitios de intercambio liberados durante la reducción o la sulfuración del precursor de rutenio, [Ru(NH₃)₆]³⁺. Para realizar la impregnación, se añadió 1 ml de disolución acuosa de Na₂CO₃ por cada gramo de catalizador y se permitió la maduración por espacio de cinco horas. Posteriormente la preparación se secó en un desecador con P₂O₅ y finalmente se almacenó a condiciones ambientales. Esta muestra se referirá como Ru^{III}-Na-BEA-Na.

Previo a la caracterización por microscopía de transmisión y con desintegración de cumeno, las muestras Ru^{III}-zeolita se reducen a 773 K durante 1 hora bajo una corriente de 50 ml/min de hidrógeno, utilizando una rampa de calentamiento de 1 K/min hasta 393 K y de 10 K/min hasta 773 K. Para el análisis de infrarrojo, las muestras autosoportadas se reducen en una corriente de 25 ml/min de H₂(5%)/Ar durante 2 horas, utilizando la misma rampa de calentamiento. Ya que durante el proceso de reducción del metal ([Ru(NH₃)₆]³⁺ → Ru⁰) los sitios de intercambio serán liberados y la carga se compensará con protones, regenerando los sitios ácidos, según un proceso que se puede representar por:



de aquí en adelante se utilizará la nomenclatura Ru⁰-HBEA, Ru⁰-Na-HBEA, Ru⁰-Cs-HBEA y Ru⁰-Na-HBEA-Na para referirse a los catalizadores reducidos.

Antes de las pruebas de actividad catalítica en la HDS de tiofeno y de las caracterizaciones por TPR-S y TEM las muestras Ru^{III}-zeolita se sulfuran durante 2 horas en una corriente de 15 ml/min de H₂S(15%)/N₂ a 873 K, con rampa de calentamiento de 1 K/min hasta 393 K y de 10 K/min hasta 873 K. Durante la sulfuración del metal se liberarán los sitios de intercambio y la carga se compensará con protones, por lo que en adelante se referirá a estas muestras como RuS_x-HBEA, RuS_x-Na-HBEA, RuS_x-Cs-HBEA y RuS_x-Na-HBEA-Na.

2.3 Caracterización.

Para determinar la composición química de las muestras (contenido de Al, Si, Cs, Na) se utilizó la espectroscopia de emisión atómica (ICP-AES) [(ICP-AES) [ICP-AES – Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry]]. El análisis de las disoluciones de impregnación para determinar el contenido de rutenio en las muestras se llevó a cabo en un espectrómetro Varian Cary 5E. Los difractogramas de Rayos-X se registraron en un difractómetro Siemens D500 (CuK α , $\lambda=1.54 \text{ \AA}$) en el rango de 4° a 35° (2 θ).

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ se tomaron en un aparato Micromeritics ASAP 2010 después de evacuar las muestras durante una noche a 300 °C. Los volúmenes microporosos se estimaron utilizando el método t-plot.

Los espectros de FT-IR se tomaron en un espectrómetro BRUKER Vector 22. Las muestras autoportadas de catalizador (~8 mg/cm²) se reducen y posteriormente se someten a un tratamiento en vacío (10⁻⁶ Torr) a 753 K durante 2 horas. Las muestras se analizan a temperatura ambiente.

Las observaciones de TEM se realizaron en un microscopio JEOL 100CXII. Se utilizó la ultramicrotomía para obtener regiones grandes transparentes a los electrones y así poder observar si las partículas se localizan en la porosidad de los soportes. El polvo de las muestras sulfuradas o reducidas se embebió en una resina polimérica (SPURR) que se deja madurar. Se hicieron cortes ultra delgados del orden de 70 nm de espesor que se colocaron sobre una rejilla de cobre recubierta de carbón.

El estudio de TPR-S se realizó en un sistema de caracterización con un microrreactor acoplado a un espectrómetro UV-Visible Varian Cary 50 y un detector de conductividad térmica Gow-Mac. Se realizaron experimentos de TPR-S con muestras recién sulfuradas y con muestras utilizadas en la HDS de tiofeno. Para la reducción se calienta al catalizador a razón de 10 K/min en una corriente de 25 ml/min de H₂(70%)/Ar desde la temperatura ambiente hasta 1273 K. La corriente gaseosa que abandona el reactor se analiza por UV-Vis a una longitud de onda fija de 200 nm, correspondiente al máximo de la banda de transferencia de carga del H₂S y, después de eliminar al H₂S en una trampa, por TDC. La señal de UV-Visible graficada en función de la temperatura da lugar al patrón de TPR-S que se reporta en este trabajo. La medición del TCD permite estimar la cantidad de hidrógeno que se consume en la reducción del rutenio sulfurado (con producción de H₂S) y, en el caso de los catalizadores utilizados en las pruebas de actividad catalítica, en la reducción del carbón que se deposita en el curso de la reacción. Es posible, por tanto, inferir la cantidad de carbón que se forma al interior de las zeolitas.

2.4 Actividad catalítica.

Desintegración de cumeno. Las pruebas de actividad catalítica se realizaron a presión atmosférica en un sistema con microrreactor acoplado a un cromatógrafo de gases Perichrome. El catalizador (30 mg) se reduce *in situ* (1 h a 773 K en 50 ml/min de hidrógeno, calentando 1 K/min hasta 393 K y 10 k/min hasta 773 K). La corriente de reacción se prepara burbujeando nitrógeno en cumeno a 287 K. El catalizador reducido se pone con contacto con la corriente cumeno/N₂ a 473 K durante 12.5 h y la salida del reactor se analiza por cromatografía de gases cada veinte minutos. El primer análisis se realiza 5 minutos después de que inicia la reacción. En las condiciones de reacción, los únicos productos formados son benceno y propeno.

Hidrodesulfuración de tiofeno (HDS). Las pruebas de actividad se realizaron a presión atmosférica en un sistema con microrreactor acoplado a un cromatógrafo de gases (5890 Series II Hewlett Packard). El catalizador (200 mg) se activa *in situ* (2 h a 873 K en 15 ml/min de

H₂S(15%)/N₂, calentando 1 K/min hasta 393 K y 10 K/min hasta 873 K). La corriente de reacción se prepara al burbujear hidrógeno en tiofeno a 275 K. Antes del inicio de la reacción, la corriente tiofeno/H₂ se estabiliza y se mide su contenido de tiofeno durante 2-3 horas. El catalizador sulfurado se pone en contacto con la corriente tiofeno/H₂ a 533 K y se mide la actividad catalítica durante 5 horas. La salida del reactor se analiza cada 23.5 minutos; la primera muestra se toma a los 20 minutos de iniciada la reacción.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

La composición química de los soportes y los catalizadores está reportada en la Tabla 1. Ya que el número máximo de sitios de intercambio en la muestra HBEA es igual a la cantidad de átomos de aluminios en la red, los valores de Na/Al y Cs/Al cercanos a uno indican que en la preparación de los soportes intercambiados (Na-BEA y Cs-BEA) prácticamente todos los sitios ácidos de la zeolita HBEA han sido reemplazados por el catión alcalino (Na y Cs, respectivamente).

El rutenio se incorporó en las muestras completamente intercambiadas Na-BEA y Cs-BEA en la cantidad requerida para neutralizar la mitad de los sitios de intercambio presentes en la zeolita. El hecho de que la relación Ru/Al sea cercana a un tercio de las relaciones Na/Al ó Cs/Al indica que efectivamente el [Ru(NH₃)₆]³⁺ (que equivale en carga a tres Na⁺ o Cs⁺) está interactuando con aproximadamente la misma cantidad de sitios de intercambio que el metal alcalino (Na ó Cs). Este resultado confirma que el procedimiento de

preparación utilizado conduce a catalizadores con la mitad de los sitios neutralizados por Ru³⁺ y la otra mitad neutralizados por Na⁺ ó Cs⁺. muestra la presencia de partículas alineadas a lo largo de los canales de 7.7 Å de la zeolita (Figura 1), en donde también se observa la presencia de partículas más grandes, localizadas muy probablemente en la superficie externa.

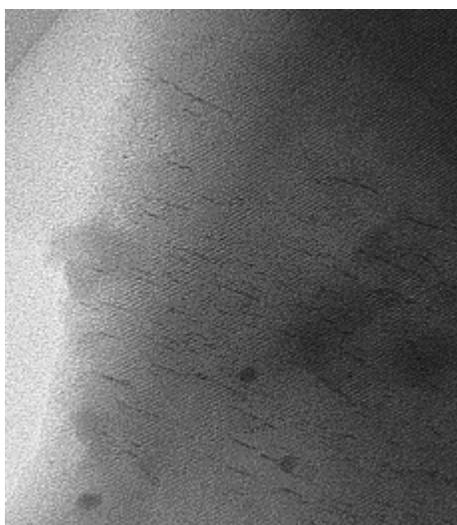


Figura 1. Micrografía TEM de RuS_x-HBEA sulfurado a 873 K con H₂S(15%)/N₂

Los resultados del análisis BET, expresados en base a un gramo de zeolita seca en las diferentes muestras (Tabla 2), confirman que las propiedades texturales de la zeolita se conservan ya que no se reportan modificaciones mayores en volumen microporoso o área superficial a través de los varios intercambios catiónicos realizados durante la preparación de los catalizadores.

Tabla 2. Propiedades texturales expresadas por gramo de zeolita seca.

	Área superficial total (m ² /g zeolita)	Volumen microporoso (cm ³ /g)	Área microporosa (m ² /g)	Área superficial externa (m ² /g)
HBEA	559	0.23	516	43
Ru ^{III} -HBEA	560	0.23	519	41
Ru ^{III} -Na-BEA	580	0.24	536	44
Ru ^{III} -Cs-BEA	571	0.23	529	41
Ru ^{III} -Na-BEA-Na	521	0.22	474	45

La gran diferencia entre áreas total y externa sugiere que los cristales son grandes (0.5 μm según TEM) y que hay pocos defectos en la superficie externa de la zeolita. En línea con esto se encuentra que la forma de las isothermas de adsorción-desorción (Figura 2a) son típicas de un material microporoso. La pequeña histéresis a altas P/P_0 se debe a la presencia de algunos defectos externos y a huecos entre partículas. Las isothermas de adsorción-desorción de las otras muestras presentan características similares.

El análisis de Rayos-X de las muestras HBEA y Ru^{III}-HBEA se presenta en la Figura 2b. El difractograma de HBEA es similar a los reportados en la literatura para esta zeolita [17]. Los picos están bien definidos y muestran un alto grado de cristalización. La presencia de picos tanto anchos como estrechos dentro del mismo difractograma se ha explicado por la presencia de algunos defectos, posiblemente en la interfase de los dos polimorfos, A y B, que normalmente constituyen la zeolita BEA [18]. El difractograma de la muestra Ru^{III}-HBEA es similar a la de HBEA, lo que indica que el intercambio de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ al interior de la zeolita no altera sus características estructurales. La ausencia de reflexiones asociadas a fases de rutenio concuerda con el bajo contenido de Ru de la muestra (1.3% en peso) y con el tamaño esperado de las partículas de rutenio en la zeolita. Los difractogramas de todas las muestras preparadas son similares a los presentados en la Figura 2b, indicando

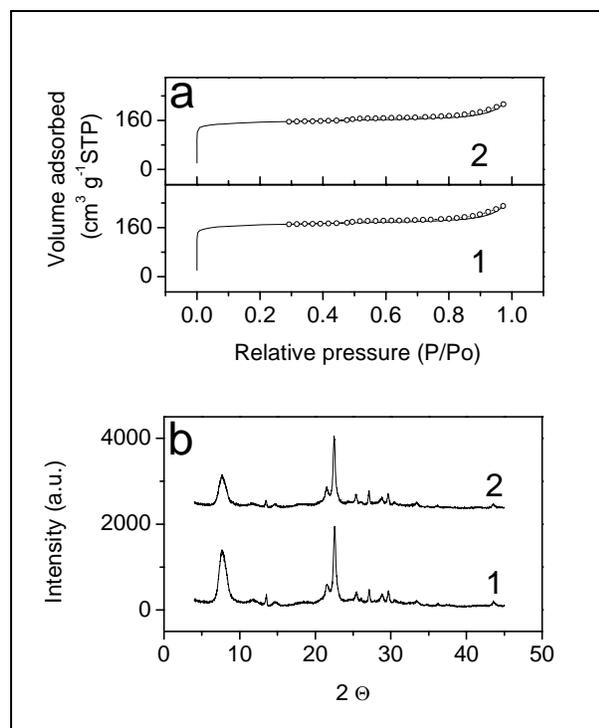


Figura 2. (a) Isotherma de adsorción (línea continua) y desorción (O). (b) Difractogramas de Rayos-X. (1) H-BEA y (2) Ru^{III}-HBEA.

que las características estructurales de la zeolita se preservan durante los procesos de intercambio efectuados en la preparación de los catalizadores.

3.2 Acidez.

Al reducir o sulfurar los catalizadores Ru^{III}-HBEA, Ru^{III}-Na-BEA y Ru^{III}-Cs-BEA se liberan los sitios de intercambio neutralizados por Ru³⁺ como consecuencia de la formación de especies eléctricamente neutras, Ru⁰ y RuS₂. La neutralización de esos sitios con protones regenera sitios ácidos de Brönsted (OH's), dando lugar a catalizadores de rutenio soportado en una zeolita completamente ácida (HBEA) o parcialmente intercambiada (Na-HBEA ó Cs-HBEA). **Para estudiar las características ácidas de las muestras Ru-zeolita se decidió trabajar con catalizadores reducidos.** Se estimó la fortaleza de acidez y/o la cantidad de sitios ácidos de Brönsted en los diferentes catalizadores por medio del análisis infrarrojo de la zona de estiramiento de OH's y a través del comportamiento catalítico en la reacción de desintegración de cumeno.

3.2.1 FT-IR de la zona de estiramiento de OH's.

El espectro de FTIR de la muestra HBEA (Figura 3a) tiene las características típicas del espectro de una zeolita beta ácida: **una banda localizada alrededor de 3610 cm⁻¹**, correspondiente a cuando menos dos tipos de hidroxilos puenteados (Al-OH-S) con diferentes características estructurales [19-22]; **una banda asimétrica en 3738 cm⁻¹** que incluye vibraciones asociadas a silanoles (grupos Si-OH) externos (3745 cm⁻¹) e internos (3730 – 3738 cm⁻¹) [23,24] y **una banda muy débil en 3785 cm⁻¹**, que señala la presencia de una pequeña cantidad de grupos OH conectados a especies de aluminio octaédrico [25,26]. Las bandas descritas están superpuestas a **una banda ancha en la región de 3800 – 3300 cm⁻¹**, asociada a hidroxilos perturbados por interacciones tipo enlace de H [16,27].

Existen, sin embargo, diferencias notables en la forma de la gran mayoría de los espectros de infrarrojo publicados en la literatura y el presentado en la Figura 3a. La banda asociada a los grupos silanol se localiza en 3738 cm⁻¹, desplazada a bajas frecuencias respecto a los 3745 cm⁻¹ que se reportan para este tipo de zeolita. Este desplazamiento puede ser consecuencia del tamaño grande que tienen las partículas (0.5 μm) y del alto grado de cristalización de la zeolita de partida, en donde proporcionalmente habría un fuerte predominio de los grupos silanol internos (vibración en 3730-3738 cm⁻¹) respecto a los grupos silanol externos (vibración en 3745 cm⁻¹), ocasionando el desplazamiento observado. Es probable que la diferencia en la relación de intensidad de las bandas asociadas a silanoles (3738 cm⁻¹) y a OH's puenteados (3610 cm⁻¹) (I_{3738}/I_{3610}), 1.2 en la muestra HBEA (Figura 3a) contra ~4.1 en los espectros de la literatura [28-32], esté asociada también al tamaño grande de partícula (0.5 μm), en donde la proporción de átomos de Al en el interior de las cavidades en posiciones de red es mayor que en las zeolitas nanocristalinas más comunes.

El espectro de FTIR de la muestra Ru⁰-HBEA (Figura 3b) es similar en forma, relación de intensidad de las dos bandas principales y posición de las bandas al del soporte HBEA (Figura

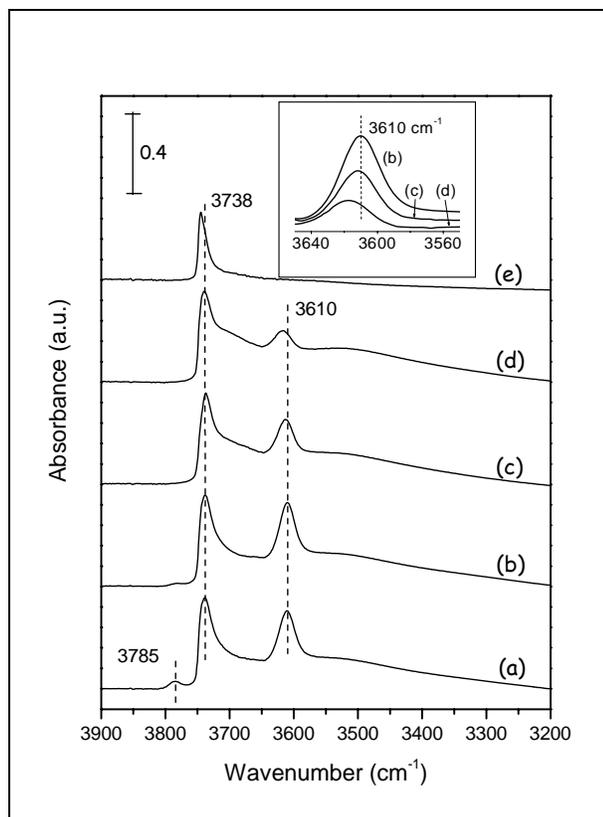


Figura 3. Espectros FT-IR de los grupos hidroxilo en muestras reducidas (a) HBEA, (b) Ru⁰-HBEA, (c) Ru⁰-Na-HBEA, (d) Ru⁰-Cs-HBEA, (e) Ru⁰-Na-HBEA-Na.

En el espectro muestra que los sitios de intercambio neutralizados por [Ru(NH₃)₆]³⁺ se transforman nuevamente en sitios ácidos durante la reducción. La menor intensidad de la banda respecto al espectro de la zeolita de partida demuestra que en la muestra reducida una parte de los sitios de intercambio están neutralizados por Na⁺ (aproximadamente la mitad, según los resultados de la Tabla 1).

En el espectro de la muestra Ru⁰-Cs-HBEA (Figura 3d e inserto) la intensidad de la banda de OH's en Al-OH-Si es menor que en el espectro de Ru⁰-Na-HBEA y el máximo del pico está desplazado a 3618 cm⁻¹. La menor intensidad (a pesar de tener igual número de sitios ácidos) pudiera deberse a un incremento en la perturbación por enlace con H de los grupos hidroxilo, en vista de que en este espectro la zona en 3580 - 3200 cm⁻¹ se vuelve ligeramente más intensa y definida y al mismo tiempo se aprecia una mayor contribución al espectro de la zona comprendida entre 3720 y 3650 cm⁻¹.

A pesar de que no es posible hacer medidas cuantitativas por la naturaleza compleja de estos espectros, en la Tabla 3 se reportan las proporciones relativas del área bajo la curva de la

3a). Esto indica que, en concordancia con los resultados de BET y XRD, durante el proceso de intercambio no tiene lugar una desaluminación significativa y la estructura de la zeolita se conserva. Más aún, **este resultado muestra que efectivamente los sitios ácidos neutralizados por el catión [Ru(NH₃)₆]³⁺ se regeneran durante su reducción, y que su cantidad y fuerza ácida no cambian con la incorporación de Ru⁰ en los canales de la zeolita.** En la Tabla 3 se muestra que ni la posición ni el área bajo la curva de la banda en 3610 cm⁻¹ se modifican en el catalizador de rutenio con respecto a la zeolita de partida. Se espera una recuperación de acidez similar después de la sulfuración del catalizador, que se discutirá en la sección de catalizadores sulfurados.

En el espectro de la muestra Ru⁰-Na-HBEA (Figura 3c e inserto) la banda de OH's de los grupos puenteados Al-OH-Si en 3610 cm⁻¹ es menos intensa que la de la muestra Ru⁰-HBEA (Figura 3b e inserto). La presencia de esta banda en el

Tabla 3. Posición de la banda, número relativo y fortaleza del OH en Al-OH-Si. Muestras reducidas.

Acidez de Brönsted	Ru ⁰				
	HBEA	HBEA	Na-HBEA	Cs-HBEA	Na-HBEA-Na
$\nu\text{OH (cm}^{-1}\text{)}$	3610	3610	3613	3618	No hay banda
# relativo de sitios					
OH (%)*	100	100	73	66	0
Fortaleza	Fuerte	Fuerte	ligeramente más débil	más débil	-
$\Delta\nu\text{OH (cm}^{-1}\text{)**}$	(0)	(0)	(3)	(8)	

* Se hace la deconvolución de los espectros en la zona de OH's (3900 – 3200 cm⁻¹) y se obtiene el área bajo la curva de la banda Al-OH-Si alrededor de 3610 cm⁻¹ para todas las muestras. Tomando como referencia la muestra Ru⁰-HBEA (100% de sitios ácidos) se calcula un número relativo de sitios ácidos para las muestras Ru⁰-Na-HBEA y Ru⁰-Cs-HBEA

** $\Delta\nu\text{OH} = \nu\text{OH(muestra)} - \nu\text{OH(HBEA)}$

banda en ~3610 cm⁻¹ obtenidas por deconvolución, ya que estos valores permiten observar que **el porcentaje de sitios ácidos disminuye por la presencia de Na⁺ y Cs⁺ las zeolitas.**

En el inserto de la Figura 3, en donde se presenta la banda de OH's en Al-OH-Si para los catalizadores Ru⁰-HBEA, Ru⁰-Na-HBEA y Ru⁰-Cs-HBEA, se aprecia que el máximo de la banda observado en 3610 cm⁻¹ en el espectro de la muestra Ru⁰-HBEA se desplaza a 3613 cm⁻¹ y 3618 cm⁻¹ para las muestras Ru⁰-Na-HBEA y Ru⁰-Cs-HBEA, respectivamente (Tabla 3). Es probable que este desplazamiento sea el resultado de un **pequeño efecto remoto del catión alcalino sobre la acidez de los sitios Al-OH-Si remanentes.** También puede deberse a la **desaparición ó disminución de los grupos OH's más ácidos**, cuya contribución al espectro se da a menores frecuencias (3608 cm⁻¹) [33]. **Incluso se puede tratar de una combinación de ambos efectos** [22]. Si bien la forma de la banda en ~3610 cm⁻¹ de la Figura 3 sugiere la participación de vibraciones de OH's puenteados de diferente naturaleza solamente por lo ancho de la banda, en la literatura está bien documentado que en la zeolita beta existen dos tipos de OH's puenteados distinguibles, de diferente acidez y que tienen diferentes características estructurales [19-22]. El efecto del catión alcalino en la acidez de los grupos OH puenteados en Al-OH-Si evidenciado por la posición de la banda es más claro cuando se intercambia Cs⁺, con menor electronegatividad y mayor tamaño, que cuando se intercambia Na⁺.

Se nota también en los espectros de la Figura 3 que la débil banda en 3785 cm⁻¹ desaparece en las muestras que han sido sometidas a algún intercambio catiónico. Es posible que esto tenga dos orígenes: interacciones de los grupos OH con los cationes Na⁺ ó Cs⁺, efecto que ha sido reportado en la literatura [25,33], y extracción el aluminio extra-reticular durante el intercambio [22].

En la muestra Ru⁰-Na-HBEA-Na, a la que se adicionó Na por impregnación después del intercambio catiónico con Na⁺, la banda asignada a hidroxilos puenteados Al-OH-Si ha desaparecido, y sólo se observa una banda bien definida localizada en 3745 cm⁻¹, correspondiente a hidroxilos Si-OH (Figura 3e). El desplazamiento de esta banda de su posición original en 3738 cm⁻¹ sugiere un efecto remoto de los cationes Na⁺, los cuales debilitan el carácter ácido de los grupos silanol. También, a la eliminación de una gran fracción de grupos silanol interno por su interacción con sodio en exceso, lo que propicia que sólo se observe la contribución vibracional de los silanoles externos. Con la adición de Na en exceso después del intercambio catiónico junto con la banda de hidroxilos puenteados desaparece completamente la banda ancha en 3800 – 3300 cm⁻¹, lo que indica **la total eliminación de la acidez en la muestra Ru⁰-Na-HBEA-Na**.

Se espera que la tendencia de acidez observada, HBEA ~ Ru⁰-HBEA > Ru⁰-Na-HBEA > Ru⁰-Cs-HBEA >> Ru⁰-Na-HBEA-Na, afecte la actividad de los catalizadores reducidos en una reacción ácida como la desintegración de cumeno, así como la de los catalizadores sulfurados en la HDS de tiofeno.

3.2.2 Desintegración de cumeno.

La reacción de desintegración de cumeno tiene lugar en sitios ácidos de Brønsted [34] y se utiliza extensivamente para el estudio de acidez en sólidos [35-37]. Los experimentos preliminares con los catalizadores HBEA y Ru⁰-HBEA mostraron actividad en esta reacción y que las dos muestras se comportan de la misma manera: tienen la misma conversión inicial de cumeno y la misma tasa de desactivación. Esto indica que **la reacción tiene lugar solamente en los sitios ácidos de la zeolita y que las partículas de Ru metálico no participan significativamente en la reacción**. El resultado confirma además que durante la reducción de la muestra Ru^{III}-HBEA todos los sitios ácidos ocupados por el precursor se restituyen. En la Figura 4 se reporta la conversión de cumeno en función del tiempo en la corriente para los varios catalizadores intercambiados con rutenio. Las muestras Ru⁰-Na-HBEA, Ru⁰-Cs-HBEA y Ru⁰-HBEA exhiben un comportamiento similar: alta conversión inicial (la primera muestra se toma después de cinco minutos de reacción) seguida de una rápida desactivación hasta que se alcanza un estado semi-estacionario. Sin embargo, la conversión inicial, la tasa de desactivación y la conversión final alcanzada por los

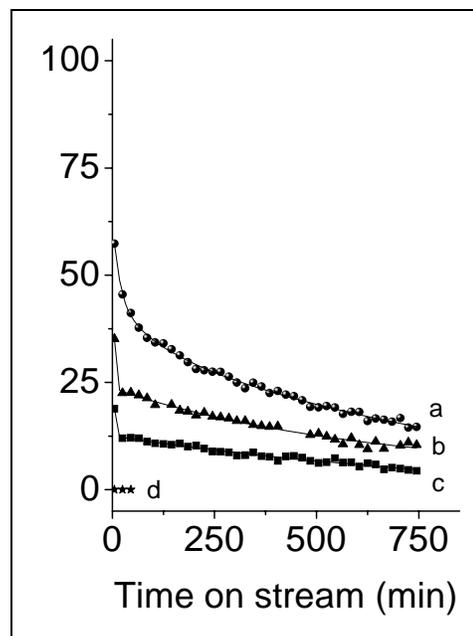


Figura 4. Conversión de cumeno con las muestras reducidas. (a) Ru⁰-HBEA, (b) Ru⁰-Na-HBEA, (c) Ru⁰-Cs-HBEA, (d) Ru⁰-Na-HBEA-Na.

catalizadores reducidos indica la presencia de sitios ácidos de Brönsted, formados durante la reducción de [Ru(NH₃)₆]³⁺.

Por el contrario, la muestra Ru⁰-Na-HBEA-Na es inactiva y la conversión de cumeno es igual a cero (Figura 4), como cabía esperar a partir de los resultados de infrarrojo, que muestran la completa desaparición de bandas asociadas a sitios ácidos de Brönsted (Figura 3e). Este resultado indica no sólo que el Na adicionado después del intercambio catiónico es capaz de migrar y neutralizar los sitios de intercambio recobrados durante la reducción del precursor de rutenio [Ru(NH₃)₆]³⁺ sino que también confirma que las partículas de rutenio metálico son inactivas para la desintegración de cumeno en las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo.

Según los resultados de desintegración de cumeno, las muestras reducidas pueden ser clasificadas por orden decreciente de acidez de la manera siguiente: Ru⁰-HBEA > Ru⁰-Na-HBEA > Ru⁰-Cs-HBEA >> Ru⁰-Na-HBEA-Na = 0.

Diferencias de acidez. Los resultados de infrarrojo y de desintegración de cumeno muestran la misma tendencia en la acidez en los catalizadores reducidos. Las variaciones de intensidad y la posición de la banda en ~3610 cm⁻¹ (Figura 3 e inserto) señalan una mayor diferencia de acidez entre Ru⁰-Cs-HBEA y Ru⁰-Na-HBEA que entre Ru⁰-Na-HBEA y Ru⁰-HBEA. Las diferencias de acidez entre Ru⁰-Na-HBEA y Ru⁰-HBEA se explican fácilmente invocando el menor número de sitios ácidos que hay en la primera muestra, ya que en ella la mitad de los sitios de intercambio están neutralizados con cationes sodio. Sin embargo, no es posible explicar la diferencia que existe entre Ru⁰-Cs-HBEA y Ru⁰-Na-HBEA en dichos términos, porque ambas muestras tienen aproximadamente el mismo número de sitios ácidos, resultado de cantidades similares de Cs y Na al interior de la zeolita (ver análisis químico, Tabla 1). Así, la menor conversión de cumeno alcanzada por la muestra Ru⁰-Cs-HBEA (Figura 4) se puede explicar solamente a través de una menor fortaleza ácida de los sitios de Brönsted en esta muestra, descubierta por el desplazamiento de la banda de vibración del OH puenteado en Al-OH-Si a 3618 cm⁻¹ en Ru⁰-Cs-HBEA desde 3613 cm⁻¹ en Ru⁰-Na-HBEA.

3.3 Actividad catalítica en la HDS de tiofeno.

La sulfuración de los catalizadores Ru^{III}-zeolita para producir la fase activa en HDS ocasiona la regeneración de los sitios ácidos de Brönsted, de una manera similar a como sucede durante la reducción en hidrógeno. Por ello, **en los catalizadores sulfurados coexisten la fase sulfurada de rutenio** (RuS_x, X=2 si la sulfuración que se alcanza es completa) **y los grupos ácidos de Brönsted Al-OH-Si** [3].

En la fase sulfurada se llevará a cabo la reacción tradicional de HDS, con producción de tetrahidrotiofeno, butadieno, 1-buteno, trans y cis 2-buteno y butano. La cantidad relativa de estos compuestos a la salida del reactor depende de las condiciones de reacción, especialmente de la presión de hidrógeno [38]. **En los sitios ácidos de Brönsted tendrá lugar una catálisis ácida, que será responsable de la formación de productos de rompimiento,**

condensación e isomerización, así como de la formación de carbón en los canales de las zeolitas [39-42]. En los sitios ácidos se transforma tanto el tiofeno como los productos de la HDS de tiofeno. Los butenos formados en la fase sulfurada polimerizan fácilmente para formar carbón en el sitio ácido [43-45].

En la Figura 5a se muestra la variación de la **rapidez total de reacción de tiofeno** con el tiempo en reacción para los varios catalizadores en su forma sulfurada. Con fines comparativos, se incluye en la figura al soporte HBEA sulfurado. La actividad inicial es alta para todos los catalizadores ácidos, pero decrece rápidamente durante los primeros minutos de reacción. En ellos, **la transformación de tiofeno se lleva a cabo tanto en la fase sulfurada como en la ácida** y en las etapas iniciales de la reacción la desaparición de tiofeno no corresponde a productos de reacción que puedan ser detectados por cromatografía. Se aplicó un balance de masa para calcular la diferencia entre las moles de carbono que arriban al reactor en forma de tiofeno y las que lo abandonan en forma de productos de reacción. Resulta lógico pensar que **el déficit en el balance corresponde a carbón retenido al interior de las zeolitas**. La cantidad de carbón varía con el tiempo de reacción, como se aprecia en la Figura 5b, en donde se reporta esta cantidad (expresado en átomos de carbono) en función del tiempo transcurrido.

La similitud entre las curvas de la Figuras 5a y 5b sugieren que la tendencia observada en la desactivación del catalizador (disminución de la velocidad de reacción) está relacionada con su actividad ácida. Quiere decir también que es la formación de carbón en los sitios ácidos lo que va abatiendo el desempeño del catalizador.

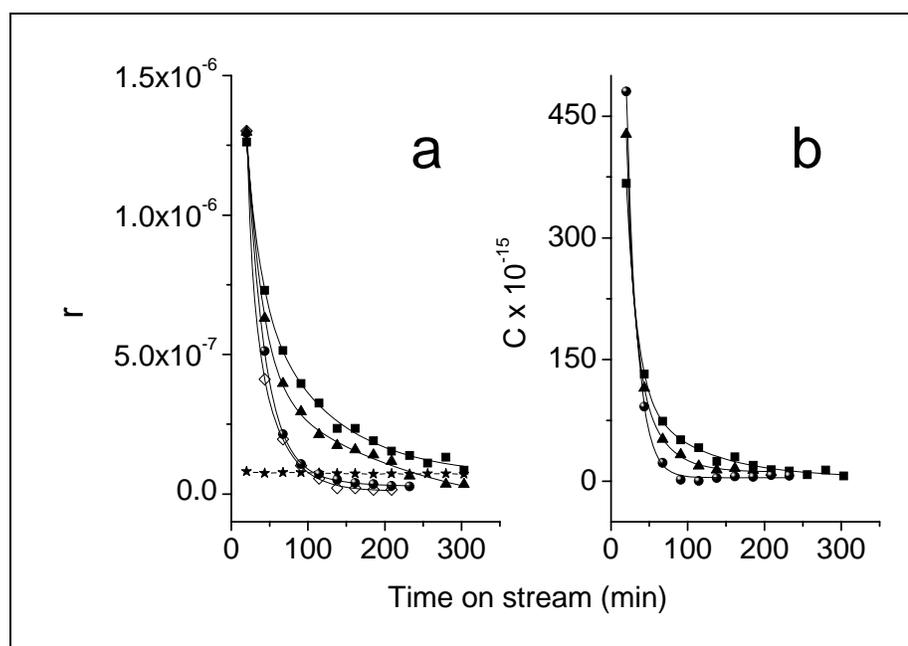


Figura 5. (a) Velocidad de reacción en moles de tiofeno $s^{-1} g_{cat}^{-1}$. (b) Carbón formado expresado en átomos de carbono (\diamond) HBEA, (\bullet) RuS_x-HBEA, (\blacktriangle) RuS_x-Na-HBEA, (\blacksquare) RuS_x-Cs-HBEA, (\star) RuS_x-Na-HBEA-Na

En la Figura 5a se observa que la tendencia en actividad del catalizador RuS_x-HBEA es prácticamente la misma que la de la zeolita HBEA pura sin metal, lo que indica que **en estos dos catalizadores, en donde todos los sitios ácidos de la zeolita están expuestos a los reactivos, las reacciones ácidas son dominantes**. El intercambio de la mitad de los protones de la zeolita por cationes alcalinos (Na⁺ ó Cs⁺) ocasiona algunos cambios en este comportamiento ya que las muestras RuS_x-Na-HBEA y RuS_x-Cs-HBEA se desactivan a menor velocidad. **La completa neutralización de los protones con cationes alcalinos da lugar a un catalizador sulfurado que no se desactiva**, como se ve en la Figura 5a para RuS_x-Na-HBEA-Na. La capacidad de transformar tiofeno que tiene este catalizador en las etapas tempranas de la reacción es mucho menor a la de los otros catalizadores, pero dado que no se desactiva, una vez avanzada la reacción su nivel de actividad es el mismo que el de RuS_x-Cs-HBEA y superior al de RuS_x-HBEA y RuS_x-Na-HBEA. La velocidad de HDS observada en el catalizador RuS_x-Na-HBEA-Na ($6.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g Ru}^{-1}$) es el resultado de la transformación del tiofeno sobre la fase sulfurada de rutenio solamente y es comparable a la que presenta un catalizador RuS₂/Al₂O₃ con la misma concentración superficial de Ru ($16.6 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g Ru}^{-1}$), evaluado en las mismas condiciones de sulfuración y de reacción.

Las diferencias en las curvas de formación de carbón entre los catalizadores que tienen aproximadamente la misma cantidad de sitios ácidos RuS_x-Na-HBEA y RuS_x-Cs-HBEA (Figura 5b) son debidas muy probablemente a diferencias en acidez ocasionada por el diferente catión alcalino. **Este resultado sugiere nuevamente, en línea con las observaciones de FTIR y los resultados de desintegración de cumeno de catalizadores reducidos, la existencia de un efecto remoto del catión alcalino sobre la acidez de los sitios ácidos de Brönsted.**

De la similitud entre la desactivación del catalizador y la formación de carbón es posible inferir que el carbón es el principal producto de la transformación de tiofeno sobre los catalizadores RuS_x-zeolita ya que define el comportamiento catalítico del sistema. Esto sucede incluso en las muestras parcialmente intercambiadas con Na⁺ o Cs⁺ que conservan la mitad de los sitios ácidos de Brönsted originales. Es muy probable que los productos de HDS formados sobre la fase de rutenio sulfurado sean rápidamente transformados en carbón y otros productos en los sitios ácidos de la zeolita. Por esto, sólo una pequeña cantidad de tetrahidrotiofeno y C₄'s (butenos y butano) se observan en el cromatógrafo.

La formación de carbón en los canales de las zeolitas se ve reflejada en las propiedades texturales de los catalizadores. La comparación de los catalizadores antes y después de la reacción (Tabla 4) muestra una gran pérdida de área superficial y de volumen microporoso en todas las muestras a excepción de RuS_x-Na-HBEA-Na que no tiene acidez, confirmando la obstrucción de los canales por la formación de carbón. Más aún, los resultados muestran que **la pérdida de área ó volumen microporoso siguen la tendencia RuS_x-HBEA > RuS_x-Na-HBEA > RuS_x-Cs-HBEA >> RuS_x-Na-HBEA-Na = 0, en concordancia con la clasificación de acidez obtenida por FT-IR y desintegración de cumeno de catalizadores reducidos**. El resultado indica que a mayor acidez, mayor producción de carbón.

La diferencia entre las muestras RuS_x-Na-HBEA y RuS_x-Cs-HBEA sólo puede explicarse a través del efecto del catión alcalino en los sitios ácidos remanentes.

Tabla 4. Propiedades texturales expresadas por gramo de catalizador antes y después de la reacción de HDS.

	BET Surface Area (m ² /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Micropore area (m ² /g)	External Surface area (m ² /g)
HBEA	558	0.23	515	43
D-HDS	87	0.03	63	24
Ru^{III}-HBEA	547	0.22	507	40
D-HDS	65	0.02	35	30
Ru^{III}-Na-BEA	558	0.23	516	42
D-HDS	118	0.05	92	26
Ru^{III}-Cs-BEA	512	0.21	474	37
D-HDS	159	0.06	130	29
Ru^{III}-Na-BEA-Na	488	0.20	444	42
D-HDS	486	0.20	442	44

3.3.1 Distribución de productos en la reacción.

Con el fin de analizar el efecto de la acidez en los productos de reacción que abandonan el reactor se comparan las cantidades de tetrahidrotiofeno (THT), C₄'s (butenos y butano) y C_x's≠C₄'s (productos de la reacción ácida diferentes al carbón) obtenidas a los 67 minutos del inicio de la reacción. Se elige este punto porque a pesar de la fuerte desactivación inicial los catalizadores aún conservan un alto nivel de actividad, lo que permitirá apreciar las diferencias entre ellos. En la Figura 6 se muestra la distribución de productos, expresada en átomos de carbón, para la zeolita HBEA y todos los catalizadores de rutenio sulfurados.

La zeolita HBEA genera una pequeña cantidad THT, sólo trazas de C₄'s y una cantidad relativamente mayor de C_x's≠C₄'s. En este catalizador puramente ácido todas las transformaciones llevan a la formación de C_x's≠C₄'s y de carbón; sin embargo, también se produce una pequeña cantidad de THT, mostrando que en los sitios ácidos se hidrogena tiofeno. En el otro extremo, la muestra RuS_x-Na-HBEA-Na, con sólo fase sulfurada y sin acidez, produce más THT y C₄'s sin trazas de C_x's≠C₄'s ó carbón por la falta de sitios ácidos de Brönsted. En este catalizador los productos de la HDS de tiofeno (THT + C₄'s) formados en la fase RuS_x no sufren transformaciones y se observan como productos finales.

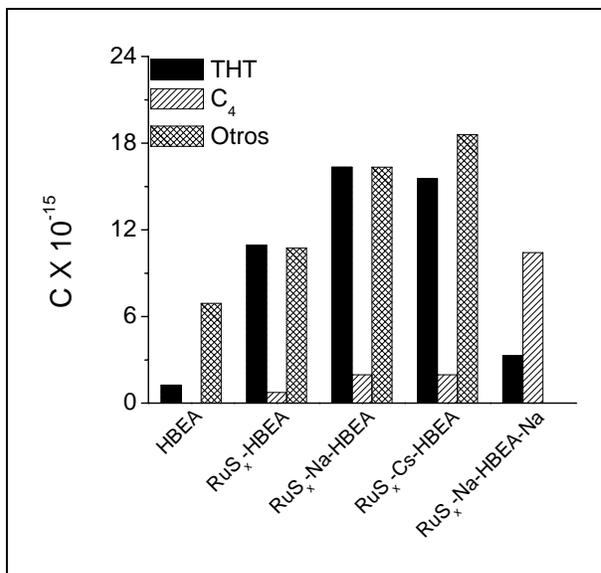


Figura 6. Distribución de productos en la HDS de tiofeno después de 67 minutos de reacción expresada en átomos de carbono. THT – tetrahidrotiofeno, C₄'s – butenos y butano, Otros – Productos de reacciones ácidas diferentes a carbón (C_x's≠C₄'s).

La incorporación de RuS_x a HBEA causa un importante incremento en la producción de THT (Figura 6). Este resultado no es sorprendente ya que la mayor parte de la HDS de tiofeno se lleva a cabo en los sitios RuS_x. Es interesante notar que el catalizador RuS_x-HBEA produce una mayor cantidad de THT y una menor cantidad de C₄'s que el catalizador RuS_x-Na-HBEA-Na. **La mayor producción de THT sugiere que la acidez de la zeolita acentúa la actividad hidrogenadora de la fase sulfurada de rutenio** mientras que la disminución de C₄'s indica que en los sitios ácidos de la zeolita se está llevando a cabo la transformación de estos productos. El incremento en C_x's≠C₄'s que presenta el catalizador RuS_x-HBEA respecto a la zeolita HBEA tiene el mismo origen, la transformación de los productos de la HDS.

El intercambio de la mitad de los protones en RuS_x-HBEA por Na⁺ o Cs⁺ ocasiona un incremento significativo en la producción de THT y uno más discreto en la de C₄'s. Al mismo tiempo se tiene un incremento en la producción de C_x's≠C₄'s, posiblemente a consecuencia de la menor formación de carbón en estos catalizadores (ver Figura 5b). El incremento de los productos de HDS sólo puede explicarse por la modificación de las propiedades ácidas de la zeolita a causa del catión alcalino. No se encuentran diferencias significativas en la distribución de productos entre los catalizadores RuS_x-Na-HBEA y RuS_x-Cs-HBEA.

En resumen, en la HDS de tiofeno con los catalizadores zeolíticos ácidos las reacciones catalizadas por el sitio ácido son dominantes. Es probable que el principal producto de reacción sea el carbón formado en los canales de la zeolita por la transformación tanto del tiofeno como de sus productos de HDS. La introducción de cationes alcalinos modifica la acidez de las muestras, lo que se ve reflejado tanto en la actividad como en la distribución de productos. Las diferencias en las curvas de formación de carbón durante la HDS de tiofeno y los cambios en las propiedades texturales de los catalizadores antes y después de la reacción ponen en evidencia un efecto remoto del catión alcalino Na⁺ ó Cs⁺ sobre los sitios ácidos remanentes en catalizadores parcialmente ácidos. La escala de acidez obtenida por FT-IR y desintegración de cumeno de las muestras reducidas correlaciona bien con la escala de acidez que se obtiene en la reacción de HDS. Finalmente, **se vislumbra un efecto del sitio ácido sobre la partícula de rutenio sulfurado**, ya que la distribución de productos en la reacción sugiere que la acidez de

la zeolita acentúa la actividad hidrogenadora de la fase sulfurada de rutenio, como se ha reportado con anterioridad para partículas de sulfuro de rutenio desulfurado, RuS_{2-x}, al interior de zeolitas ácidas [3].

3.4 Sulfuración del rutenio al interior de la red zeolítica.

Para conocer detalles acerca del proceso de sulfuración del rutenio al interior de las zeolitas en los catalizadores RuS_x-HBEA, RuS_x-Na-HBEA, RuS_x-Cs-HBEA y RuS_x-Na-HBEA-Na así como del comportamiento de la fase sulfurada durante la reacción de HDS se llevó a cabo un estudio de TPR-S en catalizadores sulfurados antes y después de la reacción.

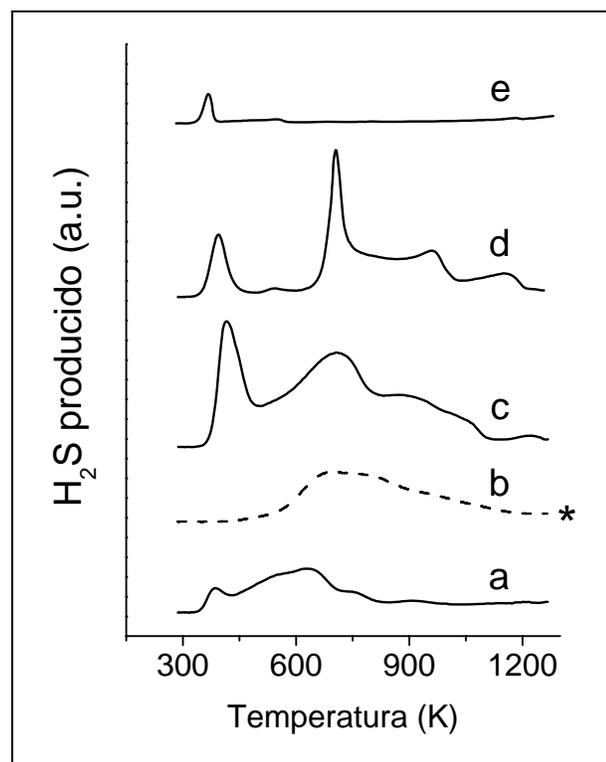


Figura 7. Termogramas de TPR-S de muestras de catalizadores recién sulfurados (línea continua) y después de la reacción de HDS de tiofeno (línea punteada). (*) Absorbancia dividida entre 4. (a) RuS_x-Na-HBEA, (b) RuS_x-Na-HBEA después de reacción de HDS de tiofeno, (c) RuS_x-Na-HBEA-Na, (d) Na-HBEA-Na, (e) HBEA

rriormente, en vista de que resiste una evacuación a alta temperatura, a S coordinado en rutenio en la fase sulfuro de rutenio [48, 49].

En la Figura 7 se reporta la producción de H₂S y en ella se presentan los termogramas de TPR-S del catalizador RuS_x-Na-HBEA recién sulfurado (Figura 7a) y después de la reacción de HDS de tiofeno (Figura 7b). Los patrones de reducción de las muestras RuS_x-HBEA y RuS_x-Cs-HBEA antes y después de reacción (que no se muestran) fueron similares a los termogramas del catalizador RuS_x-Na-HBEA. Este resultado pone en evidencia que **en los tres catalizadores se alcanza el mismo nivel de sulfuración, independientemente del catión alcalino que se encuentra intercambiado al interior de las zeolitas.**

El patrón de reducción del catalizador recién sulfurado (Figura 7a) consiste fundamentalmente de dos picos de reducción, uno de baja temperatura con máximo a 390 K y otro ancho y asimétrico con máximo a 640 K. **El primer pico proviene de la reducción de azufre no estequiométrico, presente en el sistema a consecuencia de la sulfuración en ausencia de hidrógeno** [46, 47]. Este tipo de azufre ha sido asignado en la literatura inicialmente a la presencia de S⁰ y poste-

El segundo pico de reducción en el termograma proviene de la reducción del sulfuro de rutenio propiamente dicho [50,51]. La forma de este pico sugiere que la reducción se lleva a cabo en etapas sucesivas, que correspondería a la reducción de superficie seguida del interior de las partículas de RuS₂ [52].

De la cuantificación del H₂S que evoluciona durante la reducción de este pico y del contenido de Ru en cada catalizador se calcula la relación atómica S/Ru. Para las muestras **RuS_x-HBEA**, **RuS_x-Na-HBEA** y **RuS_x-Cs-HBEA** la relación S/Ru es igual a 1.56, 1.5 y 1.54, respectivamente. **Este resultado muestra que a pesar de la alta temperatura de sulfuración utilizada (873 K) no se alcanza una completa sulfuración del rutenio y se obtiene un catalizador con baja relación S/Ru.**

El termograma de la muestra que ha estado en reacción (Figura 7b) consiste solamente de un pico ancho e intenso con máximo cercano a 700 K, con un hombro a altas temperaturas (~843 K). El termograma es mucho más intenso que el del catalizador recién sulfurado (en la Figura 7b la absorbancia está dividida entre 4) y la relación atómica S/Ru que se obtiene para este catalizador es igual a 7.

Como cabría esperar a partir de los resultados del capítulo RuS₂/Al₂O₃, en este termograma no hay reducción a temperaturas menores a 533 K (temperatura de reacción en la HDS de tiofeno), ya que la corriente de reacción rica en hidrógeno induce la reducción del S no estequiométrico (pico con máximo en 390 K) y **probablemente la reducción parcial del sulfuro de rutenio**. Respecto a la reducción que se da a temperaturas mayores a las de reacción (T > 533 K), **resulta sorprendente que el patrón de reducción del catalizador que ha estado en reacción sea tan diferente al del catalizador recién sulfurado**: hay un notable desplazamiento del máximo de reducción y aparece una contribución importante a la reducción en la zona de alta temperatura del pico, cuando lo que se esperaría es que tanto el máximo como la forma del patrón de reducción fuesen iguales en ambas muestras, como sucede en las muestras de RuS₂/Al₂O₃ que se presentaron con anterioridad.

Es muy probable que el gran exceso de azufre que se detecta en la reducción de este catalizador (S/Ru=7) provenga de especies de azufre atrapadas en el carbón que se forma durante la reacción. La reducción de estas especies debe contribuir al termograma y aparentemente está retrasada respecto a la de sulfuro de rutenio. Es factible, por tanto, que la reducción de la fase RuS_x en esta muestra esté enmascarada por la reducción de estas especies y esto se observe globalmente como un desplazamiento del máximo.

El termograma de TPR-S de la muestra a la que se ha adicionado sodio por impregnación de Na₂CO₃ para neutralizar los sitios de intercambio liberados durante la sulfuración, **RuS_x-Na-HBEA-Na**, es diferente al del catalizador RuS_x-Na-HBEA (Figuras 7c y 7a). El termograma indica la presencia de una mayor cantidad de azufre presente en este catalizador y el cálculo de la relación S/Ru arroja un resultado de 3.6.

Para estudiar si la presencia de S en este sistema está relacionada con el sodio añadido por impregnación se realizó el TPR-S de una muestra Na-HBEA-Na sin rutenio (Figura 7d). A pesar de que el perfil de TPR-S que se obtiene difiere del de RuS_x-Na-HBEA-Na (Figura 7c), debido seguramente a la ausencia de la fase RuS_x, ambos termogramas presentan picos de

reducción a las mismas temperaturas. **Este resultado sugiere que durante la sulfuración del catalizador es posible la formación de especies sulfuradas asociadas al catión alcalino además del RuS_x.**

Para descartar la posible contribución de la zeolita misma en la formación de especies sulfuradas se realizó la reducción de HBEA pura sulfurada en las mismas condiciones (Figura 7e). El termograma resultante sólo presenta una reducción de baja temperatura de poca magnitud (proveniente de la reducción de S elemental), por lo que **los picos de reducción observados en Na-HBEA-Na sólo se explican por la presencia de compuestos sulfurados de sodio, muy probablemente polisulfuros de sodio.** Se ha reportado la formación de estos compuestos en sistemas zeolita+S⁰+Na₂CO₃ [53-55] y estos tres componentes se encuentran presentes durante la sulfuración del catalizador Ru^{III}-Na-BEA-Na.

El complejo termograma de reducción de la muestra RuS_x-Na-HBEA-Na puede entonces atribuirse a la reducción de rutenio sulfurado acompañada de la de sodio sulfurado y la alta relación S/Ru explicarse por la presencia de S asociado a Na y no a Ru en el catalizador.

Algunas de las diferencias observadas en actividad catalítica en la serie de catalizadores son debidas, cuando menos en parte, a las diferentes cantidades de carbón depositadas en el catalizador durante la reacción, consecuencia a su vez de las diferencias en acidez de las muestras. El análisis de la señal del detector de conductividad térmica en el experimento de TPR-S de catalizadores que estuvieron en reacción permite hacer una estimación de las mmoles de carbono que se tienen en forma de carbón en los catalizadores. En el detector de conductividad térmica se mide la cantidad de hidrógeno que se consume en la reducción total del catalizador, es decir, en la reducción de RuS_x y del carbón depositado. Como se conoce la cantidad de RuS_x formado, se calcula la cantidad de átomos de carbono que están en forma de carbón depositado, suponiendo que el único producto de reducción es metano. **Así, se estima que para RuS_x-HBEA, RuS_x-Na-HBEA, RuS_x-Cs-HBEA y RuS_x-Na-HBEA-Na se producen en la reacción 1.1, 0.8, 0.6 y 0 mmoles de C, respectivamente.**

Este resultado concuerda con las tendencias en actividad catalítica y con las caracterizaciones de acidez de catalizadores reducidos presentadas en las secciones precedentes, y muestra que efectivamente la producción de carbón se ordena como sigue: RuS_x-HBEA > RuS_x-Na-HBEA > RuS_x-Cs-HBEA >> RuS_x-Na-HBEA-Na = 0. **Los catalizadores RuS_x-Na-HBEA y RuS_x-Cs-HBEA contienen cantidades similares de Na y Cs, y esto sugiere que la actividad del catalizador en las reacciones de formación de carbón está también influenciada por la naturaleza del catión alcalino.**

Haciendo un resumen, la reducción a temperatura programada permite establecer que a pesar de la alta temperatura de sulfuración (873 K) se produce un catalizador de rutenio sulfurado con estequiometría RuS_{1.5} en promedio. **Es probable que este bajo nivel de sulfuración sea consecuencia de la estabilidad los cationes Ru³⁺ dentro de la red,** como si estuvieran inmersos en un campo eléctrico que dificulta su liberación. Además, debe considerarse que durante la sulfuración no se tienen disponibles directamente los protones

necesarios para neutralizar los sitios de intercambio liberados en el proceso, sino que los protones provienen de la disociación del H₂S con el que se realiza la sulfuración. El TPR-S de los catalizadores después de reacción muestra la formación de carbón en los poros de la zeolita, que atrapa compuestos azufrados que se liberan y reducen después que el RuS_x. La cantidad de carbón formado está en relación a la acidez de la muestra: **a mayor acidez, más carbón al interior de la zeolita; la tendencia encontrada coincide con la obtenida en los estudios de acidez (FTIR y desintegración de cumeno) de los catalizadores reducidos.** El catalizador sin acidez RuS_x-Na-HBEA-Na alcanza un grado más alto de sulfuración (S/Ru = 3.6), aunque la forma del termograma de reducción indica que cuando menos una parte del azufre está formando parte de polisulfuros de sodio, generados por la presencia de carbonato de sodio en la formulación del catalizador.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de infrarrojo y de desintegración de cumeno en muestras reducidas revelan que las propiedades ácidas de la zeolita están influenciadas por la naturaleza del catión compensador de carga (H⁺, Na⁺, Cs⁺). La tendencia en la acidez de las muestras es: Ru⁰-HBEA > Ru⁰-Na-HBEA > Ru⁰-Cs-HBEA >> Ru⁰-Na-HBEA-Na = 0. En los catalizadores Ru⁰-N-HBEA y Ru⁰-Cs-HBEA existen diferencias en actividad catalítica y posición de la banda de Al-OH-Si que sólo se pueden explicar a través de un efecto remoto del catión alcalino sobre el sitio ácido remanente.

En la HDS de tiofeno el catalizador sin acidez RuS_x-Na-HBEA-Na exhibe una actividad catalítica del orden de la de un catalizador soportado en alúmina. La presencia de sitios ácidos en el catalizador promueve por un lado las reacciones de HDS pero al mismo tiempo transforma la mayoría de los productos ya que en los catalizadores RuS_x-X-HBEA (X = H⁺, Na⁺, Cs⁺) las reacciones ácidas son dominantes. Esto indica que la formación de carbón define el comportamiento catalítico y constituye el principal producto en la reacción de HDS. Los catalizadores, por tanto, presentan una alta actividad inicial que decrece rápidamente en los primeros minutos de reacción.

La modificación de la acidez por la introducción de metales alcalinos se ve reflejada tanto en la actividad como en la distribución de productos. Las diferencias en catalizadores con Na⁺ y Cs⁺ sólo pueden explicarse a través del efecto remoto del catión alcalino sobre el sitio ácido remanente. Con la HDS de tiofeno se obtiene la misma escala de acidez que con catalizadores reducidos.

La sulfuración con H₂S(15% v/v)/N₂ a 873 K conduce a la formación de pequeñas partículas de RuS_x como lo evidencia la TEM. Sin embargo, estas condiciones no fueron suficientes para obtener una sulfuración completa de la fase rutenio, ya que los resultados de TPR-S mostraron que se obtiene una relación atómica S/Ru ~1.5 en las muestras que tienen sitios ácidos de Brønsted RuS_x-X-HBEA (X = H⁺, Na⁺, Cs⁺).

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Moraweck, G. Bergeret, M. Cattenot, V. Kougionas, C. Geantet, J. L. Portefaix, J. L. Zotin y M. Breysse, *J. Catal.* **165** (1997), p. 45.
- [2] C. Sun, M. J. Peltre, M. Briend, J. Blanchard, K. Fajerweg, J.-M. Krafft, M. Breysse, M. Cattenot y M. Lacroix, *Appl. Catal., A* **245** (2003), p. 245.
- [3] M. Breysse, M. Cattenot, V. Kougionas, J. C. Lavalley, F. Maugé, J. L. Portefaix y J. L. Zotin, *J. Catal.* **168** (1997), p. 143.
- [4] M. Breysse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix y G. Perot, *Catal. Rev.* **44** (2002), p. 651.
- [5] S. Göbölös, M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, M. Lacroix, J. L. Portefaix y M. Vrinat. In *Advances in Hydrotreating Catalysts*; Ocelli, M. L.; Anthony, R. G., Eds.; Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, 1989, p 243.
- [6] S. Göbölös, M. Lacroix, T. Decamp, M. Vrinat y M. Breysse, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **100** (1991), p. 907.
- [7] R. J. Davis, *J. Catal.* **216** (2003), p. 396.
- [8] D. Barthomeuf, *Catal. Rev.* **38** (1996), p. 521.
- [9] I. R. Leith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983), p. 93.
- [10] C. Fontaine, P. Castillo Villalón, J. Ramírez, M. J. Peltre, F. Warmont, C. Louis y P. Massiani, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **154** (2004), p. 1784.
- [11] P. Castillo-Villalón, J. Ramírez, M. J. Peltre, C. Louis y P. Massiani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004), p. 3739.
- [12] J. H. Lunsford, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **12** (1982), p. 1.
- [13] J. J. Verdonck, R. A. Schooneydt y P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **7** (1980), p. 911.
- [14] J. R. Pearce, B. L. Gustafson y J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.* **20** (1981), p. 2957.
- [15] C. Song, X. Ma y H. Schobert. *American Chemical Society*, 2000, pp 305.
- [16] C. Jia, P. Massiani y D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89** (1993), p. 3659.
- [17] M. M. Treacy y J. B. Higgins. *Collection of simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*: Amsterdam, 2001.
- [18] C. Pazè, S. Bordiga, M. Lamberti, M. Salvalaggio, A. Zecchina y G. Bellusi, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), p. 4740.
- [19] M. Guisnet, P. Ayrault, C. Coutanceau, M. F. Alvarez y J. Datka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997), p. 1661.
- [20] M. Trombetta, G. Busca, L. Storaro, M. Lenarda, M. Casagrande y A. Zambon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000), p. 3529.
- [21] M. Maache, A. Janin y J. C. Lavalley, *Zeolites* **13** (1993), p. 419.
- [22] C. Bisio, P. Massiani, K. Fajerweg, L. Sordelli, L. Stievano, E. R. Silva, S. Coluccia y G. Martra, *Microporous Mesoporous Mater.* **90** (2006), p. 175.
- [23] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk y J. C. Lavalley, *J. Phys. Chem.* **104** (2000), p. 286.
- [24] J. Pérez-Pariente, J. Sanz, V. Fornés y A. Corma, *J. Catal.* **124** (1990), p. 217.

- [25] E. Bourgeat-Lami, P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau y F. Fajula, *Appl. Catal.* **72** (1991), p. 139.
- [26] I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W. O. Parker, Jr. , R. Millini, C. Perego y G. Bellusi, *J. Phys. Chem.* **98** (1994), p. 4627.
- [27] C. Pazè, A. Zecchina, S. Spera, A. Cosma, E. Merlo, G. Spanò y G. Girotti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999), p. 2627.
- [28] T. Nobukawa, M. Yoshida, S. Kameoka, I. Shin-ichi, K. Tomishige y K. Kunimori, *Catal. Today* **93-95** (2004), p. 791.
- [29] L. Capek, J. Dedecek y B. Wichterlová, *J. Catal.* **227** (2004), p. 352.
- [30] J. P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J. C. Bordado, J. Madeira Lopes, F. R. Ribeiro y M. Guisnet, *C.R. Chim.* **8** (2005), p. 399.
- [31] Y. Oumi, I. Jintsugawa, S. Kikuchi, S. Nawata, T. Fukushima, T. Teranishi y T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.* **66** (2003), p. 109.
- [32] M. Lenarda, M. Da Ros, M. Casagrande, L. Storaro y R. Ganzerla, *Inorg. Chim. Acta* **349** (2003), p. 195.
- [33] S. Kotrel, M. P. Rosynek y J. H. Lunsford, *J. Catal.* **182** (1999), p. 278.
- [34] S. P. Asprey y B. W. Wojciechowski, *J. Catal.* **159** (1996), p. 246–248.
- [35] R. Mokaya, *J. Catal.* **186** (1999), p. 470.
- [36] A. Gédéon, A. Lassoued, J. L. Bonardet y J. Fraissard, *Microporous Mesoporous Mater.* **44-45** (2001), p. 801.
- [37] P. Tian, J. Blanchard, K. Fajerberg, M. Breysse, M. Vrinat y Z. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.* (2003), p. 197.
- [38] B. S. Clausen, H. Topsøe y F. E. Massoth. *Hydrotreating catalysis.*; Spinger, 1996.
- [39] M. V. Landau, D. Berger y M. Herskowitz, *J. Catal.* **159** (1996), p. 236.
- [40] D. Solís, T. Klimova, R. Cuevas, J. Ramírez y A. López-Agudo, *Catal. Today* **98** (2004), p. 201.
- [41] N. Kunisada, K.-H. Choi, Y. Korai, I. Mochida y K. Nakano, *Appl. Catal., A* **269** (2004), p. 43.
- [42] B. Pawelec, R. Mariscal, R. M. Navarro, J. M. Campos-Martin y J. L. García-Fierro, *Appl. Catal., A* **262** (2004),
- [43] G. D. Pirngruber, K. Seshan y J. A. Lercher, *Microporous Mesoporous Mater.* **38** (2000), p. 221.
- [44] F. A. Diaz-Mendoza, L. Pernet-Bolaño y N. Cardona-Martínez, *Thermochim. Acta* **312** (1998), p. 47.
- [45] M. Guisnet, A. Patricia, N. S. Gnep, C. Travers y E. Benazzi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995), p. 1685.
- [46] J. A. De los Reyes, M. Vrinat, C. Geantet y M. Breysse, *Catal. Today* **10** (1991), p. 645.
- [47] J. A. De los Reyes, M. Vrinat, C. Geantet, M. Breysse y J. G. Grimblot, *J. Catal.* **142** (1993), p. 455.
- [48] G. Berhault, M. Lacroix, M. Breysse, F. Maugé, J. C. Lavalley y L. Qu, *J. Catal.* **170** (1997), p. 37.

-
- [49] F. Lebruyère, M. Lacroix, D. Schweich y M. Breysse, *J. Catal.* **167** (1997), p. 464.
- [50] C. Dumonteil, M. Lacroix, C. Geantet, H. Jobic y M. Breysse, *J. Catal.* **187** (1999), p. 464.
- [51] V. Kougionas, M. Cattenot, J. L. Zotin, J. L. Portefaix y M. Breysse, *Appl. Catal., A* **124** (1995), p. 153.
- [52] C. Geantet, C. Calais y M. Lacroix, *C.R. Acad. Sci. Paris* **315** (1992), p. 439.
- [53] S. Kowalak, M. Strózyk, M. Pawlowska, M. Miluska y J. Kania, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997), p. 237.
- [54] S. Kowalak, A. Jankowska y S. Laczowska, *Catal. Today* **90** (2004), p. 167.
- [55] S. Kowalak, A. Jankowska y S. Laczowska, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **154 b** (2004), p. 1633.

CAPÍTULO 7. RuS₂ SOPORTADO EN TiO₂

1. INTRODUCCIÓN	140
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	140
2.1. Preparación del catalizador.	140
2.2. Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S).	141
2.3. Difracción de Rayos-X (XRD).	141
2.4. Espectroscopia electrónica (DRS-UV-Visible).	141
2.5. Resonancia paramagnética electrónica (EPR).	141
2.6. Pruebas de actividad catalítica (HDS-tiofeno).	142
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	142
3.1 Actividad catalítica.	142
3.2 Difracción de Rayos-X.	143
3.3 Reducibilidad de la fase sulfurada.	144
3.4 Estructura de la fase activa depositada en TiO ₂ .	146
3.5 Relación S/Ru en reacción.	146
3.6 Propiedades electrónicas de los catalizadores - UV-Visible.	147
3.7 Propiedades electrónicas de los catalizadores - EPR.	150
3.8 Actividad catalítica del catalizador RuS _{2+x} /TiO ₂ .	157
4. CONCLUSIONES	159
5. BIBLIOGRAFÍA	161

1. INTRODUCCIÓN

Una de las rutas que ha sido explorada para mejorar el comportamiento de los sulfuros de metales de transición en la HDS es el uso de soportes no convencionales. Los resultados de estas investigaciones revelaron que la actividad catalítica de sulfuros de metales de transición está fuertemente influenciada por la naturaleza del soporte. Cuando se soporta MoS₂ en TiO₂ se obtiene un catalizador con actividad intrínseca (por átomo de Mo) 4.4 veces más alta a la que se obtiene cuando se soporta en Al₂O₃ [1]. De la misma manera, en catalizadores con soportes mixtos Al₂O₃-TiO₂ la actividad intrínseca del sulfuro metálico se incrementa significativamente con el contenido de titania hasta alcanzar un máximo cuando se soporta en TiO₂ pura [2,3]. Resultados similares se encuentran con catalizadores a base de W [4,5].

Los resultados obtenidos con catalizadores que incluyen titania en su formulación mostraron que las diferencias en actividad catalítica no pueden ser explicadas solamente en términos de mejor dispersión o mayor nivel de sulfuración de la fase activa, lo que puso en evidencia que la titania actúa como promotor del sulfuro de metal de transición [6,7]. La manera en que se promueve la actividad catalítica es por transferencia de densidad electrónica desde la titania hacia el metal de transición.

Para estudiar si la titania es capaz de promover la actividad del RuS₂ se preparó un catalizador RuS₂/TiO₂ y se estudió el efecto de la temperatura de sulfuración sobre su actividad hidrodesulfuradora (HDS de tiofeno). Se caracterizó en su forma recién sulfurada con difracción de Rayos-X, reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S) [TPR-S Temperature Programmed Reduction of Sulfides], espectroscopia electrónica (DRS UV-Visible) [DRS UV-Visible – Diffuse Reflectance Spectroscopy UV-Visible] y resonancia paramagnética electrónica (EPR) [EPR – Electron Paramagnetic Resonance]. Se realizó también la caracterización TPR-S y EPR de muestras después de la HDS de tiofeno.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Preparación del catalizador.

Se preparó un catalizador Ru/TiO₂ con el mismo contenido nominal que el catalizador preparado en Al₂O₃, 2.1 átomos de Ru por nm², que da lugar a un catalizador con 1.78% en peso de Ru. El precursor utilizado fue RuCl₃·xH₂O (Aldrich). Como soporte se utilizó una titania comercial, Degussa P-25, con área de 52.3 m²/g y volumen de impregnación incipiente de 0.9 cm³/g. Para su preparación la sal precursora se disuelve en 2.5 veces el volumen de H₂O que se necesita para obtener humedad incipiente (2.5 X 0.9 ml/g Al₂O₃), agitando el líquido durante 12 h en atmósfera de N₂. Se incorpora la titania y se mantiene la agitación durante 14 h más. Para secar el catalizador se introduce en un horno a 383 K durante 24 h. El sólido se almacena

dentro de un desecador con vacío y se utiliza sin ningún secado extra antes de los experimentos.

Como paso previo a las caracterizaciones y mediciones de actividad catalítica el catalizador se sulfura en una corriente de 20 ml/min de H₂S(15% v/v)/N₂ (4,687 ppm) a la temperatura de sulfuración (T_{SULF}) (573, 673, 773, 873 K) durante 2 horas (rampa de calentamiento 10 K/min). Este procedimiento de sulfuración da lugar a la formación de una fase con relación estequiométrica S/Ru superior a dos, por lo que en adelante se referirá al catalizador como RuS_{2+x}/TiO₂.

2.2. Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S).

Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema equipado con un microrreactor conectado en línea con un espectrofotómetro UV-Visible Varian Cary para medir la evolución de H₂S a una longitud de onda fija y con un detector de conductividad térmica (TCD) Gow-Mac para calcular la cantidad de H₂ consumida durante la reducción del sulfuro. Los experimentos se llevaron a cabo con muestras recién sulfuradas *in situ* o utilizando catalizadores usados en las pruebas de actividad catalítica. La reducción se realiza calentando en una corriente de 25 ml/min de H₂ (70% v/v)/Ar a velocidad constante de 10 K/min desde temperatura ambiente hasta 1273 K. La corriente de salida del reactor se analiza con UV-Visible a 200 nm y, después de pasar por una trampa, con el TCD. Se obtiene trazas de producción de H₂S y de consumo de H₂ en función de la temperatura.

2.3. Difracción de Rayos-X (XRD).

Los difractogramas de XRD de las muestras sulfuradas se registraron en un difractómetro Phillips 1050/25 usando radiación CuK α ($\lambda=1.5418$ Å); la velocidad del goniómetro fue de 1°(2 θ):min⁻¹. Las muestras en polvo se sulfuran en un microrreactor y se transportan al difractómetro en atmósfera inerte de Ar.

2.4. Espectroscopia electrónica (DRS-UV-Visible).

El polvo de catalizador sulfurado se compacta en el portamuestras y se analiza con un aditamento de reflectancia difusa en un espectrofotómetro Cary 500 de Varian.

2.5. Resonancia paramagnética electrónica (EPR).

Se analizaron muestras recién sulfuradas y después de la reacción de HDS en un espectrómetro Bruker ELEXSYS-E500 en el modo banda X. Las muestras sulfuradas se trasvasan del reactor a un tubo con argón, se cierra el tubo y se transportan al espectrómetro. Se toman espectros de las muestras a varias temperaturas, en la siguiente secuencia: T_{amb}, 150 K, 220 K y T_{amb}. También se hizo un estudio de varias muestras a diferentes potencias para estudiar la posible saturación de las señales obtenidas.

2.6. Pruebas de actividad catalítica (HDS-tiofeno).

Las pruebas de actividad catalítica en HDS se realizaron a presión atmosférica en un reactor de vidrio de flujo continuo empacado con 100 mg de catalizador. Los productos de reacción se analizaron en línea por cromatografía de gases con un aparato Hewlett Packard 5890 Serie II. El catalizador se activa *in situ* e inmediatamente después de la sulfuración el catalizador se pone en contacto con una corriente de hidrógeno saturada con tiofeno a 274 K (1,100 ppm de S). Como primer paso, el catalizador se mantiene a una temperatura de reacción de 633 K hasta que no se observa cambio en la conversión (~15 h). En seguida se realizan medidas de la conversión de tiofeno en un intervalo de temperatura de 533 a 573 K.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Actividad catalítica.

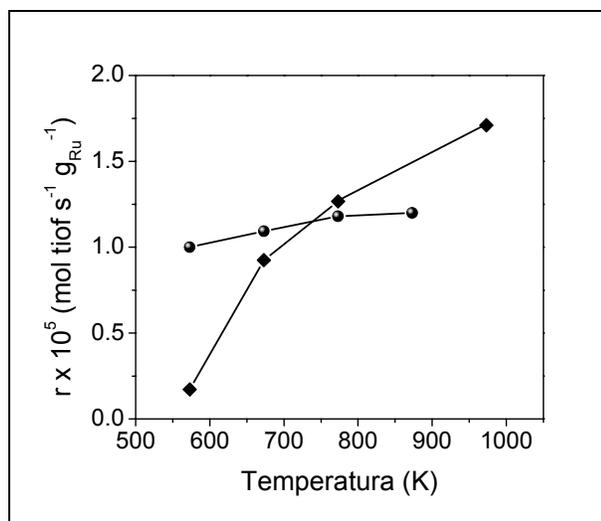


Figura 1. Actividad catalítica en HDS de tiofeno medida a 553 K de (●) RuS_{2+x}/TiO₂, (◆) RuS_{2+x}/Al₂O₃ en función de la temperatura de sulfuración. Ambos catalizadores tienen una carga de 2.1 átomos de Ru/nm² y los resultados de actividad catalítica se expresan por gramo de Ru.

En la Figura 1 y Tabla 1 se presentan los resultados de actividad catalítica en HDS de tiofeno de los catalizadores soportados en Al₂O₃ y TiO₂ sulfurados a 573, 673, 773, 873 (TiO₂) y 973 K (Al₂O₃). **Se observa que en el caso de los catalizadores preparados utilizando TiO₂ como soporte el efecto de la temperatura de sulfuración en la actividad del catalizador es bastante menos significativo que cuando se utiliza alúmina como soporte.** Si bien a medida que se incrementa la temperatura de sulfuración lo hace la actividad catalítica, este efecto es mucho menos contundente que en los catalizadores soportados en alúmina. **También, que el catalizador RuS_{2+x}/TiO₂ presenta una alta actividad catalítica cuando se le sulfura a baja T_{SULF}.**

A la temperatura de sulfuración de 573 K el catalizador RuS_{2+x}/TiO₂ es 5.9 veces más activo que el RuS_{2+x}/Al₂O₃. Esta

diferencia en actividad se acorta y revierte al incrementar la temperatura de sulfuración. **La titania actúa como promotor de la fase activa cuando el catalizador se sulfura a baja temperatura.** La explicación que brinda la literatura para el efecto promotor de la titania sobre

	RuS _{2+x} /TiO ₂	RuS _{2+x} /Al ₂ O ₃
T de sulfuración (K)	$r \times 10^5$ (mol tiofeno s ⁻¹ g _{Ru} ⁻¹)	$r \times 10^5$ (mol tiofeno s ⁻¹ g _{Ru} ⁻¹)
973	--	1.71
873	1.20	-
773	1.18	1.27
673	1.01	0.92
573	1	0.17

Tabla 1. Actividad catalítica en la HDS de tiofeno de los catalizadores soportados en TiO₂ y Al₂O₃.

el sulfuro del metal de transición reside tanto en las propiedades electrónicas de la titania como en las del sulfuro del metal de transición. Más adelante se presentarán los resultados de la caracterización electrónica y se relacionarán con los de actividad catalítica.

3.2 Difracción de Rayos-X.

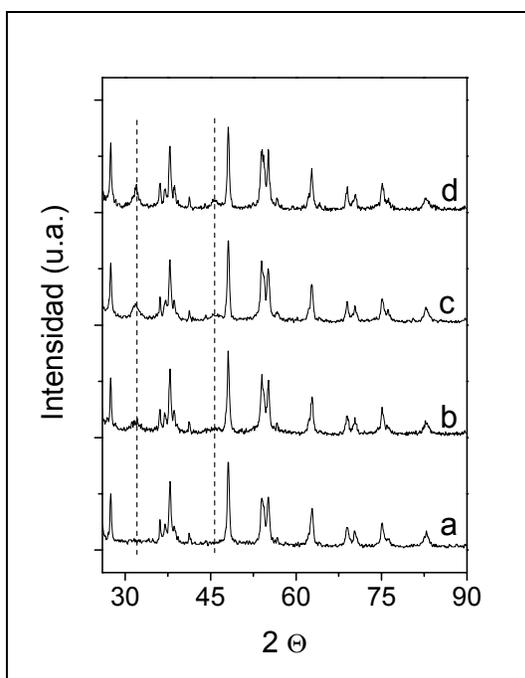


Figura 2. DRX de Ru(7%)/TiO₂ sulfurado (a) 573 K, (b) 673 K, (c) 773 K, (d) 873 K. Las líneas punteadas muestran picos de difracción de RuS₂.

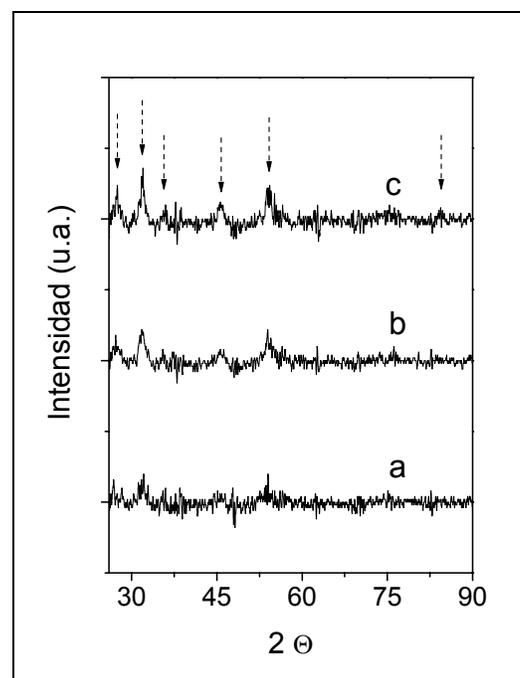


Figura 3. Resta de difractogramas de RuS_{2+x}/TiO₂ (a) 673 K – 573 K, (b) 773 K – 573 K, (c) 873 K – 573 K.

En las pruebas de difracción de Rayos-X realizadas con el catalizador con 1.78% en peso de rutenio no se encuentran picos asociados a RuS₂ en todas las temperaturas de sulfuración estudiadas. Por ello, se preparó un catalizador con mayor carga de rutenio (7% en peso). Los difractogramas obtenidos con esta muestra de alta carga de Ru sulfurada a las diversas temperaturas de sulfuración están dominados por picos de titania (Figura 2). Sin embargo, se observa la aparición primero y desarrollo después de los picos de mayor intensidad del RuS₂, marcados con líneas punteadas en la Figura 2. En la Figura 3 se presentan los difractogramas diferencia que resultan de restar el difractograma del catalizador RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a 573 K a los obtenidos a mayores temperaturas de sulfuración. En esta figura es más claro el desarrollo de los picos asociados a RuS₂ pirita en función de la temperatura de sulfuración. **Este resultado muestra que a consecuencia del incremento en la temperatura de sulfuración va aumentando la proporción de RuS₂ pirita en el catalizador.** También que el calentamiento durante la sulfuración no conlleva un cambio de fase (de anatasa a rutilo) en el soporte y por tanto las variaciones en el comportamiento catalítico no están asociadas a la presencia de una y otra fase de la titania en el catalizador.

3.3 Reducibilidad de la fase sulfurada.

Los resultados de los experimentos de TPR-S del RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a 573, 673, 773 y 873 K se presentan en la Figura 4. En la Parte A se muestran los termogramas de los catalizadores recién sulfurados; la línea punteada vertical señala la temperatura de referencia, 633 K, que es a la que se lleva a cabo la estabilización del catalizador en los experimentos de HDS de tiofeno (ver sección experimental). En ella también se muestran los termogramas de la titania sulfurada a 573 y 873 K (líneas punteadas). En la Parte B se presentan los termogramas de los catalizadores que han estado en reacción de HDS de tiofeno durante 36 horas.

La comparación de los termogramas de la titania sulfurada a 573 y 873 con los de los catalizadores recién sulfurados indica que **la reducción observada en el catalizador RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a las diferentes temperaturas se debe principalmente a la reducción de especies de rutenio sulfurado.**

En los termogramas de la Figura 4.A se presenta un pico en ~515 K cuya participación disminuye a medida que aumenta la temperatura de sulfuración. Este pico fue asignado en el Capítulo 2 a la reducción de RuS₂ amorfo. En la región de alta temperatura (T>633 K) de los termogramas (Figura 4.A) se tiene la reducción de RuS₂ pirita. Esta reducción está representada por un pico de naturaleza asimétrica cuyo máximo se desplaza paulatinamente desde 696 K a T_{sulf}=573 K hasta 834 K en el catalizador sulfurado a 873 K, probablemente a consecuencia del crecimiento de las partículas [8]. Además, en esta región se encuentra un pico de reducción en ~1,022 K. Como esta reducción coincide con el inicio de la reducción masiva de la TiO₂ (puesta en evidencia por el consumo de hidrógeno en la señal del detector de conductividad térmica), es probable que provenga de la reducción del S residual que une la fase metálica con el soporte.

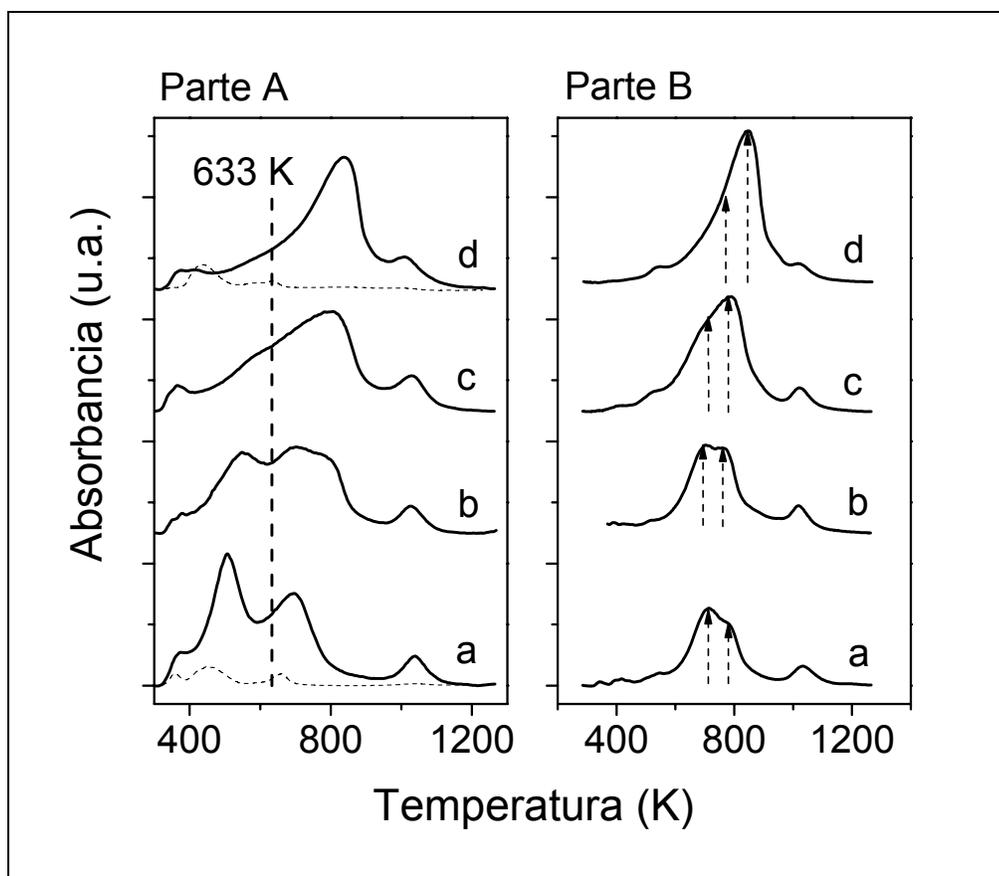


Figura 4. TPR-S de RuS_{2+x}/TiO₂ recién sulfurado (Parte A) y del catalizador que ha estado en HDS de tiofeno (Parte B). Temperatura de sulfuración: (a) 573 K, (b) 673 K, (c) 773 K, (d) 873 K. Los termogramas en línea punteada en la Parte A corresponden a la titania sulfurada a la temperatura indicada.

Ya que la temperatura de estabilización en la HDS de tiofeno es igual a 633 K, **se espera la reducción del RuS₂-amorfo junto con la de las especies de S no estequiométrico en el curso de la reacción.** Efectivamente, en los termogramas presentados en Figura 4.B –correspondientes al catalizador que ha estado en reacción– no se observa reducción por debajo de 633 K. La comparación de los termogramas de los catalizadores recién sulfurados y después de reacción revela que el RuS₂-pirita se conserva durante la reacción.

La contribución al termograma del RuS₂ tipo pirita se incrementa junto con la temperatura de sulfuración, en concordancia con los resultados de difracción de Rayos-X. En el capítulo 2 (RuS₂/Al₂O₃ – Temperatura de sulfuración) se estableció que el RuS₂-pirita es la fase activa en la HDS de tiofeno, pero, **sorprendentemente, este aumento de la fase activa en este catalizador no se traduce en una mejora notable de la actividad catalítica, y el incremento en la actividad es bastante modesto (Figura 1).**

3.4 Estructura de la fase activa depositada en TiO₂.

Según los resultados del Capítulo 2 y de acuerdo a reportes de la literatura [9,10] la reducción en dos pasos es indicativa de estructura pirita en el interior y en la superficie de las partículas de RuS₂. Los resultados presentados en ese capítulo muestran que estas dos reducciones están separadas ~100 K entre sí. A diferencia del RuS₂ depositado en alúmina, en donde a T_{sulf}=573 K la reducción de RuS₂ pirita daba lugar a un **pico de reducción simétrico** (indicativo de una fase pirita con superficie pobre en azufre), y a partir de T_{sulf}=673 K a uno **asimétrico** que indicaba que la reducción de RuS₂ pirita tenía lugar en dos pasos, **en los catalizadores soportados en titania se tiene reducción en dos pasos en todas las temperaturas de sulfuración estudiadas (Figura 4.B)**. Esto quiere decir que se tienen partículas con estructura pirita en el interior y en la superficie desde baja temperatura de sulfuración.

La proporción entre la reducción de seno y la reducción de superficie (representada por las flechas en la figura 4.B) sugiere el crecimiento de la partícula en función de la temperatura de sulfuración: a T_{SULF} = 573 K la mayor contribución al termograma de la primera reducción pudiera ser indicativa de partículas pequeñas (mayor cantidad de átomos de Ru expuestos en la superficie) mientras que a 873 K la mayor contribución de la segunda reducción al termograma pudiera estar evidenciando la presencia de partículas en donde la mayor proporción de átomos de Ru se encuentra al interior de las partículas, en partículas grandes.

La probable presencia de partículas pequeñas de RuS₂ con estructura pirita al interior y en la superficie en principio actuaría a favor de la actividad catalítica en HDS y ayudaría a explicar la alta actividad catalítica que presenta el catalizador RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a bajas temperaturas.

3.5 Relación S/Ru en reacción.

En la Tabla 2 se reporta la relación S/Ru medida a través de los experimentos de TPR-S de los catalizadores recién sulfurados y después de la HDS de tiofeno. Con fines comparativos se incluyen los resultados de RuS_{2+x}/Al₂O₃. Se observa que en catalizadores recién sulfurados la relación S/Ru es mayor cuando se utiliza titania como soporte. Este resultado sugiere que el rutenio se sulfura mejor cuando se deposita en titania pero también que la titania se sulfura parcialmente debido a la presencia del metal de transición. Este efecto ha sido reportado con anterioridad en sistemas a base de W [7]. Después de la reacción los catalizadores sulfurados entre 673 K y 973 K tienen valores similares de S/Ru en los dos soportes, pero a la temperatura de sulfuración de 573 K si se tiene una mejor relación S/Ru en reacción con RuS_{2+x}/TiO₂ que con RuS_{2+x}/Al₂O₃.

La reducción del RuS₂ amorfo en la reacción da lugar a una fase activa desulfurada. La relación S/Ru disminuye hasta 1.2 en el catalizador sulfurado a 573 K y a partir de ahí sube hasta alcanzar un valor de 2.2 cuando la sulfuración se realiza a 873 K (Tabla 2). Este drástico cambio en el valor de la relación S/Ru en la reacción en función de la temperatura de sulfura-

Temperatura de sulfuración (K)	S/Ru Catalizador recién sulfurado		S/Ru Catalizador después de HDS	
	RuS _{2+x} /TiO ₂	RuS _{2+x} /Al ₂ O ₃	RuS _{2+x} /TiO ₂	RuS _{2+x} /Al ₂ O ₃
973 K	-	2.3	-	2.1
873 K	2.3	-	2.2	-
773 K	2.3	2.2	2.0	2.1
673 K	2.4	2.2	1.7	1.6
573 K	2.3	2.1	1.2	1

Tabla 2. Relación atómica S/Ru medida con TPR-S de los catalizadores RuS_{2+x}/TiO₂ y RuS_{2+x}/Al₂O₃ recién sulfurados a las diferentes temperaturas y después de la reacción de HDS de tiofeno.

ción no se ve reflejado en un incremento de actividad catalítica en la HDS de tiofeno, como sucede en los catalizadores soportados en Al₂O₃. A baja temperatura de sulfuración el sulfuro de rutenio depositado en titania retiene una mayor cantidad de azufre en reacción (S/Ru = 1.2) que la que se obtiene cuando se soporta en alúmina (S/Ru = 1). Esta mayor sulfuración del rutenio ayuda a explicar el incremento en actividad catalítica reportado en la Figura 1.

Los resultados de caracterización presentados muestran que la fase RuS₂ soportada en titania tiene rasgos similares a la fase que se soporta en alúmina: el incremento en la temperatura de sulfuración favorece la formación de RuS₂-pirita, en detrimento de RuS₂-amorfo, que se traduce en una mayor relación S/Ru en reacción. Cabría esperar que la actividad mejorara notablemente con la temperatura de sulfuración, pero no es el caso. **Es probable entonces que las diferentes tendencias de la actividad catalítica hidrodesulfuradora reportadas en la Figura 1 encuentren su explicación en la naturaleza del soporte.**

3.6 Propiedades electrónicas de los catalizadores – UV-Visible

En la Figura 5 se muestran los espectros de DRS-UV-Visible de TiO₂ sin sulfurar y sulfurada a 573 y 873 K. La titania presenta el espectro típico de DRS, con el inicio del borde de absorción en 400 nm [11,12]. Este tipo de absorción se encuentra en TiO₂ anatasa y está asignada a una transición electrónica de transferencia de carga O2p-Ti3d. Corresponde a la transferencia de electrones en un sólido semiconductor ya que la estimación del intervalo de energía prohibida arroja un valor igual a 3.6 eV. La transferencia de carga se puede ver como un proceso redox interno, en donde el Ti⁴⁺ se reduce al recibir un electrón proveniente del banda de valencia para formar Ti³⁺.

En la Figura 5 se observa que el máximo de la banda de transferencia de carga y el borde de absorción de la titania sin sulfurar y sulfurada a las diferentes temperaturas tienen

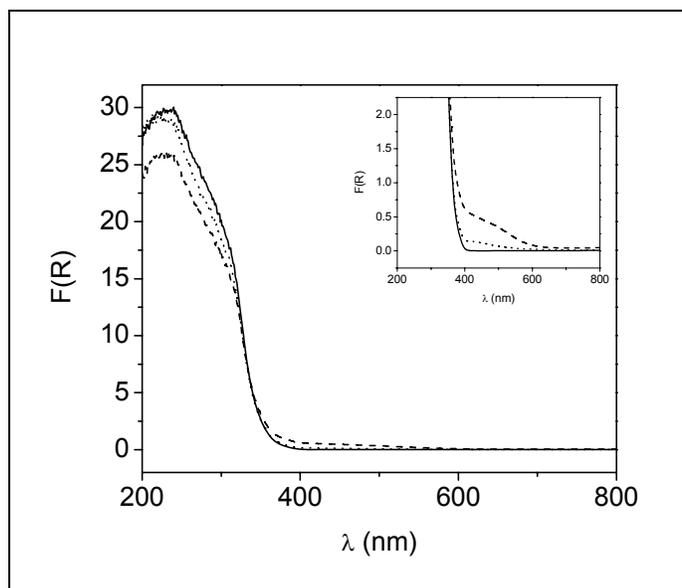


Figura 5. Espectros de DRS UV-Visible de (----) TiO₂ sulfurada a 873 K, (.....) TiO₂ sulfurada a 573 K, (—) TiO₂ sin sulfurar

onda ha sido asignada en la literatura a la presencia de Ti³⁺ en el óxido de titanio. La absorción se debe a la excitación de un electrón atrapado dentro de una molécula superficial, como por ejemplo una especie hidratada Ti³⁺, y a la de la especie que cedió al electrón [6,13]. Según esta asignación, **el proceso de sulfuración en H₂S(15% v/v)/N₂ a 573 y 873 K ocasiona la reducción del titanio y da lugar a la aparición de Ti³⁺ en el soporte, aunque en cantidades marginales.**

En la Figura 6 se muestran los espectros de DRS UV-Visible del catalizador RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a 573 K (Parte A) y a 873 K (Parte B), junto con los de la titania sulfurada a esas temperaturas. **La absorción que se observa en el catalizador RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a las dos temperaturas en el intervalo 390 - 800 nm se atribuye al RuS₂.** En el capítulo 2 se reportó que la sulfuración a 573 K da lugar a un catalizador conformado por una mezcla de RuS₂-pirita y RuS₂-amorfo cuyo espectro muestra una absorción continua en ese rango de energías previo al inicio del borde de absorción mientras que la sulfuración a mayores temperaturas produce un catalizador de RuS₂-pirita cuyo espectro UV-Visible muestra un borde de absorción típico de un material cristalino con algunos defectos cuyo inicio se da alrededor de 2.6 eV (477 nm).

La absorción continua observada de 390 a 800 nm en el espectro del catalizador RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a 573 K (Figura 6.A) se asigna a la absorción de la mezcla de RuS₂-pirita y RuS₂-amorfo presente en el catalizador según los resultados de TPR-S presentados la sección 3.3. El inicio del borde de absorción alrededor de 600 nm en el espectro del catalizador sulfurado a 873 K (Figura 6.B) correspondería la absorción de RuS₂-pirita. La mayor

valores equivalentes. Esto quiere decir que las propiedades electrónicas de la titania no se modifican sustancialmente por el proceso de sulfuración en atmósfera de H₂S(15% v/v)/N₂. Sin embargo, la pequeña absorción que se observa en todo el rango reportado en el catalizador sulfurado a 873 K, aunada a la disminución en intensidad de la banda de transferencia de carga, sugiere que **la titania se ha sulfurado en alguna medida durante el proceso de sulfuración.**

Además, en el intervalo 360-620 nm (ver inserto en la Figura 5) se obtiene una pequeña señal cuya contribución es más importante en la muestra sulfurada a 873 K. Una absorción en ese rango de longitud de

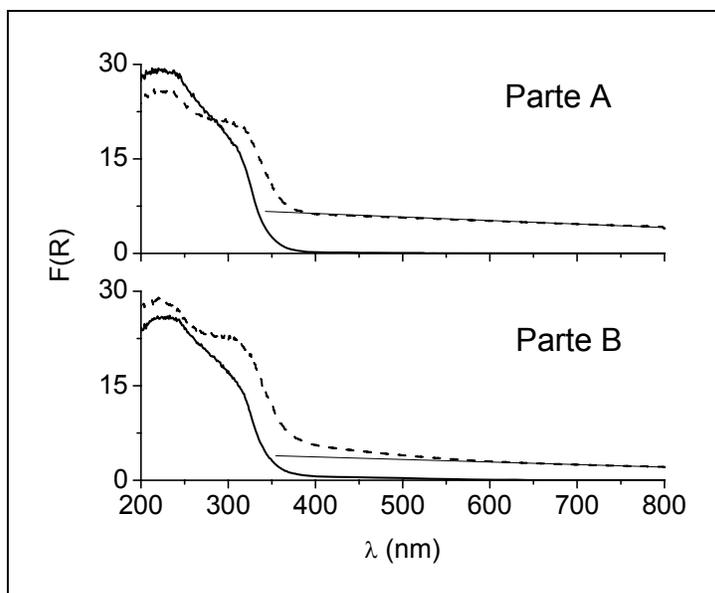


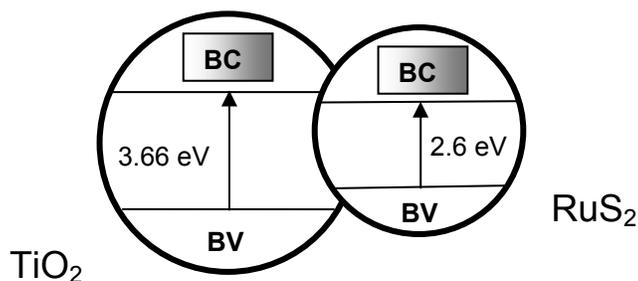
Figura 6. Espectros de DRS UV-Visible de TiO₂ (línea continua) y de RuS_{2+x}/TiO₂ (línea punteada) sulfurados a 573 K (Parte A) y a 873 K (Parte B).

absorción del catalizador sulfurado a 573 K ($F(R)=4.25$ a $\lambda = 800$ nm) respecto a la del sulfurado a 873 K ($F(R)=2.08$ a la misma λ) de hecho concuerda con la idea de que en el catalizador sulfurado a la baja temperatura se tiene un sulfuro de rutenio más defectuoso.

El desplazamiento del borde de absorción de la titania en los catalizadores sulfurados a las dos temperaturas evidencia que la presencia del sulfuro de rutenio en la superficie de la titania modifica las propiedades electrónicas del soporte. Así como la titania, el sulfuro de rutenio es un semiconductor. El valor de E_g me-

dido para el catalizador soportado en alúmina fue de 2.1-2.6 eV (ver Capítulo 2), similar a los valores reportados en la literatura para partículas soportadas [14,15]. Tanto la banda de valencia como la banda de conducción en el sulfuro de rutenio tienen carácter d y la transición electrónica se da entre el nivel T_{2g} completamente ocupado por los seis electrones en d que tiene el Ru^{2+} (banda de valencia) y el nivel E_g (banda de conducción).

El desplazamiento del inicio del borde de absorción de la titania hacia menores energías, de 3.66 eV en el soporte a 3.4 eV en el catalizador sulfurado, sugiere que el inicio de la banda E_g del rutenio en RuS₂ se encuentra en el intervalo de energías prohibidas de la titania, justo por debajo del límite inferior de la banda de conducción de la titania, como se ilustra en el esquema, y por tanto en el catalizador sulfurado la banda de conducción de la titania y la banda de conducción del RuS₂ forman un continuo de energías, una sola banda. Además, las bandas de valencia de ambos compuestos están energéticamente cercanas, por lo que son posibles transiciones electrónicas entre ellas. Este efecto de combinación de semiconductores como TiO₂-RuS₂ ó TiO₂-CdS se ha observado en algunos sistemas catalíticos [15,16].



En resumen, la espectroscopia UV-Visible revela que durante la sulfuración de titania se producen cantidades marginales de Ti³⁺, sobre todo a 873 K, y que la energía de las bandas de conducción de los semiconductores TiO₂ y RuS₂ en el catalizador sulfurado traslapan, originando que las dos especies estén conectadas eléctricamente. También, que las diferencias en los espectros de RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a 573 y 873 K se atribuyen a que a 573 K se produce un sulfuro de rutenio con más defectos (absorción por debajo del borde mayor) que el que se genera al sulfurar a 873 K (absorción por debajo del borde menor).

3.7 Propiedades electrónicas de los catalizadores - EPR.

Para saber que papel juegan cada una de las especies presentes en el catalizador, a saber, TiO₂, RuS₂-amorfo, RuS₂-pirita, TiO_{2-x} (Ti³⁺), durante la reacción de HDS se realizó un estudio detallado de EPR en catalizadores recién sulfurados y después de reacción.

La promoción que se observa en los catalizadores preparados a base de Mo y W soportados en titania pura o mezclada con otros óxidos se ha atribuido a la posibilidad que tiene la titania de donar densidad electrónica hacia la fase sulfurada a través del mecanismo que se describe a continuación. Según estudios reportados es **relativamente fácil formar Ti³⁺ por la reducción del Ti⁴⁺ en atmósfera de hidrógeno y temperatura**, como la que prevalece bajo condiciones de reacción en la HDS de tiofeno [17,18]. Dichos cationes están localizados de manera preferencial en la superficie de la titania y son fácilmente reoxidables, es decir, el electrón *3d* en exceso de Ti³⁺ tiene la tendencia a ser transferido. En los catalizadores sulfurados los niveles *3d* del titanio están muy cercanos a los niveles *4d* del Mo o *5d* del W y por tanto es posible la donación del electrón desde la titania hacia el sulfuro del metal de transición [6,7]. **Los autores muestran que el efecto que tiene el incremento de densidad electrónica en el metal de transición es el aumento de vacantes disponibles para la reacción a consecuencia del debilitamiento del enlace Metal-S en el sulfuro.**

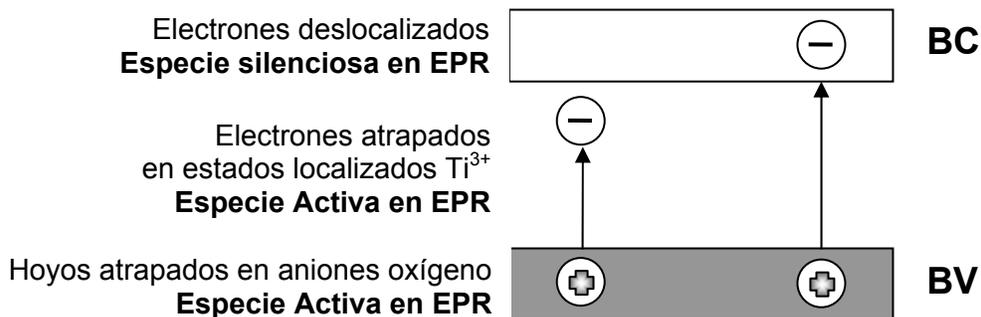
Las propiedades electrónicas de la titania han sido profusamente estudiadas dado su potencial de aplicación en fotocatalisis. La titania no tiene especies que sean activas en EPR ya que no tiene electrones desapareados, en concordancia con su configuración de semiconductor con la capa de valencia llena y la banda de conducción vacía. **La irradiación con luz ultravioleta en vacío da lugar a la aparición de especies que son activas en EPR**, producto de la promoción electrónica desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, lo que formalmente deja un hueco positivo en la banda de valencia, la *O2p*, y genera Ti³⁺. Incluso la irradiación visible da lugar a la formación de estas especies activas en EPR siempre y cuando la titania esté en contacto con otro semiconductor de intervalo de energía prohibida más corto. **La reducción de la titania por medio de vacío y calor también produce estas especies activas en EPR**, con señales 25 veces más intensas que las generadas por radiación electromagnética [19,20,16].

Estudios complementarios de inarrojo en muestras de titania reducida con vacío y calor ó irradiada con luz UV mostraron que los electrones producidos por transiciones electrónicas desde la banda de valencia pueden detectarse como electrones atrapados en especies Ti³⁺ o

Especie	g ₁ g	g ₂ g _⊥	g ₃	Referencia (referencias incluidas)
Ti ³⁺ en la superficie	1.957	1.990	1.990	[20]
Ti ³⁺ en el interior	1.961	1.992	1.992	
Ti ³⁺ en la superficie	1.954	1.972	-	[22]
Ti ³⁺ en el interior	-	1.990	-	
Ti ³⁺ en la superficie	1.954	1.978	-	[23]
Ti ³⁺ en el interior	-	1.988	-	
Ti ³⁺ en la superficie	1.958	1.988	-	[24]
Ti ³⁺ en el interior	1.962	1.991	-	
Ti ³⁺ (I)	1.949	1.964	-	[25,19]
Ti ³⁺ (II)	1.960	1.990	-	
Ti ³⁺	-	1.991	-	[16]
	1.931	1.987	1.996	[26]
		1.998		[27]
Ti ⁴⁺ O ¹⁻ -Ti ⁴⁺ OH ¹⁻	2.004	2.014	2.018	[20]
	2.002	2.011	2.018	[24]
Ti ⁴⁺ O ²⁻ -Ti ⁴⁺ O ¹⁻	2.004	2.018	2.030	[20]
	2.003	2.014	2.026	[24]
	2.007	2.014	2.025	[22]
Hoyos en oxígeno atrapados en la superficie de TiO ₂	-	2.002	-	[23]
Hoyos atrapados en aniones O ¹⁻	2.0046	2.012	-	[25,19]
Ti ⁴⁺ O ²⁻	2.003- 2.007	2.029	-	[16]
Agua adsorbida	-	-	2.047	[20]
Oxígeno adsorbido (O ²⁻)	-	-	2.06	[20]
Espín libre	-	-	2.0023	
Ru ¹⁺	1.995	2.177	-	[28,29]
Ru ³⁺	1.72- 1.79	2.06- 2.28	-	[30]
Ru ³⁺	1.72- 2.24	2.08- 2.68	1.71- 1.95	[31]

Tabla 3. Especies activas en EPR.

como electrones atrapados en la banda de conducción (electrones silenciosos a EPR), de acuerdo al siguiente diagrama (tomado de [19]):



Los estudios revelaron que el 10% de los electrones generados se observan como Ti³⁺ y el resto pasa a la banda de conducción silenciosa a EPR [21,19].

En la Tabla 3 se reportan los valores de g obtenidos para las diferentes especies activas en EPR. Es posible distinguir entre electrones atrapados en Ti³⁺ en la superficie de la titania o atrapados en Ti³⁺ en el interior material, ya que la señal se desplaza ligeramente a mayores campos en el segundo caso. También hay desplazamientos a campos mayores en los huecos atrapados en oxígeno superficial a medida que la superficie se deshidroxila por calentamiento. **Los sitios superficiales que estabilizan carga (hoyos y electrones) están generalmente asociados a defectos**, por ejemplo, sitios coordinativamente insaturados de Ti formados por reducción y reconstrucción superficial de titania.

Catalizadores sulfurados a 873 K.

Titania. La caracterización UV-Visible de la titania sulfurada a 873 K mostró que durante este proceso la titania se sulfura en alguna medida y además que aparecen cantidades marginales de Ti³⁺ en el soporte. El espectro de EPR de esta muestra tomado a 150 K tiene una sola señal anisotrópica en $g=1.952$ (Figura 7.a) con un ancho de pico a pico de 110 G, que de acuerdo a la Tabla 3 se puede asignar a **electrones atrapados en Ti³⁺ superficial**, en concordancia con el resultado de UV-Visible. No hay rastros de señal de hoyos atrapados en oxígeno, como sucede en las muestras reducidas con vacío y calor reportadas en la literatura, en donde la ausencia de huecos se relaciona con la deficiencia de los sitios atrapadores de hoyos en la red asociada a la alta concentración de electrones en estados excitados, localizados o deslocalizados [19]. **La señal completa se desarrolla en un intervalo de 600 Gauss** (Figura 7.a). La presencia de Ti³⁺ en titania sulfurada a 873 K se explica a través de un proceso de reducción inducido por la temperatura por eliminación de O₂ molecular de la red que posteriormente es arrastrado por la corriente gaseosa. También, porque la mezcla H₂S(15% v/v)/N₂ es reductora, y potencialmente capaz de reducir parcialmente a la titania. Cabe recordar que la señal detectada corresponde a electrones atrapados en defectos (Ti³⁺ superficial) pero que la mayor parte de la transferencia electrónica se da hacia la banda de conducción, silen-

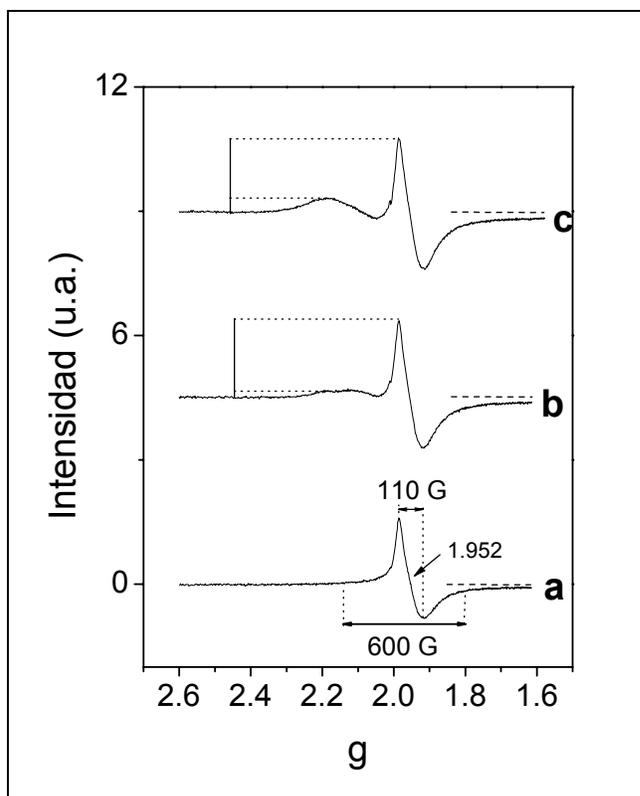


Figura 7. Espectros de EPR tomados a 150 K de a) TiO₂ sulfurada a 873 K, b) RuS_{2+x}/TiO₂ recién sulfurado a 873 K y c) RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a 873 K después de HDS de tiofeno.

ciosa a EPR. La posición de esta señal en 1.952 es cercana a la reportada para Ti³⁺ en ambiente octaédrico, acorde a la geometría del titanio en titanía [32].

Catalizador recién sulfurado. El catalizador sulfurado a 873 K está conformado por TiO₂ y RuS₂-pirita (según los resultados de TPR-S), junto con cantidades marginales de Ti³⁺, en donde las bandas de conducción de la TiO₂ y del RuS₂ forman un continuo de energía. En la Figura 7.b se presenta el espectro de EPR tomado a 150 K del catalizador RuS_{2+x}/TiO₂ recién sulfurado a 873 K. Está conformado por: a) una señal anisotrópica en $g = 1.952$ con un ancho de pico a pico de 110 G, correspondiente a electrones atrapados en Ti³⁺; b) trazas de señal en $g = 2.008$, que de acuerdo a la Tabla 3 se debe a huecos atrapados en oxígeno superficial; c) una señal ancha que abarca $2.274 > g > 2.047$.

Esta última señal no corresponde a ninguna especie asociada a titanio, porque en una capa d con menos de cinco electrones, como d¹ en Ti³⁺, los efectos espín-órbita ocasionan que g sea más chico que 2.0023 [33]. Tampoco se trata de huecos, porque el valor más alto en el que se localizan los huecos en el espectro es $g \sim 2.03$ (ver Tabla 3). Es posible, entonces, que se trate de **especies paramagnéticas de rutenio**, es decir, **de la señal de electrones asociados a rutenio**. En la Tabla 3 se encuentran reportados los valores de g_{\perp} para las especies activas de Ru en EPR, que van desde 2.68 hasta 2.06, y coinciden con los valores de esta señal en el espectro 7.b, $2.274 > g > 2.047$. El rutenio es un metal de la segunda serie de transición, en donde las interacciones espín-órbita son mucho más intensas y complejas que en los metales de la primera serie de transición. Una consecuencia de esto es que los espectros son mucho más anchos, como por ejemplo, ~900 G de pico a pico [30]. Por tanto, los valores de g del espectro asociado a titanía y sus huecos se encuentran en el centro de los valores que se esperarían para g en un espectro asociado a rutenio. Basados en este hecho se propone que la desviación de la línea base que se observa en el espectro entre 2.274 y 2.047 es sólo el inicio de la señal asociada a rutenio y que está se manifieste también en el diferente nivel que alcanza la línea base en $g \sim 1.6$, enfatizada con la línea punteada en la Figura 7.

Este resultado sugiere que durante la sulfuración hay transferencia electrónica desde la titania hacia el rutenio a través de la banda de conducción. La intensidad de la señal asociada a titanio es 11.5 veces más grande que la asociada a rutenio.

Catalizador después de HDS. El espectro 7.c (tomado a 150 K) es el del catalizador RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a 873 K después de la HDS de tiofeno y las características son prácticamente las mismas que en el catalizador recién sulfurado (Figura 7.b). Sin embargo, la señal asociada a rutenio está mejor definida y es más intensa con respecto a la de titania, que es sólo 5.4 veces más grande, como si en la reacción un número mayor de electrones fuera transferido y quedara atrapado en rutenio. **Este resultado concuerda con el de TPR-S que señala que durante la reacción el RuS₂-pirita no cambia y por tanto el sistema RuS₂-pirita/titania es prácticamente el mismo antes y después de la reacción, como lo demuestran sus espectros de EPR.**

Catalizadores sulfurados a 573 K.

Titania. Los resultados de UV-Visible mostraron que las propiedades electrónicas de la titania no se modifican a causa de la sulfuración a 573 K y en concordancia con esto el espectro de EPR tomado a 150 K muestra sólo trazas de señales asociadas a electrones atrapados en Ti³⁺ y a los huecos atrapados en oxígeno superficial (Figura 8.a), indicando que **durante la sulfuración a esta temperatura la titania no se reduce.**

Catalizador recién sulfurado. Por su parte, el espectro obtenido a 150 K del catalizador RuS_{2+x}/TiO₂ recién sulfurado a 573 K (Figura 8.b) es radicalmente diferente al de la titania sulfurada a la misma temperatura y al del catalizador recién sulfurado a 873 K. Está dominado por una señal fuertemente anisotrópica en **g = 2.047** con ancho de línea de pico a pico de 96 Gauss. **El intervalo de desarrollo de la señal completa es de 966 Gauss.** Esta

señal no corresponde a especies asociadas a Ti, dado su valor de g (mayor a 2.0023). Se pudiera asociar a huecos porque su posición no es tan lejana a la reportada en la Tabla 3 para este tipo de señal, pero el ancho de pico a pico de 96 Gauss es muy grande si se compara con

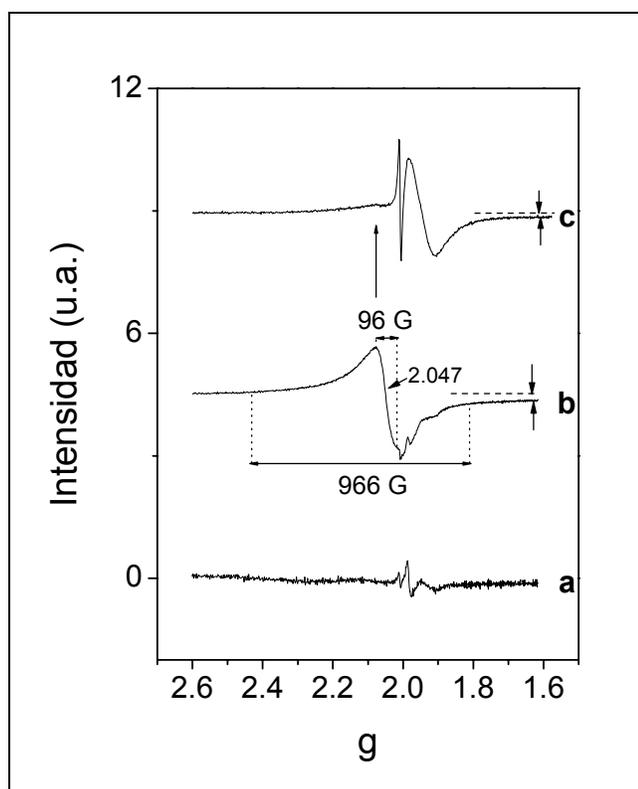


Figura 8. Espectros de EPR tomados a 150 K de a) TiO₂ sulfurada a 573 K, b) RuS_{2+x}/TiO₂ recién sulfurado a 573 K y c) RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a 573 K después de HDS de tiofeno.

el típico de un radical, inferior a 12 Gauss (ver por ejemplo espectros en [19,34]). Además, en el mismo espectro en $g = 2.007$, 1.983 y 1.926 se detectan las señales que están asociadas a titanio y sus huecos. Por ello, **la ancha señal que domina el espectro de EPR debe estar asociada a especies de rutenio paramagnético en el sulfuro de rutenio.**

Para descartar que el rutenio paramagnético pudiera estar presente en el catalizador como cloruro de rutenio a causa de una mala sulfuración se registró el espectro de EPR del catalizador sin sulfurar. El espectro (que no se muestra) no tiene la señal intensa que se obtiene con RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a 573 K y está conformado solamente por trazas de señal en $g = 2.2$ y 2.6 (probablemente asociadas a Ru³⁺), lo que indica que efectivamente en el cloruro de rutenio comercial el rutenio no tiene estado de oxidación 3+, sino que se tiene en el mejor de los casos una mezcla Ru³⁺/Ru⁴⁺, pero que en realidad el estado de oxidación es +4, como ha sido señalado en la literatura [35]. Esta especie Ru⁴⁺ es silenciosa a EPR por tener un número par de electrones en d , según la regla de Kramers [33], y por eso no se tiene ninguna señal de EPR en el catalizador sin sulfurar.

Este resultado es sorprendente, porque en principio, y de acuerdo a los resultados reportados hasta ahora, las especies presentes en el catalizador son TiO₂, RuS₂-pirita y RuS₂-amorfo, y todos estos compuestos son diamagnéticos (recordar que la titanía no se reduce a esta temperatura de sulfuración (Fig 8.a). Sin embargo, un compuesto amorfo tiene propiedades particulares que deben considerarse. **No debe olvidarse que la estructura electrónica y la estructura geométrica están íntimamente relacionadas.**

Mientras en un sólido cristalino los iones ocupan posiciones equivalentes y en consecuencia se obtienen valores definidos de energía en las transiciones electrónicas (lo que permite extraer conclusiones de estructura) en un sólido amorfo no hay un ambiente único por lo que estas características se pierden.

Los sólidos amorfos pueden tener intervalos de energía prohibida (band gap) reales. Sin embargo, **hay sólidos amorfos que no tienen un intervalo de energía prohibida**, es decir, no tienen un rango finito de energía dentro del cual no hay estados electrónicos. **Aún así tienen un intervalo de movilidad (movility gap), que es un rango finito de energía en el cual existen solamente estados electrónicos localizados.** Los estados electrónicos que existen por debajo del **borde conocido como de movilidad** están localizados, y su concentración disminuye exponencialmente a medida que se aleja de la región de máxima concentración de estados [36].

En un sólido semiconductor la conducción electrónica ocurre por la movilidad de los electrones en la banda de conducción y de los agujeros en la banda de valencia. Los defectos del sólido tienen repercusiones en la conducción electrónica; una de ellas es que **los defectos de la red pueden atrapar a los portadores de carga. En los materiales cristalinos se producen estados electrónicos localizados en el intervalo de energía prohibida a consecuencia de defectos en la red.** En Figura 7 del Capítulo 2 se ilustró como el aumento en los defectos afecta a los estados electrónicos en la región de energía cercana al borde de una banda. En un sistema amorfo con un borde de movilidad E_M se tienen estados electrónicos

localizados a menor energía que el borde y por arriba de E_M los estados electrónicos están extendidos, formando propiamente una banda [36].

El espectro de RuS_{2+x}/TiO₂ recién sulfurado a 573 K se explica invocando a los estados electrónicos localizados situados por debajo del borde de movilidad del RuS₂-amorfo, ya que son de menor energía y es posible tener transiciones desde la banda de valencia T_{2g} llena hacia esos estados, generando la aparición de especies paramagnéticas. De hecho, el espectro UV-Visible muestra que el RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a 573 K absorbe energía de manera continua en todo el visible (Figura 6.A), que bien pudiera estar asociada a estas transiciones hacia los estados localizados. **El resultado es un espectro de EPR muy ancho (a consecuencia de las interacciones espín-espín) producto de electrones desapareados atrapados en estados localizados asociados a rutenio en RuS₂-amorfo.** El espectro se observa incluso a temperatura ambiente, a diferencia de todos los espectros del catalizador sulfurado a 873 K, que sólo se obtienen disminuyendo la temperatura. La disminución de la temperatura en este caso sólo incrementa la intensidad de la señal y define mejor las diferentes contribuciones al espectro. Esto sugiere que en el RuS₂-amorfo la disipación de energía hacia la red como energía vibracional, rotacional y translacional para regresar al estado basal es menos eficiente que en RuS₂-pirita [34].

Finalmente cabría preguntarse por qué si hay densidad electrónica en Ru ésta no se transfiere al titanio, ya que según los resultados de UV-Visible las bandas de conducción de los dos semiconductores está conectada, y la respuesta es que los electrones no están en la banda de conducción, sino que están localizados en Ru.

Este resultado no concuerda con los reportes de la literatura que señalan que el RuS₂-amorfo es diamagnético [37]. Sin embargo, esos estudios se hicieron con RuS₂ no soportado y no se realizaron medidas de EPR, que es una técnica muy sensible y por tanto detecta bajísimas concentraciones de especies paramagnéticas.

Catalizador después de HDS. La permanencia del catalizador sulfurado a 573 K en la HDS de tiofeno da lugar a profundos cambios que son detectados por EPR. El espectro de este catalizador presentado en la Figura 8.c está dominado por dos señales: una en $g = 2.008$ con una distancia de pico a pico de 11 Gauss, y otra en $g = 1.947$ con ancho de pico a pico de 131 G. **Las dos señales están asociadas a titanio.** Por su posición y ancho, es posible que la primera provenga de huecos en la banda de valencia de la titanio. La segunda señal proviene de electrones atrapados en Ti^{3+} (ver Tabla 3). Este resultado indica que durante la reacción la titanio sufre una reducción parcial.

La señal asociada a rutenio amorfo prácticamente desaparece, como apunta la flecha en la Figura 8. En el espectro no se tiene una señal que indique que haya electrones desapareados asociados a rutenio, como corresponde a la configuración electrónica d^6 de bajo espín del RuS₂, **confirmando que durante la reacción el RuS₂-amorfo se reduce mientras que el RuS₂-pirita permanece en la superficie catalítica.**

La señal en $g = 2.008$ asociada a un radical es particularmente intensa, si se le compara con el catalizador sulfurado a 873 K (Figura 7.c). Para explicar esta característica se debe tomar en cuenta que después de la reacción con el catalizador sulfurado a baja temperatura (573 K), y

a consecuencia de la reducción del sulfuro de rutenio amorfo, en la superficie catalítica se tiene un sulfuro de rutenio altamente desulfurado, con una relación S/Ru = 1.2 (Tabla 2), probablemente **conformado por sulfuro de rutenio pirita (según los resultados de TPR-S) con pequeños dominios de rutenio metálico**, como es el caso de catalizadores sulfurados en presencia de hidrógeno [38]. **Los metales depositados en titania actúan también como trampas de electrones (scavengers)**, y son muy eficientes, de manera que la presencia de pequeñas islas de metal (Pt, por ejemplo) aumentan considerablemente la proporción de agujeros en la titania [13,39]. **La forma del espectro de EPR indica que en la superficie del catalizador hay rutenio metálico que está actuando como atrapador de electrones.**

3.8 Actividad catalítica del catalizador RuS_{2+x}/TiO₂.

Los resultados presentados en este capítulo muestran que la sulfuración de RuS_{2+x}/TiO₂ a 873 K da lugar a la formación de RuS₂-pirita y que durante la HDS de tiofeno la fase sulfurada no cambia, por lo que en reacción se tiene una alta relación S/Ru en el catalizador. Como éstas características están asociadas a un mejor desempeño en la HDS de tiofeno y el soporte es titania -capaz de promover la actividad de sulfuros de otros metales de transición-, se esperaría una muy alta actividad catalítica en el catalizador. Sin embargo, la titania no sólo no promueve al RuS₂ sino que, por el contrario, actúa en detrimento de su funcionamiento catalítico, ya que el catalizador soportado en alúmina es más activo, como se muestra en la Figura 1.

El estudio comparativo de todos los sulfuros de metales de transición (SMT) en la HDS reveló que los sulfuros de metales de transición de la segunda y tercera serie son mucho más activos que los de la primera, siendo los más activos los sulfuros de Os y Ru. Esto quiere decir que la tendencia tiene un máximo: a medida que transcurre la serie de transición la actividad catalítica primero aumenta y luego disminuye [40]. **Se ha intentado relacionar la actividad en HDS con varios factores; uno de ellos el número de electrones *d* del SMT.** Al relacionar directamente el número de electrones *d* de los metales en la primera serie de transición con el que tienen los metales de la segunda en los diferentes sulfuros se tiene que en ambos casos a medida que se avanza en la serie se tienen más electrones *d* en el sulfuro, tendencia que no reproduce la de la actividad catalítica. **Si lo que se toma en cuenta es el número de electrones en el HOMO del SMT, se obtienen unas curvas que de manera general concuerdan con las de la actividad catalítica** [41].

Al extender estas observaciones a sistemas bimetálicos, es decir, CoMoS, NiMoS, etc., se encontró que la inyección de electrones desde el metal promotor (Ni, Co) a los niveles *d* del SMT base (Mo) multiplicaba su actividad catalítica y que, por el contrario, el retiro de electrones *d* del SMT base (Mo) hacia el “promotor” (Cu) disminuía la actividad catalítica, por lo que **la promoción se definió como la capacidad de inyectar electrones a los niveles *d* del SMT** [42]. En ese sentido, un soporte como titania, capaz de ceder electrones a los niveles *d* del SMT, entra en la definición de promotor.

Los resultados de EPR señalan que en RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a 873 K después de la HDS hay transferencia electrónica hacia el rutenio, que no resulta en un aumento de actividad.

Una posible explicación a este comportamiento es que la inyección de electrones puebla la banda de conducción, la E_g, y por tanto ésta pasa a ser el HOMO y comparando con la situación previa a la recepción de electrones, en donde el rutenio en el sulfuro tiene seis electrones en el HOMO (banda de valencia, T_{2g}), se tiene una situación de disminución de electrones en el HOMO. Esto, según las correlaciones mostradas por Harris y Chianelli [referencias citadas], disminuye la actividad catalítica.

Según este resultado depositar RuS₂-pirita en titania va a tener como consecuencia una disminución en la actividad de HDS del RuS₂ y por ello es más conveniente utilizar otro tipo de soporte para su dispersión. Y este efecto es determinante, de manera que la alta relación S/Ru en reacción que tiene el catalizador sulfurado a 873 K (S/Ru~2) no se refleja en un incremento de actividad.

Por el contrario, en RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a 573 K la actividad catalítica del sulfuro de rutenio es ~6 veces más alta que en RuS_{2+x}/Al₂O₃. El sistema catalítico es diferente al del catalizador sulfurado a 873 K, ya que en reacción se tiene además de RuS₂-pirita (en menor cantidad respecto al catalizador sulfurado a 873 K, ya que parte del RuS₂ presente como RuS₂-amorfo se reduce en la reacción) y de TiO_{2-x} (Ti³⁺), pequeños dominios de Ru metálico.

Se pueden considerar varios factores para explicar esta alta actividad en HDS del catalizador sulfurado a 573 K. En TiO₂ el RuS₂ está mejor sulfurado (S/Ru=1.2 contra 1 en RuS_{2+x}/Al₂O₃) y tiene estructura pirita en seno y superficie (reducción en dos pasos, Figura 4B.2) mientras que el soportado en alúmina tiene la superficie desulfurada (Capítulo 2, Figura 3), pero al estar depositado el RuS₂-pirita en titania su actividad catalítica disminuye, así que no parece probable que estas diferencias en nivel de sulfuración y de estructura sean la causa de la mayor actividad catalítica. Es posible, sin embargo, que el binomio Ru⁰ – titania esté jugando un papel importante en el ciclo catalítico.

Hasta aquí este trabajo se ha enfocado en el estudio del catalizador para explicar su interacción con el tiofeno y la actividad catalítica en la HDS. Sin embargo, el co-reactivo en la hidrosulfuración, el hidrógeno, juega un papel importante y afecta el mecanismo de la reacción. La cantidad de hidrógeno adsorbido en la superficie del catalizador, su movilidad y su energía de adsorción afectan la actividad y la selectividad en las reacciones de adición de hidrógeno.

Se ha propuesto que islas metálicas (Pd) depositadas en titania participan en la activación de hidrógeno durante la hidrogenación de acetileno [26]. De la misma manera, el Ru⁰ depositado en titania puede potenciar la activación de hidrógeno. Estudios hechos con la fase desulfurada (**RuS₂ + pequeños dominios de Ru⁰**) que se obtiene al sulfurar con hidrógeno en la corriente de sulfuración mostraron que el hidrógeno se disocia heterolíticamente para formar Ru-H y Ru-SH e incluso homolíticamente en dos sitios Ru altamente desulfurados para dar 2 Ru-H. La fortaleza del enlace S-H es mayor que la del enlace Ru-H, por lo que se piensa que ésta última especie tiene un papel importante en la activación de hidrógeno, ya que lo cede más fácilmente. La fortaleza de enlace Ru-H es suficientemente fuerte como para disociar hidrógeno y al mismo tiempo suficientemente baja como para transferirlo a las moléculas de reactivo [43 y referencias ahí incluidas].

En el caso que se discute aquí, el Ru⁰ metálico está presente en reacción en los catalizadores sulfurados soportados en alúmina y en titania, y en el primer caso su presencia se considera una pérdida de fase activa. **Es probable que la densidad electrónica que recibe el rutenio metálico proveniente de la titania (dejando como rastro los hoyos detectados por EPR) disminuya la fortaleza de enlace Ru-H y aumente su capacidad de ceder hidrógeno activo para la reacción de HDS de tiofeno, aumentando sustancialmente la actividad del catalizador.**

Pero no es la única consecuencia que tiene la presencia de rutenio metálico en la superficie de la titania. Como es un eficiente atrapador de electrones evita o disminuye (no se puede decir con los experimentos presentados aquí) la donación electrónica hacia el RuS₂, y en el espectro de EPR del catalizador que ha estado en reacción no hay señales que se puedan asociar a especies paramagnéticas de rutenio, como es el caso del catalizador sulfurado a 873 K (Figuras 7.c y 8.c). Por tanto, es probable que el RuS₂-pirita no vea disminuida su capacidad de hidrodesulfurar al recibir donación electrónica proveniente de la titania.

A medida que se incrementa la temperatura de sulfuración la fase metálica disminuye su presencia en el catalizador en reacción según los resultados de TPR-S, y en consecuencia va desapareciendo paulatinamente el efecto de atrapar electrones para cederlos posteriormente para la reacción y con ello promover la actividad catalítica. Así se explica la tendencia presentada por la actividad en HDS en RuS_{2+x}/TiO₂ y RuS_{2+x}/Al₂O₃ en función de la temperatura de sulfuración (Figura 1).

4. CONCLUSIONES

- A diferencia del catalizador RuS_{2+x}/Al₂O₃ el incremento de la T_{SULF} en RuS_{2+x}/TiO₂ no conduce a mejoras significativas en la actividad de HDS.
- A T_{SULF} = 573 K la fase activa soportada en TiO₂ es ~ 6 veces más activa en HDS que cuando se soporta en Al₂O₃. Esta diferencia en actividad se acorta y revierte a medida que se aumenta la T_{SULF}. Esto significa que la titania actúa como promotor de la fase activa cuando el catalizador se sulfura a baja temperatura.
- El calentamiento durante la sulfuración no genera un cambio de fase en la titania por lo que el comportamiento catalítico del sulfuro de rutenio no se explica invocando la presencia de una u otra fase de titania en el catalizador.
- Según el TPR-S y la DRX el sulfuro de rutenio soportado en TiO₂ tiene rasgos similares a la fase que se soporta en Al₂O₃: el incremento en la temperatura de sulfuración favorece la formación de RuS₂-pirita (fase activa en HDS) en detrimento de RuS₂-amorfo. Como el RuS₂-amorfo se reduce en el curso de la reacción para producir rutenio metálico, esto se traduce en una mayor relación S/Ru en reacción. Ya que el RuS_{2+x}/TiO₂ no mejora notablemente su actividad con la T_{SULF} es evidente que el soporte está jugando un papel preponderante en la reactividad del catalizador.

- La espectroscopia electrónica muestra que las bandas de conducción de TiO₂ y RuS₂ en el catalizador sulfurado traslapan y que las dos especies están conectadas eléctricamente. La absorción continua en el intervalo 390 – 800 nm sin borde de absorción definido se explica por la presencia de RuS₂-amorfo en el catalizador. La formación del borde de absorción en el catalizador recién sulfurado a 873 K está en relación a la producción de RuS₂-pirita.
- Los espectros de EPR concuerdan con los resultados de TPR-S y UV-Visible, ya que las características del espectro de RuS_{2+x}/TiO₂ recién sulfurado a 573 K se explica a través de la amorficidad del RuS₂, y éstas desaparecen a consecuencia de la reacción.
- Los espectros de EPR del catalizador recién sulfurado a 873 K y después de HDS de tiofeno son muy parecidos, lo que indica que el catalizador no cambia en el curso de la reacción. En el caso del catalizador recién sulfurado a 573 K una comparación equivalente revela un profundo cambio a consecuencia de la reacción: la desaparición de la especie amorfa y el surgimiento de rutenio metálico, que actúa como atrapador de electrones, dejando un rastro de huecos positivos en la banda de valencia de la titania.
- Los resultados de EPR señalan que en RuS_{2+x}/TiO₂ sulfurado a 873 K después de la HDS hay transferencia electrónica desde la titania hacia el rutenio, y esto no da lugar a un aumento notable en la actividad del catalizador. Es posible que el comportamiento descrito se deba a que la inyección de electrones puebla la banda de conducción del RuS₂-pirita, la E_g, que por tanto pasa a ser el HOMO. Si se compara con la condición previa de seis electrones en el HOMO (banda de valencia, T_{2g}), se tiene una situación de disminución de electrones en el HOMO debida a la transferencia electrónica desde la titania hacia el RuS₂-pirita. Esto, según las correlaciones mostradas por Harris y Chianelli, disminuye la actividad catalítica del sulfuro un metal de transición.
- El espectro de EPR del catalizador sulfurado a 573 K después de HDS muestra que en reacción el rutenio metálico presente en el catalizador a consecuencia de la reducción de RuS₂-amorfo actúa como atrapador de electrones.
- El Ru⁰ puede participar en el ciclo catalítico interfiriendo en la donación electrónica hacia el RuS₂, por tanto preservando su capacidad de hidrodesulfurar. Al mismo tiempo es posible que favorezca la activación de hidrógeno al disminuir la fortaleza de enlace Ru-H.
- Los resultados presentados muestran que la fase activa de sulfuro de rutenio presente en la superficie del catalizador en la reacción es muy diferente en función de la temperatura a la que se sulfura el catalizador de rutenio. La sulfuración a baja temperatura da lugar a la aparición de rutenio metálico en el catalizador a consecuencia de la reducción del sulfuro de rutenio amorfo. Por su parte, la sulfuración a alta temperatura genera sulfuro de rutenio con estructura pirita, que permanece como tal en reacción. Estas son características del sulfuro de rutenio soportado, independientemente de cual sea el soporte.
- La interacción con un soporte capaz de donar electrones tiene efectos particulares, según la naturaleza de la fase soportada. Si se trata de RuS₂ pirita, la inyección de electrones actúa en detrimento del comportamiento catalítico, disminuyendo su actividad. Cuando hay rutenio metálico, éste actúa como un eficiente atrapador de electrones, que disminuyen la fortaleza de enlace Ru-H, incrementando la capacidad de activar hidrógeno de la fase desulfurada.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Ramírez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breysse y M. Lacroix, *Appl. Catal.* **52** (1989), p. 211.
- [2] E. Olguín, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez, M. Borque y A. López-Agudo, *Appl. Catal., A* **165** (1997), p. 1.
- [3] M. Borque, A. López-Agudo, E. Olguín, M. Vrinat, L. Cedeño y J. Ramírez, *Appl. Catal., A* **180** (1999), p. 51.
- [4] J. Ramírez y A. Gutiérrez-Alejandre, *J. Catal.* **170** (1997), p. 108.
- [5] J. Ramírez y A. Gutiérrez-Alejandre, *Catal. Today* **43** (1998), p. 123.
- [6] J. Ramírez, L. Cedeño y G. Busca, *J. Catal.* **184** (1999), p. 59.
- [7] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas y P. Castillo-Villalón, *Catal. Today* **98** (2004), p. 19.
- [8] M. Lacroix, C. Dumonteil y M. Breysse, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* (1998), p. 35.
- [9] F. Lebruyère, M. Lacroix, D. Schweich y M. Breysse, *J. Catal.* **167** (1997), p. 464.
- [10] C. Geantet, C. Calais y M. Lacroix, *C.R. Acad. Sci. Paris* **315** (1992), p. 439.
- [11] J. Ramírez, L. Ruiz-Ramírez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat y M. Breysse, *Appl. Catal., A* **93** (1993), p. 163.
- [12] H. Bevan, S. V. Dawes y R. A. Ford, *Spectrochim. Acta* **13** (1958), p. 43.
- [13] D. W. Bahnemann, M. Hilgendorff y R. Memming, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), p. 4265.
- [14] M. Ashokkumar, A. Kudo y T. Sakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1995), p. 2491.
- [15] K. Hara, K. Sayama y H. Arakawa, *Appl. Catal., A* **189** (1999), p. 127.
- [16] L. Wu, J. C. Yu y X. Fu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **244** (2006), p. 25.
- [17] W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, E. Sham, P. Grange y B. Delmon, *Appl. Catal.* **63** (1990), p. 305.
- [18] W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, P. Grange y B. Delmon, *Appl. Catal.* **75** (1991), p. 179.
- [19] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, D. Panayotov, T. L. Thompson y J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem. B* **109** (2005), p. 6061.
- [20] Y. Nakaoka y Y. Nosaka, *J. Photochem. Photobiol. A* **110** (1997), p. 299.
- [21] A. Yamakata, T.-a. Ishibashi y H. Onishi, *Chem. Phys. Lett.* **333** (2001), p. 271.
- [22] S. W. Ahn y L. Kevan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94** (1998), p. 3147.
- [23] Z. Luan y L. Kevan, *Microporous Mesoporous Mater.* **44-45** (2001), p. 337.
- [24] S.-C. Ke, T.-C. Wang, M.-S. Wong y N. O. Gopal, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006), p. 11628.
- [25] T. Berger, M. Sterrer, S. Stankic, J. Bernardi, O. Diwald y E. Knözinger, *Mater. Sci. Eng., C* **25** (2005), p. 664.
- [26] J. Panpranot, K. Kontapakdee y P. Praserthdam, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006), p. 8019.
- [27] E. Muñoz, J. L. Boldú, E. Andrade, O. Novaro y X. Bokhimi, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001), p. 392.

- [28] G. I. Pilipenko, A. A. Sabirzyanov, V. G. Stepanov, D. V. Oparin, V. V. Izotov y F. F. Gavrilov, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992), p. 4047.
- [29] G. I. Pilipenko, A. A. Sabirzyanov, D. V. Oparin, V. G. Stepanov y F. F. Gavrilov, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992), p. 4055.
- [30] P. Castillo-Villalón, J. Ramírez, M. J. Peltre, C. Louis y P. Massiani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004), p. 3739.
- [31] P. J. Carl y S. C. Larsen, *J. Catal.* **196** (2000), p. 352.
- [32] H. A. O. Hill y P. Day. *Physical methods in advanced inorganic chemistry*; Interscience Publishers: London, Ney York, Sydney, 1968.
- [33] R. S. Drago. *Physical Methods for Chemists*; Saunders College Publishing, 1992.
- [34] M. Che y E. Giamello. In *Catalyst Characterization. Physical Thechniques for Solid Materials*; Imelik, B.; Viedrine, J., Eds.; Plenum Press: New York, 1994.
- [35] E. A. Seddon y K. R. Seddon. *The chemistry of ruthenium*; Elsevier, 1984.
- [36] W. Hayes y A. M. Stoneham. *Defects and defects processes in nonmetallic solids*; Dover Publications, 2004.
- [37] J. D. Passaretti, R. B. Kaner, R. Kershaw y A. Wold, *Inorg. Chem.* **20** (1980), p. 501.
- [38] B. Moraweck, G. Bergeret, M. Cattenot, V. Kougionas, C. Geantet, J. L. Portefaix, J. L. Zotin y M. Breysse, *J. Catal.* **165** (1997), p. 45.
- [39] A. L. Linsebigler, G. Lu y J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **95** (1995), p. 735.
- [40] T. A. Pecoraro y R. R. Chianelli, *J. Catal.* **67** (1981), p. 430.
- [41] S. Harris y R. R. Chianelli, *J. Catal.* **86** (1984), p. 400.
- [42] S. Harris y R. R. Chianelli, *J. Catal.* **98** (1986), p. 17.
- [43] M. Breysse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix y G. Perot, *Catal. Rev.* **44** (2002), p. 651.

8. CONCLUSIONES GENERALES

Al soportar RuS_2 en alúmina, que es un soporte cuya función primordial es dispersar la fase activa sin interactuar con ella en reacción, se pudieron estudiar de manera aislada las características de partículas de sulfuro de rutenio soportadas y proponer una explicación alternativa acerca de la naturaleza de la fase activa en la reacción de HDS que toma en cuenta todas las fases de rutenio presentes en la superficie del catalizador en la reacción.

El incremento de la temperatura de sulfuración en $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ ocasiona un incremento en la actividad en HDS. La relación S/Ru del catalizador recién sulfurado a todas las temperaturas de sulfuración es superior a dos ($\text{S}/\text{Ru} > 2$), indicando que el rutenio ha quedado bien sulfurado durante el proceso de sulfuración. Sin embargo, durante la reacción el sulfuro de rutenio puede perder azufre en una proporción que es función de la temperatura a la que se sulfuró el catalizador: a mayor temperatura de sulfuración, mayor relación S/Ru en reacción. La actividad en HDS es sensible a la relación S/Ru: a mayor nivel de sulfuración en la reacción, mejor actividad catalítica.

La desulfuración parcial del sulfuro de rutenio en la reacción conduce a la aparición de pequeñas islas de rutenio metálico en contacto con la fase sulfuro de rutenio pirita. Se propone en este trabajo que el sulfuro de rutenio metálico proviene de la reducción de un sulfuro de rutenio bien sulfurado, en el sentido de tener una relación S/Ru ~ 2 , pero mal estructurado por la falta de la temperatura necesaria para la formación de la estructura pirita. Durante el proceso de sulfuración, a baja temperatura se forma el sulfuro de rutenio pobremente cristalizado (amorfo) y a medida que se incrementa la temperatura final de sulfuración se obtiene una proporción mayor de sulfuro de rutenio pirita en detrimento del sulfuro de rutenio amorfo. El sulfuro de rutenio amorfo se reduce en la reacción mientras que el sulfuro de rutenio pirita no lo hace.

En el catalizador en reacción se tiene una mezcla Ru^0 - RuS_2 -pirita y sólo el RuS_2 pirita es activo en la reacción de HDS. La presencia de Ru^0 se considera una pérdida de fase activa. La proporción de RuS_2 pirita aumenta con la temperatura de sulfuración y de manera complementaria el Ru^0 disminuye.

La caracterización del catalizador recién sulfurado mostró que a baja temperatura de sulfuración los rasgos predominantes en el RuS_2 son los de un material amorfo, con una superficie pobremente definida que cambia drásticamente durante la reacción; el mayor número de defectos detectado en el catalizador sulfurado a baja temperatura (que incluye a los sitios catalíticamente activos, vacantes de S en RuS_2) no se traduce en una mejor actividad catalítica, porque las estructuras defectuosas del sólido amorfo desaparecen durante la reacción de HDS. Por su lado la caracterización del catalizador sulfurado a mayores temperaturas indica que el RuS_2 tiene rasgos de RuS_2 pirita con una superficie bien definida que no cambia en la reacción de HDS.

Los resultados presentados en esta investigación muestran cómo el análisis detallado de los patrones de reducción en hidrógeno del sulfuro de rutenio reveló la naturaleza de la fase obtenida en la sulfuración y sobre todo la naturaleza de la fase activa en reacción.

Como el catalizador más activo en HDS se obtiene al sulfurar a muy alta temperatura (973 K) se realizó un estudio a temperatura convencional de sulfuración (673 K) con catalizadores a base de rutenio que se prepararon utilizando diversos precursores. El precursor utilizado en el estudio de temperaturas de sulfuración fue el $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comercial. Cuando se utiliza $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ como precursor se obtiene al sulfurar a 673 K la misma actividad en la HDS que la del catalizador preparado con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comercial sulfurado a 973 K. Las razones para esta alta actividad son las mismas, ya que con este precursor se tiene una relación S/Ru en reacción cercana a 2 y estructura tipo pirita en partículas que en promedio miden 6.3 nm. Al utilizar el $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ no se obtiene un catalizador de sulfuro de rutenio más activo, pero si se abate la temperatura de sulfuración tanto como 300 K para tener la misma actividad.

Para probar el comportamiento del catalizador a base de rutenio en condiciones industriales se realizó un estudio utilizando una planta piloto que maneja tanto la sulfuración como la reacción en ambientes de presión y temperatura similares a los de la industria. Los experimentos con el catalizador de RuS_2 depositado en alúmina en forma de extrudidos confirmaron que se debe evitar la presencia de hidrógeno durante la etapa de sulfuración en condiciones industriales (alta presión de hidrógeno y temperatura) para obtener un catalizador más activo en la HDS, ya que el hidrógeno da lugar a la formación de una fase activa con baja relación S/Ru, inadecuada para la HDS. Al utilizar nitrógeno como gas acarreador se tienen mejores resultados. Además, se encontraron diferencias en la actividad en HDS en función del agente sulfurante, siendo una mejor alternativa la sulfuración con una corriente gaseosa $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ que la utilización de las corrientes convencionales de sulfuración nafta – dimetil disulfuro ó disulfuro de carbono.

Los experimentos de TPR-S permitieron establecer que hay una relación directa entre la actividad catalítica de HDS y la cantidad de especies sulfuradas de Ru que se reducen a temperaturas mayores a 585 K en el termograma. Esto quiere decir que para tener una mejor actividad en HDS en condiciones industriales se debe preparar un catalizador que no se desulfure durante la reacción y por ello tener una alta relación S/Ru en reacción, como en el caso de las reacciones modelo realizadas en el laboratorio.

Una vez establecido el comportamiento de partículas de RuS_2 soportadas se prepararon catalizadores en donde el soporte juega un papel adicional en la actividad catalítica de HDS.

Con la intención de mejorar la dispersión de partículas de sulfuro de rutenio con estructura pirita se introdujo el precursor de rutenio a las cavidades de una zeolita. Durante el estudio de preparación de los catalizadores se encontró que el catión $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ es estable y no polimeriza para formar rutenio rojo y/o rutenio café cuando se intercambia al interior de la zeolita beta que se utiliza como soporte. Este comportamiento del catión es consecuencia de la acidez de la zeolita, y garantiza que la dispersión del rutenio en el catalizador no se vea disminuida por el proceso de polimerización durante la preparación.

Al utilizar zeolita beta para dispersar al sulfuro de rutenio se obtiene un catalizador bifuncional (fase sulfuro + sitio ácido). Para estudiar el efecto de la acidez en el comportamiento del catalizador RuS_2 – zeolita beta se prepararon soportes con diferente fortaleza de acidez por medio del intercambio parcial de algunos cationes alcalinos.

La sulfuración con $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ a 873 K conduce a la formación de pequeñísimas partículas de RuS_x . Sin embargo, estas condiciones no son suficientes para obtener una sulfuración completa de la fase rutenio, y se obtiene una relación atómica S/Ru ~ 1.5 en todas las muestras ácidas, que presumiblemente disminuirá durante la reacción, por lo que al interior de las zeolitas ácidas en reacción se tiene una fase de sulfuro de rutenio pobre en azufre, inadecuada para la HDS.

La presencia del sitio ácido en el catalizador sí promueve la HDS de tiofeno pero al mismo tiempo transforma la mayoría de los productos ya que las reacciones ácidas son dominantes. Aparentemente la formación de carbón define el comportamiento catalítico y constituye el principal producto en la reacción de HDS de tiofeno. Los catalizadores, por tanto, presentan una alta actividad inicial que decrece rápidamente en los primeros minutos de reacción. La modificación de la acidez por la introducción de metales alcalinos se ve reflejada tanto en la actividad como en la distribución de productos.

Finalmente se depositó sulfuro de rutenio en titania, con la intención de promover a la fase sulfurada a través de la interacción con el soporte.

Se encontró que las características del sulfuro de rutenio son de manera general las mismas independientemente de que el soporte sea alúmina o sea titania en el sentido de que durante la sulfuración se produce una mezcla RuS_2 -amorfo – RuS_2 -pirita cuya proporción varía en función de la temperatura de sulfuración. La reducción del primero durante la reacción ocasiona la aparición de Ru^0 en la superficie del catalizador por lo que en reacción se tiene una mezcla Ru^0 - RuS_2 -pirita. A mayor temperatura de sulfuración, mayor proporción de RuS_2 -pirita y mayor relación S/Ru en reacción. Respecto a la actividad, esta tendencia en la relación S/Ru en reacción no se ve reflejada en un aumento de actividad catalítica en el catalizador depositado en titania como sucede cuando el soporte es alúmina.

A diferencia del catalizador depositado en alúmina, en donde la formación de Ru^0 se podría considerar como una pérdida de fase activa, aparentemente en este caso las dos fases presentes en la superficie (Ru^0 y RuS_2 -pirita) participan en el proceso catalítico.

Cuando el catalizador se sulfura a alta temperatura se obtiene RuS_2 -pirita conectado eléctricamente a la titania a través de sus bandas de conducción, según los resultados de caracterización electrónica, que mostraron también que hay donación electrónica desde el soporte hacia el sulfuro de rutenio. Esta donación da como resultado la disminución de la actividad en HDS del catalizador. El RuS_2 -pirita depositado en alúmina, en donde no hay transferencia electrónica sulfuro – soporte, es más activo que el soportado en titania.

Es posible que el comportamiento descrito se deba a que la inyección de electrones puebla la banda de conducción del RuS_2 -pirita, la E_g , que se convierte en el HOMO. Si se compara con la condición previa de seis electrones en el HOMO (banda de valencia T_{2g} llena) en el RuS_2 , se tiene una situación de disminución de electrones en el HOMO. Esto, según las

correlaciones mostradas por Harris y Chianelli, disminuye la actividad catalítica de los sulfuros de metales de transición.

Cuando se sulfura a baja temperatura el catalizador soportado en titania es seis veces más activo que el catalizador soportado en alúmina. La caracterización electrónica señala que el Ru^0 presente en la superficie catalítica a consecuencia de la reducción parcial en reacción actúa como un eficiente atrapador de electrones provenientes de la titania. Es posible que la densidad electrónica que pasa del soporte al Ru^0 promueva la activación de hidrógeno al disminuir la fortaleza del enlace Ru-H facilitando con eso la transferencia de hidrógeno hacia la molécula reactiva, aumentando de esta manera la actividad en HDS.

Como hipótesis de trabajo de esta investigación se planteó que el comportamiento catalítico del sulfuro de rutenio estaría influenciado por su interacción con el soporte. Los resultados presentados en este trabajo muestran que el soporte juega un papel importante en la actividad global en la HDS que tiene un catalizador a base de rutenio.

SIGLAS

ASTM	American Society for Testing Materials
BEA	Zeolita beta
BT	Benzotiofeno
C ₄ 's	Butano + 1-buteno + <i>cis</i> -2-buteno + <i>trans</i> -2-buteno
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique (Francia)
Cs-BEA	Zeolita beta neutralizada con Cs
Cs-ENI	Zeolita beta de Enitechnologie (Italia) intercambiada con Cs
CUS	Coordinatively Unsaturated Sites
	--Sitios de coordinación insaturada--
DBT	Dibenzotiofeno
D-HDS	Después de HDS
DMDBT	Dimetil-dibenzotiofeno
DRS-UV-Visible	Diffuse Reflectance Spectroscopy – UV-Visible
	--Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Visible--
E _g	Energía de banda prohibida
FAU	Zeolita faujasita
FTIR - CO	Fourier Transformed infrared of CO
	--Infrarrojo de transformada de Fourier de CO--
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
	--Espacio velocidad del gas expresado en horas--
H-BEA	Zeolita beta ácida
HC	Hidrocarburo
HDA	Hidrodearomatización
HDS	Hidrodeshidrogenación
HDT	Hidrotratamiento
H-ENI	Zeolita beta ácida de Enitechnologie (Italia)
HID	Hidrogenación
H-RIPP	Zeolita beta ácida del Research Institute of Petroleum Processing (China)
HY	Zeolita Y ácida
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry
	--Espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado--
IR	Infrarrojo
KY	Zeolita Y neutralizada con K
KYd	Zeolita Y desaluminizada neutralizada con K
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity
	--Espacio velocidad del líquido expresado en horas--

MDBT	Metil-dibenzotiofeno
Na-BEA	Zeolita beta neutralizada con Na
NaY	Zeolita Y neutralizada con Na
PTFE	Politetrafluoroetileno
RuS _{2+x}	Sulfuro de rutenio con relación S/Ru>2
RuS _{2-x}	Sulfuro de rutenio con relación S/Ru<2
RuS _x	Sulfuro de rutenio con contenido de azufre indeterminado
SEM-EDS	Scanning Electron Microscopy – Energy-Dispersive Spectrometry --Microscopía electrónica de barrido – espectrometría de energía dispersiva--
SMT	Sulfuro de metal de transición
S _x	Azufre que completa la esfera de coordinación del metal superficial en un sulfuro
TCD	Thermal Conductivity Detector --Detector de conductividad térmica--
TEA-H-RIPP	Zeolita beta con agente estructurante TEA parcialmente ácida del Research Institute of Petroleum Processing (China).
TEM	Transmission Electron Microscopy --Microscopía electrónica de transmisión--
THT	Tetrahidrotiofeno
TPR-S	Temperature Programmed Reduction of Sulfides --Reducción de sulfuros a temperatura programada--
TPS	Temperature Programmed Sulfidation --Sulfuración a temperatura programada--
T _{SULF}	Temperatura de sulfuración
UV-Visible	Ultravioleta - visible
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy --Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X--
XRD	X-Ray Diffraction --Difracción de rayos x--
Y	Zeolita Y

APÉNDICE 1. ESTRUCTURA DEL RuS_2 .

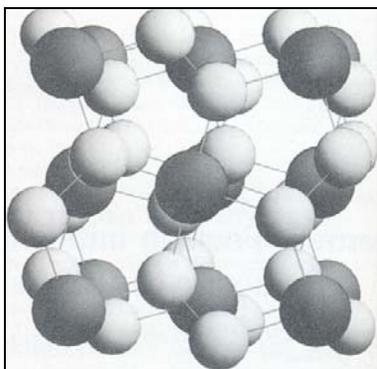


Figura 1. Estructura pirita del RuS_2 . Tomada de [1].

y como consecuencia los enlaces del átomo metálico apuntan hacia los vértices de un octaedro distorsionado. Cada átomo de S tiene tres vecinos Ru, por lo que cada par S-S tiene seis vecinos metálicos, en una coordinación pseudo-octaédrica. La distancia Ru-S es igual a 2.35 Å y la S-S es de 2.17 Å. El ángulo de enlace S-Ru-S es igual a 85.9 y el Ru-S-S de 103.1° [2].

Las dos superficies cristalinas expuestas con mas frecuencia en los cristales de RuS_2 son la (100) y la (111) [5,6]. Aparentemente los enlaces S-S son considerablemente más fuertes que los Ru-S [7], por lo que se espera que se retengan las unidades S_2 en la

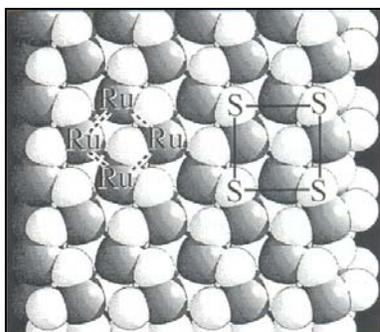


Figura 3. Arreglo cristalino de la cara (100). Tomada de [8].

El único sulfuro estable del Ru es el disulfuro de rutenio, RuS_2 . Este compuesto cristaliza con estructura tipo pirita [2-4]. En ella, el catión Ru^{2+} forma una subred cúbica simple centrada en la cara (fcc) y los pares S_2^{2-} se localizan en el centro de las orillas y del cubo formado por el Ru^{2+} (Figura 1). Los centros de masa de los aniones diatómicos S_2^{2-} forman otra subred fcc desplazada respecto a la de Ru. El enlace S-S está alineado a lo largo de las direcciones [111] del cristal.

Existe un sólo tipo de enlace S-S y de Ru-S en este material. El enlace entre el átomo de Ru y el par S-S se realiza a través de uno solo de los azufres del par (Figura 2)

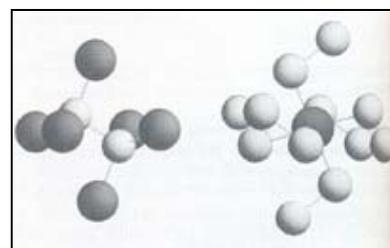


Figura 2. Coordinación de los átomos de Ru (esferas grises) y de S (esferas blancas). Tomada de [1].

superficie (100) del cristal. En la Figura 3 se muestra el arreglo atómico del plano (100) y en ella se aprecia claramente la menor simetría de la subred de azufre. Los átomos superiores de S forman una estructura tipo zig-zag y las subredes de Ru y de S_2 forman mallas cuadradas inclinadas 45° una con respecto a la otra.

La superficie (100) simplemente expone el arreglo de la red fcc del RuS_2 másico. De acuerdo a datos cristalográficos, los átomos de Ru yacen ~0.08 nm por debajo de la capa superficial de azufre. Estudios de difracción de electrones de baja energía hechos en monocristales de hasta 5 mm mostraron que en la cara (100)

la simetría principal es cuadrada con una periodicidad de 0.56 nm, confirmando que la periodicidad del seno del material se conserva en la superficie (100). Para realizar este estudio los monocristales se prepararon a partir de polvo de RuS_2 con un tratamiento térmico a 1050 °C durante 400 h. Estudios adicionales mostraron que esta superficie permanece estable aún después de meses [8].

En la cara (100) cada átomo superficial de S tiene como vecinos un átomo de azufre y dos átomos de rutenio. Comparando con el S del seno del material, al S superficial le falta un átomo de rutenio vecino. Por su lado, los átomos de Ru por debajo de la capa superficial de S están enlazados a cinco pares de S en lugar de los seis pares que lo rodean en el seno del material. En consecuencia, los átomos de Ru superficiales están coordinativamente insaturados y tienen capacidad aceptora, es decir, presentan acidez de Lewis. Los átomos de S deben tener un carácter donador. En la Figura 3 se aprecia que el acceso a los átomos de Ru es fácil a pesar de estar en una segunda capa. La estructura electrónica superficial de la cara (100) es sólo ligeramente diferente de la del seno del material. El enlace S-S y el Ru-S de los átomos superficiales está ligeramente reforzado [8].

La superficie (111) es muy diferente de la (100). Los átomos de Ru forman una red hexagonal simple, mientras que los átomos de S tienen una estructura mucho más compleja (Figura 4). Hay dos capas de S con coordenadas z ligeramente diferentes a cada lado de una capa de Ru (cuatro capas de S entre dos capas de Ru). Este arreglo da lugar a nueve posibles terminaciones superficiales, dependiendo del número y tipo de azufre. Sólo una de estas terminaciones corresponde a una superficie (111) estequiométrica (S-S-Ru-S-S), mientras que los otros casos representan superficies ricas o pobres en S (reducidas). Todos los átomos de S de la superficie estequiométrica provienen de pares S_2 rotos, y ésta es la principal diferencia con la superficie (100). Los átomos de S de la superficie (111) son átomos aislados y forman dos capas diferentes: una superior de átomos puente (entre átomos de Ru) y otra inferior de átomos coordinados a 3 átomos de Ru [1].

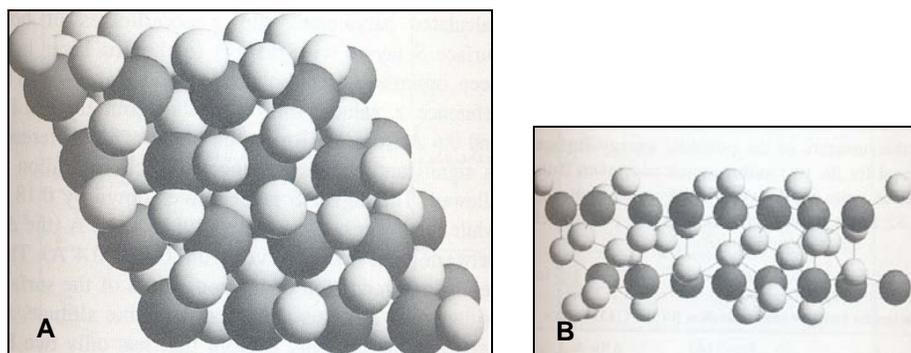


Figura 4. Cara (111) de los cristales de RuS_2 . A. Arreglo hexagonal de los átomos de Ru (esferas grises). B. Arreglo de los átomos de S (esferas blancas) entre las capas de átomos en Ru. Tomada de [1].

El RuS₂ es un semiconductor con un intervalo de energía prohibida de 1.33 +- 0.3 eV a 300 K. Los cálculos de estructura de bandas electrónicas y estudios experimentales mostraron que las bandas de conducción y de valencia están compuestas por los estados T_{2g} y E_g de iones Ru²⁺ (d⁶) coordinados en un octaedro distorsionado [9, 10, 5].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Fréchar, F.; Sautet, P. *Surf. Sci.* **1995**, 336, 149-165.
- [2] Lutz, H. D.; Müller, B.; Schmidt, T.; Stingl, T. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, C46, 2003-2005.
- [3] Sutarno, O.; Knop, O.; Reid, K. I. G. *Can. J. Chem.* **1967**, 45, 1391-1400.
- [4] Knop, O. *Can. J. Chem.* **1963**, 41, 1832-1833.
- [5] Huang, Y. S.; Chen, Y. F. *Phys. Rev. B.* **1988**, 38, 7997-8001.
- [6] Huang, Y. S.; Ling, S. S. *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 277.
- [7] Goodenough, J. B. *J. Solid State Chem.* **1972**, 5, 144.
- [8] Colell, H.; Bronold, M.; Fiechter, S.; Tributsch, H. *Surf. Sci. Lett.* **1994**, 303, L361-L366.
- [9] Huang, J. K.; Huang, Y. S.; Yang, T. R. *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, 7, 4175-4181.
- [10] Holzwarth, N. A. W.; Harris, S.; Liang, K. S. *Phys. Rev. B.* **1985**, 32, 3745-3752.

ARTÍCULOS PUBLICADOS

(1) Castillo-Villalón, P.; Ramírez, J.; Cuevas, R.; Contreras, R.; Luna, R.; Vaca, H.; Murrieta, F. *Catal. Today* **2005**, 107-108, 913-919.

(2) Castillo-Villalón, P.; Ramírez, J.; Peltre, M. J.; Louis, C.; Massiani, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 3739-3746.



TPR-S analysis of the catalytic behavior of Ru/Al₂O₃ catalysts in industrial conditions

Perla Castillo-Villalón^{a,*}, Jorge Ramírez^{a,b}, Rogelio Cuevas^a, Roberto Contreras^a,
Rosario Luna^b, Heriberto Vaca^b, Florentino Murrieta^b

^a UNICAT, Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, Conjunto E, Cd. Universitaria, Coyoacán, 04510 México, D.F., México

^b Instituto Mexicano del Petróleo, Programa Tratamiento de Crudo Maya, Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, C.P. 07730 México, D.F., México

Available online 22 August 2005

Abstract

The catalytic behavior of a Ru (5%)/Al₂O₃ catalyst was studied in the straight run gas oil/ light cyclic oil (SRGO/LCO) hydrotreatment at industrial conditions. Prior to the catalytic tests, the extrudates were sulfided at high pressure ($P = 55$ mPa), at two different sulfidation temperatures (503 and 573 K), with four different sulfiding mixtures (CH₃)₂S₂-naphta-N₂, (CH₃)₂S₂-naphta-H₂, CS₂-naphta-N₂ and CS₂-naphta-H₂. For comparison purposes, the Ru (5%)/Al₂O₃ catalyst was also sulfided using H₂S (6 vol%)/N₂ ($P = 11$ MPa). Complementary atmospheric pressure thiophene HDS experiments were also conducted. TPR-S experiments of the catalyst sulfided at industrial conditions and at atmospheric pressure were performed and correlated to the catalytic behavior.

The results showed differences of 60% in HDS catalytic activity as a function of the sulfidation conditions used to activate the catalyst. The characterization suggests that the activity differences are associated with the stability of the RuS₂ phase in reaction conditions.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Supported RuS₂; RuS₂ stability; Real feedstock HDT; TPR-S

1. Introduction

RuS₂ is potentially a good candidate to perform deep hydrodesulfurization to obtain low sulfur transport fuels. Bulk RuS₂ has been reported as the most active sulfide in model reactions, such as dibenzothiophene hydrodesulfurization [1] and byphenyl hydrogenation [2]. Both characteristics are of interest to eliminate the most refractory sulfur compounds, such as 4,6-dimethyldibenzothiophene, where along with the direct hydrodesulfurization route, the prehydrogenation of one of the aromatic rings enhances the HDS activity [3].

It was established in the literature that the catalytic performance of supported RuS₂ strongly depends not only on catalyst preparation (precursor choice, calcination conditions, etc.) [4], but also on the activation procedure, mainly

sulfidation temperature and H₂ concentration in the H₂S/H₂ sulfiding stream [5]. Sulfiding with high hydrogen concentrations leads to the appearance of metallic Ru on the catalytic surface [6]. In the case of supported RuS₂ sulfided with H₂S/N₂, the catalytic performance in HDS improves with sulfidation temperature. Along with this behavior, some reports indicate that RuS₂ reduces in hydrogen at relatively low temperature [7]. These results point out the possibility that RuS₂ might be partially reduced in the drastic reaction conditions that prevail in a hydrotreating reactor. Moreover, the results of Quartararo et al. [8] suggested that the HDS activity is related to a sulfided phase capable of maintaining a high percentage of sulfur in reaction conditions, i.e., a sulfided phase that does not suffer reduction. Clearly, it would be relevant to conduct further research into this problem, for a better understanding of the behavior of sulfided Ru catalysts operating under a reducing atmosphere.

Previous research has shown the chemical complexity of Ru catalysts and has made clear that obtaining a supported

* Corresponding author.

E-mail address: perla@servidor.unam.mx (P. Castillo-Villalón).

Ru-sulfided catalyst with high catalytic activity is not an easy task. The past studies with supported RuS₂ have been mainly performed with model reactions [9,10], and only a few were based on real feedstocks [11].

In this work, the performance of a Ru (5%)/Al₂O₃ catalyst was studied under industrial conditions using gas oil as feedstock. Two sulfiding agents, namely ((CH₃)₂S₂ and CS₂), two temperature levels and the impact of hydrogen during sulfidation were evaluated. To study the reduction behavior, a series of TPR-S experiments were conducted with the catalysts sulfided at conditions similar to those used in industry. Complementary thiophene HDS and TPR-S experiments on catalysts sulfided at atmospheric pressure were also performed.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

A Ru/Al₂O₃ catalyst with nominal Ru content of 5% was prepared using γ -Al₂O₃ ($S = 363 \text{ m}^2/\text{g}$, $V = 0.83 \text{ cm}^3/\text{g}$). Alumina trilobular extrudates were impregnated with a RuCl₃· x H₂O (Alfa Aesar) solution. To choose the solvent, a series of RuCl₃· x H₂O solutions using HNO₃/CH₃-CO-CH₃, NH₄NO₃/H₂O, HNO₃/H₂O, citric acid/H₂O, CH₃-CH₂-OH/H₂O and HCl/H₂O were prepared. The impregnation volume was 2.5 times the volume of the extrudates (50 g of γ -Al₂O₃ for 104 ml solution); the impregnation time was varied between 2 and 6 h. The solvent was evaporated at room temperature and the catalyst stored in a water-free environment inside a desiccator. The homogeneity of the Ru distribution in the extrudates was analyzed by SEM-EDS using a JEOL 5900-LV microscope equipped with an Oxford EDS System.

2.2. HDS of an industrial feed

The catalytic tests were performed in a fixed-bed stainless steel tubular reactor (internal diameter 10 mm). The feed composition was 80 vol% of straight run gas oil (SRGO) and 20 vol% of light cyclic oil (LCO) from a PEMEX refinery, with 1.86 wt.% (18,600 ppm) sulfur and 45.5 wt.% aromatics. The reaction conditions were $T = 623 \text{ K}$, $P = 55 \text{ MPa}$, $\text{LHSV} = 2.5 \text{ h}^{-1}$, H₂/HC ratio of 70 m³/bbl. Prior to the catalytic test the catalyst was stabilized under reaction conditions for 12 h.

Sulfidation of the extrudates was performed at 503 and 573 K. Two liquid sulfiding agents were chosen, (CH₃)₂S₂-naphtha and CS₂-naphtha, with 8000 ppm sulfur each, in a hydrogen or nitrogen stream. The activation step was performed in situ for 12 h, at $P = 55 \text{ MPa}$, $\text{LHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$, ratio H₂/HC of 70 m³/bbl. The sample was also sulfided with H₂S (6 vol%)/N₂ (1875 ppm of sulfur), $P = 11 \text{ MPa}$, $\text{GHSV} = 400 \text{ h}^{-1}$ for 4 h at the two temperatures (503 and 573 K).

In each experiment, the catalyst performance in HDS and HDA was evaluated. The product sulfur content was determined by X-ray fluorescence spectroscopy (ASTM-D-4294) and the aromatic content by supercritical fluid chromatography (ASTM-D-5186-03).

2.3. Thiophene HDS

The catalytic activity in thiophene HDS was evaluated in a continuous flow reactor packed with 150 mg of catalyst (mesh 100/150). The S concentration in the thiophene-hydrogen feed was 1100 ppm S. The conversion was maintained below 10%. The reaction products were analyzed by on line gas chromatography (Hewlett Packard 5890). Sulfidation was performed in situ, with 20 ml/min of H₂S (15%)/N₂ (4687 ppm S) at 503 and at 673 K for 2 h. The catalyst was stabilized for 18 h before activity measurements.

2.4. Temperature-programmed reduction of sulfides (TPR-S)

2.4.1. Sulfidation at atmospheric pressure

The sulfidation of the catalyst (crushed at 100/150 mesh) was performed in situ, with 20 ml/min H₂S (15%)/N₂ (4687 ppm de S), heating rate of 10 K/min to the final sulfidation temperature (503, 573 and 673 K), sulfidation time 2 h. The reduction step was performed in a 25 ml/min of H₂ (70%)/Ar gas stream from room temperature to 1273 K with a 10 K/min rate. H₂S evolution was followed with UV-vis spectroscopy (Varian Cary 50) and the H₂ consumption with a Gow-Mac TCD.

2.4.2. Sulfidation at high pressure

For this study, two different sulfidation temperatures (503 and 673 K) and two sulfiding agents: (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆ (9300 ppm de S) and CS₂-C₇H₁₆ (9800 ppm de S), in a nitrogen or hydrogen gas stream were used. The sulfidation step (4 h) of the catalyst (mesh 60/100) was performed in an ISRI-HP-100 continuous flow microreaction apparatus at $P = 56 \text{ kg/cm}^2$, $\text{LHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$, gas/liquid = 70 m³/bbl. After sulfidation, the reaction line is drained with nitrogen at atmospheric pressure and the catalyst is transferred under an oxygen-free atmosphere to the TPR-S reactor, where the reduction step is performed as previously described.

3. Results and discussion

The extrudates of the samples prepared using the different solvents were analyzed by SEM-EDS to assess the homogeneity of the Ru distribution. With HNO₃/CH₃-CO-CH₃ a homogeneous wetting of the extrudates (and presumably, a better dispersion) was achieved. Fig. 1 shows the SEM micrograph and the EDS line analysis of an extrudate impregnated using this solvent. Within the limits

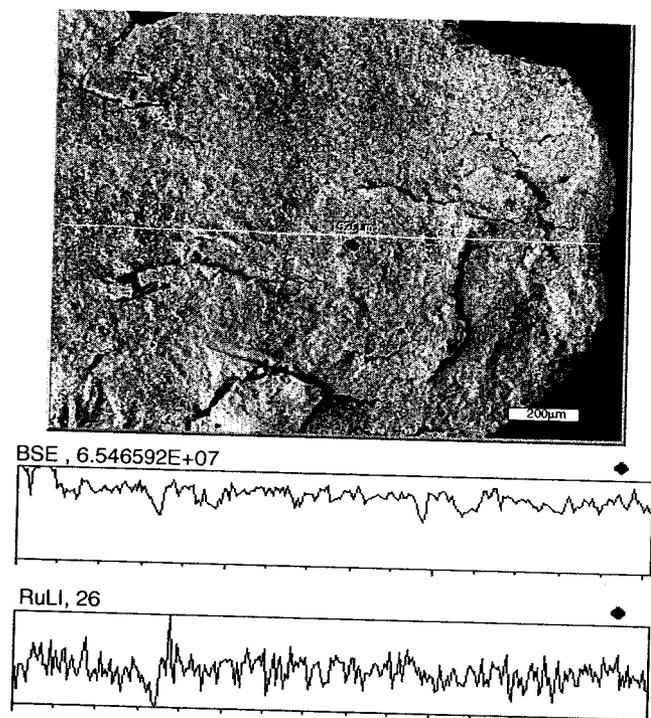


Fig. 1. SEM image and Ru EDS line analysis of a transversal cut of the Ru (5%)/Al₂O₃ sample prepared by impregnation with a RuCl₃·xH₂O–HNO₃/CH₃–CO–CH₃ solution.

of the technique, the Ru-concentration profile appears similar along the diameter of the extrudate. The greatest variations in the Ru profile are due mostly to topographical defects on the extrudate surface.

3.1. Catalytic activity in industrial conditions

The catalytic behavior of sulfided Ru (5%)/Al₂O₃ was studied using a real feedstock (18,600 ppm S, 46.5 wt.% aromatics). The HDS activity results of the catalyst sulfided at 503 K in (CH₃)₂S₂–naphtha and CS₂–naphtha (8000 ppm S), under N₂ or H₂, are shown in Fig. 2. For comparison purposes, the sample sulfided at 573 K in (CH₃)₂S₂–C₇H₁₆–H₂ is also shown. Significant differences in HDS activity are observed as a function of the sulfiding agent, (CH₃)₂S₂–naphtha or CS₂–naphtha. In line with literature reports [12], sulfidation in the presence of hydrogen leads to a decrease in HDS catalytic activity. Sulfiding at 573 K with (CH₃)₂S₂–C₇H₁₆ in H₂ provokes a drastic decrease in HDS catalytic activity. In contrast, sulfidation with (CH₃)₂S₂–naphtha in N₂ leads to a better HDS catalytic activity.

The HDS activity decrease (close to 50%) observed when sulfidation using hydrogen goes from 503 to 573 K could be related to a drop in dispersion of the ruthenium-sulfided particles, caused by the increase in sulfidation temperature. However, it could also be related to an enhanced reduction of the Ru phase due to the presence of H₂ in the sulfiding stream at high sulfidation temperature. In favor of the latter argument, it can be pointed out that the presence of hydrogen

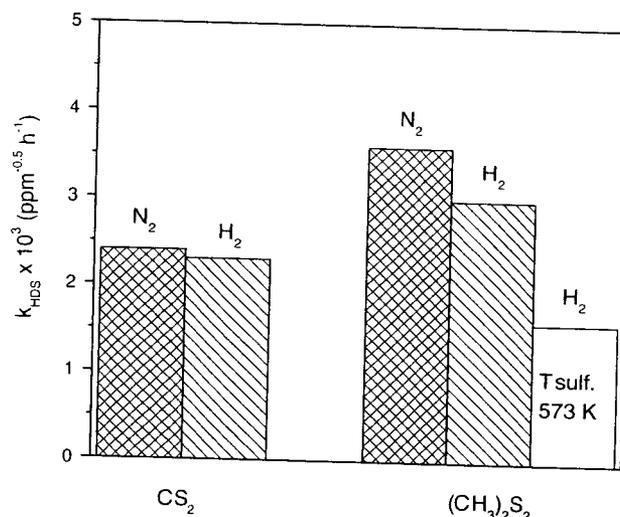


Fig. 2. HDS activity with real feedstock (80 vol% SRGO and 20 vol% LCO). Sulfiding conditions: $P = 56 \text{ kg/cm}^2$, $T_{\text{sulf}} = 503 \text{ K}$, (CH₃)₂S₂–naphtha and CS₂–naphtha (8000 ppm S). It also includes the activity of the catalyst sulfided at 573 K in (CH₃)₂S₂–C₇H₁₆ in a hydrogen stream.

during sulfidation causes the appearance of small Ru⁰ domains on the catalytic surface [6], giving rise to a de-sulfurized active phase with S/Ru < 2. Once the de-sulfurized phase is formed, it is difficult to re-sulfide [13]. The reduction induced by hydrogen might be enhanced by a temperature increase.

As will be seen below in Section 3.2.2, sulfiding in H₂ at higher temperature (673 K) causes the almost total reduction of the Ru species to yield mainly metallic Ru. In contrast, sulfidation using N₂ avoids the reduction process and gives rise to a well-sulfided catalyst with higher S/Ru ratio. Experiments conducted in our laboratory show that when the sulfided Ru phase maintains an S/Ru ratio close to 2 in reaction conditions, better HDS activity is obtained. The low catalytic activities observed with the catalyst sulfided under hydrogen indicate that that in spite of the high sulfur content of the industrial feed (18,600 ppm S), re-sulfidation of the catalytic surface does not take place in the course of the reaction.

Regarding the hydrogenation of aromatics, it has been reported that the partially de-sulfurized phase obtained using hydrogen during sulfidation gives rise to better hydrogenation activities [14]. In line with this, the hydrogenating activity of Ru (5%)/Al₂O₃ working in industrial conditions is enhanced by activation in hydrogen. When the catalyst is sulfided in CS₂–C₇H₁₆–H₂, the rate constant is three times bigger than the one obtained by sulfiding in N₂ (0.0232 h⁻¹ versus 0.0689 h⁻¹). This enhancement in hydrogenation does not correspond to an improvement in HDS.

In general, the conversion obtained with the real feed in all cases was low (20–30%), which indicates a poor catalytic performance of the Ru (5%)/Al₂O₃ sample. To understand this behavior, a TPR-S study was conducted.

3.2. TPR-S study of the catalyst sulfided in industrial conditions

The TPR-S patterns of Ru (5%)/Al₂O₃ sulfided at $T = 503$ K, $P = 56$ kg/cm², in N₂ (solid lines) or H₂ (dotted lines) using CS₂-C₇H₁₆ (a and c) and (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆ (b and d) are shown in Fig. 3. The complexity of the system is evidenced by the number of peaks and asymmetries.

In all cases, there is one reduction peak at temperatures lower than 585 K (low-temperature zone of the TPR-S patterns). Above 585 K (high-temperature zone), the presence of several peaks, or its asymmetry when there is only one, suggest the reduction of several species.

3.2.1. Sulfidation in hydrogen versus sulfidation in nitrogen

Sulfidation in the presence of hydrogen causes the almost complete disappearance of the low-temperature peak. Besides, in the high-temperature zone ($T > 585$ K) in Fig. 3, there is a difference in the shape of the H₂S evolution patterns between the sample sulfided in the presence of hydrogen (dotted lines) and the one sulfided using N₂ (solid lines). This may indicate a change in the nature of the active phase. Sulfidation using hydrogen leads to the formation of a sulfided phase that reduces at lower temperature, in one step, producing a well-defined symmetrical reduction peak. This peak shape has been associated with the reduction of a sulfur-depleted active

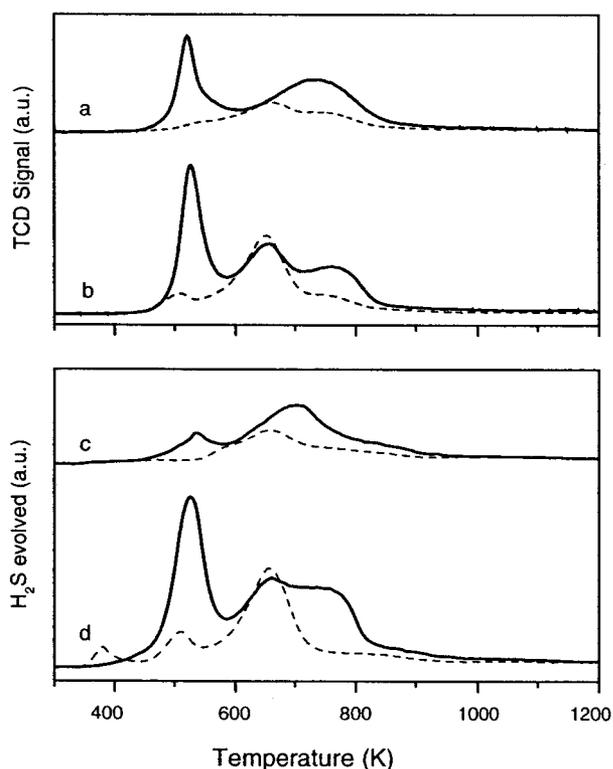


Fig. 3. TPR-S patterns of Ru (5%)/Al₂O₃ sulfided at $P = 56$ kg/cm² and 503 K in a N₂ (solid lines) or H₂ (dotted lines) stream using CS₂-C₇H₁₆ (a and c) and (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆ (b and d).

phase surface. The reduction of the sulfided phase obtained with sulfidation in N₂ is more complex, indicating the presence of at least two sulfur species discernable by TPR-S, which might be associated with surface reduction followed by bulk reduction of well-crystallized RuS₂ crystallites [13].

3.2.2. Relationship between HDS activity and ruthenium-sulfided species that reduce at high temperature

The areas of the peaks in the high-temperature zone of the TPR-S patterns are smaller in samples sulfided using hydrogen. This indicates that a smaller amount of sulfided species that reduce at high temperature are present on the catalytic surface.

It has been reported previously that the Ru-sulfided species that reduce at low temperature ($T < 633$ K) are not able to resist the drastic reaction conditions (high hydrogen concentration, high temperature) in thiophene HDS and suffer reduction, presumably to produce Ru⁰, in the course of the reaction [15]. It is expected then that the sulfided species that undergo reduction below 585 K in samples sulfided in H₂ or N₂ will be reduced in reaction conditions. Presumably, the sulfided species that reduce at high temperature will withstand the reaction conditions prevailing under HDS. So, it could be suggested that HDS catalytic activity is related to these species.

Table 1 reports the μ moles of H₂S evolved from the reduction at high temperature ($T > 585$ K) in samples sulfided in industrial conditions using N₂ or H₂. Analyzing Fig. 2 and Table 1, it can be seen that there is a direct correlation between HDS activity and the quantity of sulfided species that reduce at high temperature. This behavior suggests that HDS activity is related to the formation of ruthenium-sulfided species able to resist the reductive environment inside the HDT reactor. Our results indicate that (CH₃)₂S₂ is better sulfiding agent than CS₂ because is able to produce a larger amount of such species. The reason for this difference is not clear, since similar sulfur concentrations (~ 9500 ppm S) are used in both sulfidations.

In agreement with the loss in HDS activity when the sample is activated with hydrogen, Fig. 3 and Table 1 show a decrease in the presence of sulfided species in the high-temperature zone (see difference between dotted and solid lines in Fig. 3).

Additional TPR-S experiments performing the sulfidation step at 673 K with CS₂-C₇H₁₆ and (CH₃)₂S₂-C₇H₁₆ using H₂ gave rise to TPR-S patterns with no evidence of a sulfided phase in the high-temperature reduction zone. Fig. 4

Table 1

H₂S evolved from the reduction of the sulfided species in the high-temperature zone of the TPR-S patterns in Fig. 3 (μ mole H₂S)

(CH ₃) ₂ S ₂ -N ₂ , 260	(CH ₃) ₂ S ₂ -H ₂ , 174
CS ₂ -N ₂ , 165	CS ₂ -H ₂ , 124

Samples sulfided at $T = 503$ K and $P = 56$ kg/cm².

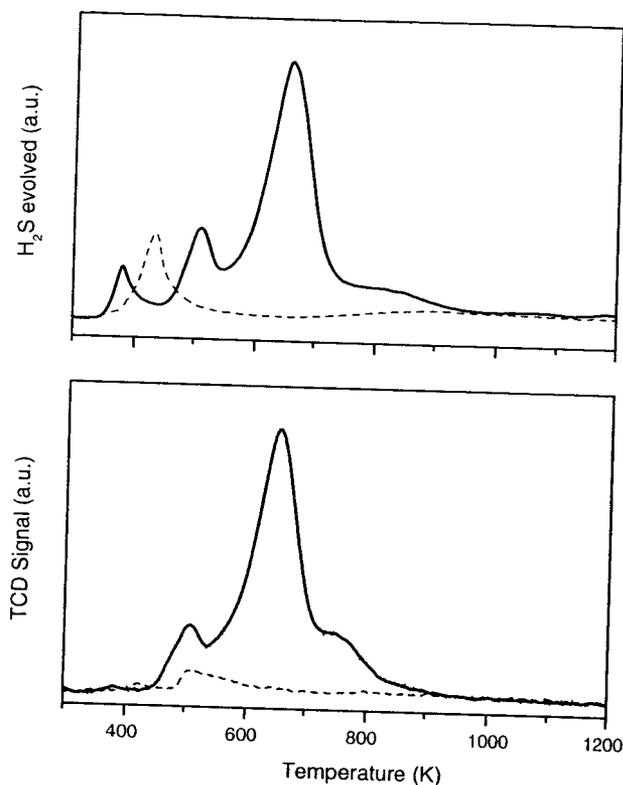


Fig. 4. TPR-S patterns of Ru (5%)/Al₂O₃ sulfided at $P = 56 \text{ kg/cm}^2$ using $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-H}_2$ in a H_2 gas stream at 503 K (solid lines) and 673 K (dashed lines).

compares the TPR-S patterns of the catalyst sulfided at 503 and 673 K in $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-H}_2$. A less pronounced but similar result is obtained using $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-H}_2$. The TPR-S patterns indicate that at 673 K, the ruthenium present on the catalyst suffers total reduction to produce only Ru^0 . This demonstrates that, when hydrogen is present in the reactor, the increase in the sulfidation temperature leads to an enhanced ruthenium reduction, even if high S concentration exists in the sulfidation stream ($\sim 9500 \text{ ppm S}$ in this case).

This behavior could explain the almost 50% loss in HDS activity reported in Fig. 2, when the sulfidation temperature increases from 503 to 573 K in a hydrogen-rich activation stream. It seems likely that as the sulfidation temperature is increased, more Ru^0 is formed in detriment of the sulfided ruthenium species. This result also indicates that the HDS activity is related to the presence of a well-sulfided and stable ruthenium phase.

3.3. TPR-S of catalysts sulfided at atmospheric pressure: evidence of oxide species in the catalyst

A detailed analysis of the TPR-S patterns in Fig. 3 shows that hydrogen consumption does not correspond with H_2S evolution. This behavior is more evident in the case of the catalyst sulfided with $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-H}_2$ (patterns b and d). This might indicate the presence of oxide species in the

catalyst. To explore this possibility, several TPR-S experiments were conducted with the catalyst sulfided at atmospheric pressure. Fig. 5 shows the results obtained with Ru (5%)/Al₂O₃ sulfided at 573 and 673 K in a $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ stream ($\sim 4700 \text{ ppm S}$). A comparison of H_2S evolution and H_2 consumption traces in the reduction of the sample sulfided at 573 K shows that hydrogen consumption is bigger than H_2S production. This means that part of the hydrogen is not used to reduce a sulfided compound. This behavior suggests the presence of oxide species on the catalytic surface. An increase in sulfidation temperature decreases the observed behavior, but not completely.

Fig. 6 shows the H_2 consumption pattern of the sulfided catalyst ($T = 503 \text{ K}$, $P = 56 \text{ kg/cm}^2$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-H}_2$) contacted after sulfidation with pure hydrogen during 15 min at the same temperature and pressure (solid line). Although the UV-vis detector shows the complete reduction of the catalyst, since no H_2S signal is produced during the TPR-S experiment, the H_2 consumption peak with maximum at $780 \text{ }^\circ\text{C}$ indicates the presence of some oxide species on the catalyst. For comparison purposes, the TPR-S patterns of a sulfided catalyst prevented from hydrogen contact after sulfidation (thick solid line) and of Al₂O₃ (thin solid line) are also shown.

The presence of such oxide species is difficult to explain since drying at high temperature and calcination were avoided during catalyst preparation. One possibility for their formation is through the alumina dissolution-crystallization

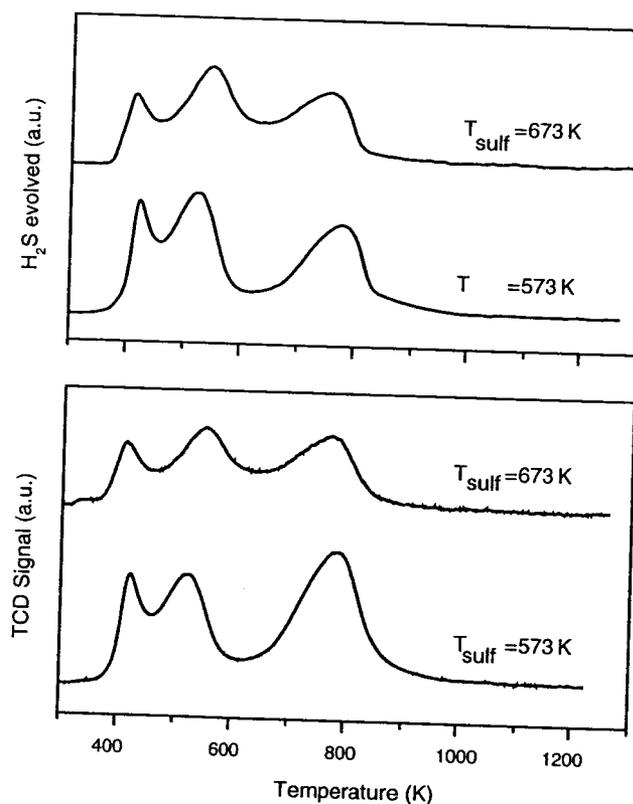


Fig. 5. Reduction patterns of Ru (5%)/Al₂O₃ sulfided at atmospheric pressure at 573 and 673 K in a $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ stream ($\sim 4700 \text{ ppm}$).

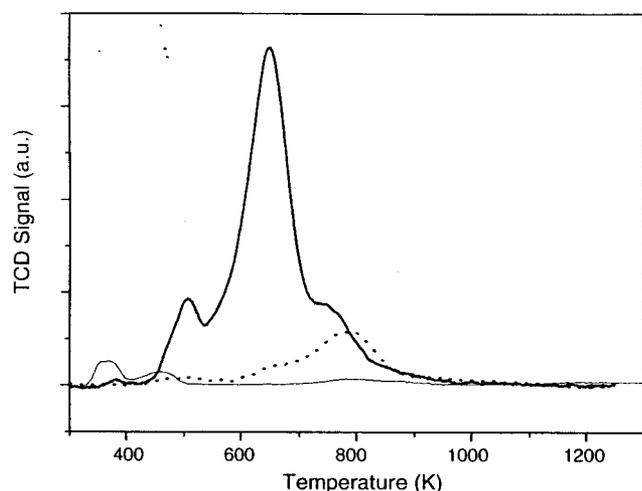


Fig. 6. H_2 consumption TPR-S patterns of Ru (5%)/ Al_2O_3 sulfided at 503 K, $P = 56 \text{ kg/cm}^2$, $(CH_3)_2S_2-C_7H_{16}-H_2$ after 15 min in pure H_2 at the same temperature and pressure (dotted line) and avoiding hydrogen contact (thick solid line). The thin solid line corresponds to the Al_2O_3 support.

process originated from the presence of HNO_3 during the catalyst preparation. The breaking of Al–O–Al bonds in a highly acidic medium would promote the formation of Ru–O–Al species on the catalytic surface, and consequently, a decrease in catalytic activity.

3.4. RuS_2 phase stability in reaction conditions at atmospheric pressure

To enquire if sulfiding with H_2S (6%)/ N_2 is a good alternative, some experiments were performed at industrial conditions ($P = 12 \text{ MPa}$) sulfiding at two different temperatures (503 and 673 K). The results are reported on Table 2. Comparing Fig. 2 and Table 2, one can see that higher HDS activity is obtained using H_2S (6%)/ N_2 . Table 2 also shows, in agreement with literature reports [4] that an increase in sulfidation temperature leads to an improvement in HDS activity.

In contrast, additional experiments performed in thiophene HDS at atmospheric pressure, showed no difference in catalytic activity as a function of sulfidation temperature (503 and 673 K). The HDS activities at 623 K for catalysts sulfided at 503 and 673 K were in both cases 4.5×10^{-7} mole thiophene $s^{-1} g^{-1}$. The explanation for this abnormal behavior could be found in the composition and particularly in the sulfur concentration of the feedstock used in each

Table 2
HDS catalytic activity of the Ru (5%)/ Al_2O_3 in the HDT with real feedstock

	X_{HDS}	$k_{HDS} \times 10^3 \text{ (ppm}^{-0.5} \text{ h}^{-1}\text{)}$
H_2S-N_2		
$T_{sulf} = 503 \text{ K}$	33.43	5.3
$T_{sulf} = 573 \text{ K}$	37.60	5.7

Catalyst sulfided at 12 MPa.

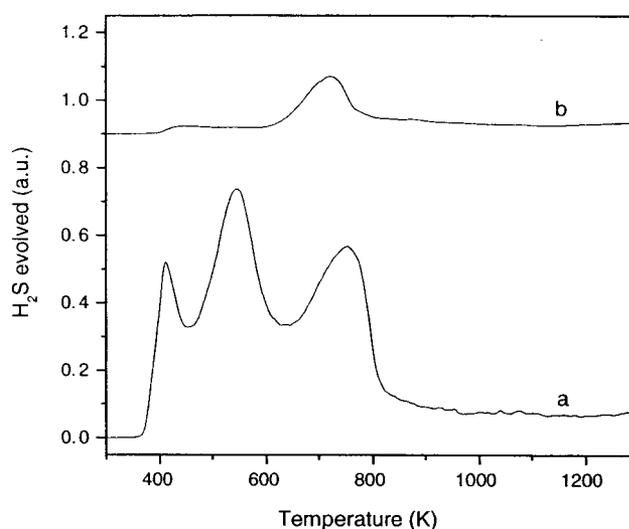


Fig. 7. H_2S production TPR-S patterns of Ru (5%)/ Al_2O_3 sulfided at 673 K in H_2S/N_2 (~4700 ppm S): (a) freshly sulfided catalyst and (b) after 48 h in thiophene HDS reaction conditions.

case. While in the HDS of thiophene the sulfur concentration in the reaction stream is 1100 ppm, during hydrotreatment with the real feedstock is 18,600 ppm. It seems likely that the higher sulfur concentration in the real feed HDS helps preserve the active phase and consequently the catalyst exhibits high HDS activity.

To corroborate the stability of the Ru-sulfided phase in thiophene HDS, TPR-S characterizations on catalysts freshly sulfided and after 48 h in reaction conditions were conducted. Fig. 7 shows the reduction patterns of the samples sulfided at 673 K. During the reaction test, almost all the Ru-sulfided phase is reduced, because it is not stable enough to resist the reaction conditions. This result is important since it shows that the Ru-sulfided phase obtained at sulfidation temperatures less or equal than 673 K is not stable and that high S concentration in the reaction stream is needed to preserve, at least in part, some Ru in the sulfided form, as in the case of the reaction tests with the real feed.

4. Conclusions

Differences in the catalytic performance of sulfided Ru (5%)/ Al_2O_3 during the HDS of a real feed were related to the nature of the sulfiding agent. In the present study, sulfidation with $(CH_3)_2S_2$ -naphtha- N_2 leads to higher HDS activity than sulfidation with CS_2 -naphtha- N_2 . However, sulfiding with H_2S (6%)/ N_2 gives the best results.

The use of hydrogen during sulfidation has opposite effects in hydrodesulfurization and aromatics hydrogenation; HDS decreases while hydrogenation is enhanced. Sulfidation in hydrogen must be avoided in order to obtain an active HDS catalyst.

TPR-S is a powerful characterization technique. From the shape of the reduction pattern, it can be proposed that sulfidation in the presence of hydrogen at industrial conditions (*T* and *P*), gives raise to a sulfur-depleted Ru surface active phase. In contrast, sulfidation under nitrogen leads to a reduction pattern that might be taken as evidence for surface reduction followed by bulk reduction of well-crystallized RuS₂ crystallites.

TPR-S experiments allowed to establish that there is a direct relationship between HDS catalytic activity and the quantity of Ru-sulfided species that are reduced at temperatures higher than 585 K.

The TPR-S patterns of catalysts after reaction conditions showed that almost all the Ru-sulfided phase is reduced in the course of the thiophene HDS reaction test, and that higher S amounts are required in the reactor feed to preserve the integrity of the active Ru-sulfided phase during reaction.

Acknowledgements

PCV and JRS acknowledge the IMP-FIES (FIES-98-118-II) and DGAPA-UNAM programs for financial support. PCV also acknowledges CONACyT. We also acknowledge Ivan Puente for the SEM characterization.

References

- [1] T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 67 (1981) 430.
- [2] M. Lacroix, N. Boutarfa, C. Guillard, M. Vrinat, M. Breyse, *J. Catal.* 120 (1989) 473.
- [3] H. Farag, D.D. Whiterhust, K. Sakanishi, I. Mochida, *Prepr. Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.* (1997).
- [4] J.A. De los Reyes, M. Vrinat, C. Geantet, M. Breyse, *Catal. Today* 10 (1991) 645.
- [5] R.A. Cocco, B.J. Tatarchuk, *Langmuir* 5 (1989) 1309.
- [6] M. Nagai, K. Koizumi, S. Omi, *Catal. Today* 35 (1997) 393.
- [7] G. Berhault, M. Lacroix, M. Breyse, F. Maugé, J.C. Lavalley, H. Nie, L. Qu, *J. Catal.* 178 (1998) 555.
- [8] J. Quartararo, S. Mignard, S. Kasztelan, *J. Catal.* 192 (2000) 307.
- [9] M. Breyse, M. Cattenot, V. Kougionas, J.C. Lavalley, F. Maugé, J.L. Portefaix, J.L. Zotin, *Catal. J.* 168 (1997) 143.
- [10] Y.J. Kuo, B.J. Tatarchuk, *J. Catal.* 112 (1988) 229.
- [11] S.J. Liaw, R. Lin, A. Raje, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 151 (1997) 423.
- [12] S. Göbölös, M. Lacroix, T. Decamp, M. Vrinat, M. Breyse, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100 (1991) 11.
- [13] B. Moraweck, G. Bergeret, M. Cattenot, V. Kougionas, C. Geantet, J.L. Portefaix, J.L. Zotin, M. Breyse, *J. Catal.* 165 (1997) 45.
- [14] Ch. Sun, M.J. Peltre, M. Briend, J. Blanchard, K. Fajerweg, J.M. Krafft, M. Breyse, M. Cattenot, M. Lacroix, *Appl. Catal. A Gen.* 245 (2003) 245.
- [15] P. Castillo-Villalón, J. Ramírez, *Actas Del XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 15–21 Septiembre, Porlamar Isla Margarita, Venezuela, 2002.

An UV-Visible study of the stability of the ruthenium hexaammine cation in BEA zeolites—comparison with NaY

Perla Castillo-Villalón,^a Jorge Ramírez,^a Marie-Jeanne Peltre,^b Catherine Louis^b and Pascale Massiani^{*b}

^a UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, Lab. 225, Conjunto E, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F. C.P. 04510, México

^b Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR 7609 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France. E-mail: massiani@ccr.jussieu.fr

Received 5th February 2004, Accepted 8th March 2004

First published as an Advance Article on the web 23rd April 2004

A series of Ru/zeolites with Ru content in the range of 1–7 wt.% was prepared by cationic exchange in an aqueous $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ solution, at room temperature, of two H-BEA (different particle sizes but same Si/Al ratio of 13), a Cs-BEA (Si/Al = 13) and a NaY (Si/Al = 2.4), zeolitic supports. The quantitative UV-Visible analysis of the solutions during exchange showed that about 90% of the exchange process was over within the first hour of contact between the zeolite and the solution. This analysis also provided an accurate measurement of Ru content in the solids in real time and gave access to the Ru exchange capacities of the zeolitic supports. Diffuse reflectance UV-Visible spectroscopy showed that the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cations were exchanged as such in all the BEA zeolites and were not modified after storage of the solids for several months in ambient conditions. On the contrary, the Ru hexaammine cations in NaY were gradually transformed into the Ru-red-wine $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$ and Ru-brown $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_5]^{7+}$ cationic trimers, in agreement with literature data. The transformation rate increased with the Ru loading. The reasons for the higher stability of the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cations in the BEA series than in NaY are discussed.

Introduction

Ruthenium-supported catalysts are versatile solids, which show activity in many reactions such as the reduction of nitrogen oxides to molecular nitrogen,^{1,2} hydrogenation of carbon monoxide to methane^{3,7} or Fischer–Tropsch synthesis and water–gas shift conversion.^{8–11} Supported-Ru catalysts also received considerable interest in the field of ammonia synthesis,^{12–18} in particular the Ru/AC–K system (Ru deposited on activated carbon promoted by K), which was developed for industrial use.¹⁹ Ru supported on oxides also behave, after sulfidation, as promising catalysts for the catalytic hydrogenation of aromatics in the presence of H_2S .^{20–22}

Among the supports used to disperse ruthenium, special attention has been devoted to zeolites, in particular to X and Y^{11,14,16,22–31} that have the same faujasite structure (FAU). It was shown that the more acidic the faujasite, the higher the activity of supported Ru sulfide in the hydrogenation of tetralin and toluene.^{22,27} In contrast, for ammonia synthesis,^{14,16,28} faujasites with more basic character lead to more active Ru^o/zeolite catalysts. In most cases,^{14,16,22,24–32} ruthenium was introduced into FAU by cationic exchange of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in an aqueous solution. This complex is relatively stable in water at room temperature against hydrolysis,³³ but after exchange into FAU and storage in ambient conditions, it is readily transformed into the so-called Ru-red-wine $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$ and Ru-brown $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_5]^{7+}$ trimers.^{9,15,26,30,31} A similar trimerization was described for $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{3+}$ in Y and it was proposed to perform the exchange in deoxygenated water and to bubble an inert gas into the exchange solution to avoid modification of the ruthenium complex.^{23,34,35} Although high dispersions of Ru in FAU were usually reported after reduction,^{5,14,16,24} it

was also noted that larger Ru^o particles could arise from the Ru trimers.¹⁵

Few zeolitic supports with a structure different from FAU,^{2,29,32,36–39} and few mesoporous ones^{38,40,41} were used to disperse Ru metal particles. In particular, acidic H-BEA was tested as a support for Ru in the reactions of hydrogenolysis of 1.1a.6.10b-tetrahydro-1,6-methanodibenzofa,e]cyclopropa-[c]cycloheptene²⁹ and of hydrogenation of cinnamaldehyde.³⁸ Since its discovery in 1967,⁴² BEA zeolite has attracted strong interest, due to its large pore size (main channel system with diameter 6.6×7.7 Å),^{43–45} which allows easier diffusion of the reactants than in small pore zeolites, and to its activity in the transformation of many petrochemicals and fine chemicals, illustrated for instance by the development of the industrial BEA catalyst for the alkylation of benzene to cumene.⁴⁶ It was proposed⁴⁷ that the high activity of acidic BEA comes from the high defect content and high flexibility of its crystalline structure, shown by the reversible opening of the framework Si–O–Al linkages upon hydration–dehydration treatments.^{48,49} Classically, BEA is synthesized with a framework of Si/Al ratio above 13,⁵⁰ higher than in Y (Si/Al = 2.4).

Interestingly, it was reported that fresh $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -exchanged H-BEA remained white during prolonged exposure to air at room temperature, whereas, in the same study, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -exchanged NaY turned pink after a few weeks.³² The authors noted that the changes of both the Si/Al ratio and the structure type could affect the electronic environment of the Ru complex and lead to a different stability of the complex. However, the Ru loadings were very low in the H-BEA samples (<0.3 wt.%) and few data on the characteristics of the exchanged $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cations were given.

These data prompted us to undertake a systematic study of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ exchanged BEA and to compare the stability of

the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ complex in this zeolite when exposed to ambient conditions, with that in NaY taken as a reference support. The extent of the cationic exchange in solution *versus* time and the characteristics of the Ru species in the solids were determined by UV-Visible and EPR spectroscopies which are informative techniques to identify the nature of Ru^{3+} complexes.^{15,23,25,30,31,41,51} It may be noted that Ru^{3+} complexed by ammine ligands has an octahedral low spin d^5 configuration, so that d-d transitions are expected from the ${}^2T_{2g}$ ground state and the effective electron spin is $S = 1/2$.

Experimental

Supports

Two parent BEA zeolites with the same BEA structure and Si/Al ratio of 13 were used as supports: H-ENI, which was provided in its acidic form by Enitecnologie-Italy, and TEA-H-RIPP, provided in its template-containing form by the Research Institute of Petroleum Processing (China). TEM micrographs (not shown) showed that H-ENI was made of aggregates of very small zeolitic crystals (sizes below 100 nm) while the crystals of TEA-H-RIPP were significantly larger (around 0.5 μm in diameter). TEA-H-RIPP was calcined for 5 h at 500 °C to obtain acidic H-RIPP. Calcination was performed in an air flow (1 L min^{-1} g^{-1}) using a slow heating ramp (0.5 °C min^{-1}) to avoid framework dealumination.⁴⁹ The Cs-ENI sample was obtained by three successive exchanges of H-ENI with a 1 molar aqueous solution of CsCl (1 g of zeolite for 16 mL of solution). After 24 h, the solids were recovered by centrifugation, washed 3 times under stirring with 1 L of deionised water, and dried at room temperature. The reference NaY support was provided by Union Carbide (sodium form, Si/Al = 2.4) and it showed crystallites about 4 μm in diameter.

Ru/zeolite preparation

Increasing amounts of Ru were introduced into the H-ENI, H-RIPP, Cs-ENI and NaY zeolitic supports by exchanging 1 g of zeolite in various volumes (54 to 640 mL per g of zeolite) of a 2.5×10^{-3} M aqueous solution of $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ (Alfa Aesar, 99.9% pure) (Table 1). The suspensions were stirred in ambient conditions and small aliquots (<1 mL) of solution were periodically collected for UV-Visible analysis. After 24 h, the solids were recovered by centrifugation (the solution was again analysed), washed 3 times under stirring with 1 L of deionised water, dried at room temperature for 5 days in a desiccator containing P_2O_5 , and finally stored in ambient conditions before characterizations. The Ru supported samples are henceforth referred to as Ru_xZ , where x is the Ru

loading (wt.%) expressed as g of Ru per g of dry Ru-free zeolite support $\times 100$ (as measured by chemical analysis) and Z is the type of zeolitic support.

Characterization

The chemical composition (contents of Al, Si, Cs and Ru) of the samples was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) in the Central Analysis Service of the CNRS (France).

The X-ray diffractograms were registered on a Siemens D500 X-ray diffractometer (Cu K α , wavelength = 1.54 Å) in the scanning range from 4° to 35° (2 θ).

The N_2 adsorption-desorption isotherms were performed on an ASAP 2010 (Micromeritics) apparatus after evacuating the samples for one night at 300 °C. The microporous volumes were calculated using the t -plot method.

The UV-Visible spectra were recorded in transmission (solutions) and diffuse reflectance (solids) modes on a Cary 5E spectrometer equipped with a Cary 4/5 diffuse reflection sphere. The baseline was recorded using a polytetrafluoroethylene reference.

The EPR spectra of Ru^{3+} were recorded at 77 K on a Bruker ESP 300 spectrometer operating at 9.3 GHz (X band). A field modulation of 100 MHz, a modulation width of 10 Gauss and a microwave power of 10 mW were used.

Results

Structural characteristics of the parent zeolites

The XRD data of NaY (Fig. 1a) is fully consistent with highly crystalline FAU whereas those of acidic H-RIPP (Fig. 1b) and H-ENI (Fig. 1c) are characteristic of the BEA structure.⁵² For the BEA samples, the smaller intensity and slight broadening of most of the diffraction peaks of H-ENI as compared to the H-RIPP ones are consistent with the smaller size of the BEA crystallites in this material (see Experimental section). The different crystal sizes are in line with the shapes of the N_2 physisorption isotherms. Indeed, the isotherm of H-RIPP is typical of a microporous solid with negligible external surface area (Fig. 2b) whereas the isotherm of H-ENI (Fig. 2c) shows adsorption of N_2 both in micropores (steep increase at P/P_0 below 0.01) and on meso- and macroporous ill-defined surfaces (progressive increase at P/P_0 between 0.01 to 0.9, almost no hysteresis upon desorption). In line with this, the microporous volume is smaller in H-ENI than in H-RIPP. Moreover, the two values are slightly smaller than for NaY (Table 1) which shows the typical type I N_2 adsorption isotherm profile of highly crystalline microporous zeolites with no mesopores (Fig. 2a). The smaller crystallite size, lower

Table 1 Conditions of exchange and physicochemical properties of the parent and $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -exchanged zeolites

Parent zeolites				[$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -exchanged zeolites Sample name	Conditions of exchange ^b /L g^{-1}	Ru content in zeolites ^c (wt.%)	
Sample	Si/Al ^a	Alkali/ Al ^a	Microporous volume /mL g^{-1}			from UV-Visible in solution	from chemical analysis
H-RIPP	13	—	0.26	$\text{Ru}_{1.4}\text{H-RIPP}$	0.060	1.5	1.4
				$\text{Ru}_{2.7}\text{H-RIPP}$	0.180	3.1	2.7
H-ENI	13	—	0.22	$\text{Ru}_{1.6}\text{H-ENI}$	0.180	1.2	1.6
Cs-ENI	13	0.5	0.19	$\text{Ru}_{1.9}\text{Cs-ENI}$	0.180	1.7	1.9
NaY	2.4	1	0.29	$\text{Ru}_{1.4}\text{NaY}$	0.054	1.3	1.4
				$\text{Ru}_{3.0}\text{NaY}$	0.110	2.7	3.0
				$\text{Ru}_{7.5}\text{NaY}$	0.320	7.4	7.5
				$\text{Ru}_{7.3}\text{NaY}$	0.640	6.8	7.3

^a Atomic ratio. ^b Volume of 2.5×10^{-3} M $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ solution per weight of dry zeolite in the suspension. ^c Weight of Ru per weight of dry zeolitic support (in %).

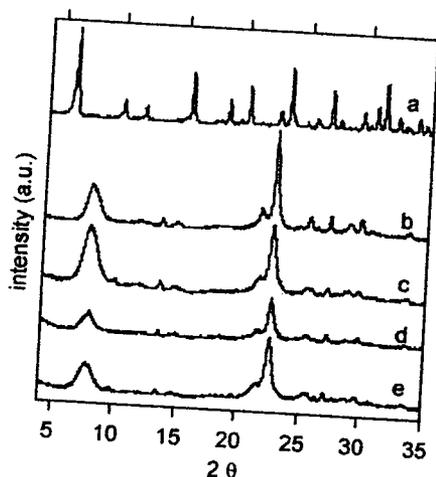


Fig. 1 X-ray diffractograms of samples (a) NaY, (b) H-RIPP, (c) H-ENI, (d) Cs-ENI and (e) Ru_{1.6}H-ENI.

crystallinity, different isotherm shape and slightly smaller microporous volume in H-ENI than in H-RIPP show that H-ENI is a more defective BEA parent sample than H-RIPP.

The BEA crystalline structure was preserved upon exchange with Cs⁺ and [Ru(NH₃)₆]³⁺, as illustrated by the representative X-ray diffractograms of samples Cs-ENI (Fig. 1d) and Ru_{1.6}H-RIPP (Fig. 1e). The lower intensity of the diffraction peaks for Cs-ENI is due to the high X-ray absorption by the heavy Cs alkali. The bulky Cs⁺ cations also induced a small loss of microporous volume (Table 1) with no change of the shape of the N₂ physisorption isotherm (not shown).

[Ru(NH₃)₆]³⁺ exchange in solution

UV-Visible spectroscopy was used to follow the exchange of the compensating charge cations by the [Ru(NH₃)₆]³⁺ complex in the various zeolitic supports. Firstly, a calibration curve was established from Ru(NH₃)₆Cl₃ aqueous solutions with increasing concentrations (0.2 to 2.5 × 10⁻³ M). Whatever the concentration, the solutions were colorless and they all showed the typical UV-Visible spectrum of [Ru(NH₃)₆]³⁺ cations with an intense band at 275 nm and a weak one at

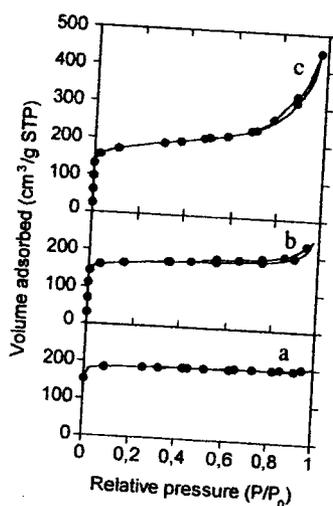


Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms of parent zeolites (a) NaY, (b) H-RIPP and (c) H-ENI.

330 nm (Fig. 3A, a). The first band is assigned to the NH₃ → Ru³⁺ charge transfer while the second one corresponds to d-d transitions of the [Ru(NH₃)₆]³⁺ complex.^{25,53,54} The increase in intensity of the two bands with the Ru concentration, without appearance of band shifts or new signals, indicates that the coordination sphere of [Ru(NH₃)₆]³⁺ did not change with concentration. This allowed us to plot the intensity of the main band as a function of the [Ru(NH₃)₆]³⁺ concentration and thus to obtain a calibration curve that is linear in the concentration range under study (Fig. 3B).

Next, the calibration curve was used to evaluate the [Ru(NH₃)₆]³⁺ consumption from the solutions during exchange of the zeolites. Four small aliquots (<1 mL) of solutions were collected during exchange (after about 10 min, 1, 2 and 5 h) and analyzed by UV-Visible spectroscopy. These aliquots were always colorless and the shape of their UV-Visible spectra (Fig. 3A, b) was exactly the same as for the fresh 2.5 × 10⁻³ M [Ru(NH₃)₆]³⁺ exchange solution, indicating that the presence of zeolites in the suspension did not change the speciation of the [Ru(NH₃)₆]³⁺ cations in solution. Therefore, the intensity of the band at 275 nm gave, by comparison with the calibration curve (Fig. 3B), a measurement of the [Ru(NH₃)₆]³⁺ concentration in solution, which was then used to deduce the amount of Ru exchanged in the zeolite (note that the decrease in the volume of solution and the amount of Ru removed from suspension with aliquot withdrawals were taken into account in the calculations). For all the samples, the evolution with time of the Ru contents in the solids indicated that most of the exchange process (about 90%) took place within the first hour of contact (curves not shown). Moreover, the Ru contents in the zeolites after 24 h of exchange estimated from UV-Visible are fully consistent with those obtained by chemical analysis (the two last columns in Table 1).

Ru contents in the zeolites

Fig. 4 reports the Ru contents in the zeolites as a function of the Ru contents in solution during exchange. Whatever the parent zeolite, the content in the solid increased with the Ru content in solution, but the maximum level of exchange varied with the zeolitic support. In the case of NaY, which is the Al richest support and therefore contains the highest number of exchangeable sites, almost all the [Ru(NH₃)₆]³⁺ cations present in solution were exchanged into the zeolite up to a Ru amount of about 7.5 wt.%, as shown by the superimposition of the curve with that of 100% yield of exchange (dotted line, Fig. 4). Beyond this Ru amount, a plateau was reached, giving a maximum Ru content in NaY of about 7.5 wt.% (Table 1). For H-RIPP, the yield of exchange was also 100% at Ru loadings below about 3 wt.%, but the plateau was reached at a much lower concentration and, for a Ru content in solution of 4.5 wt.%, the Ru content in H-RIPP was 2.7 wt.% only (Fig. 4). The highest exchange level was even lower for H-ENI and Cs-ENI (Fig. 4) and the Ru content in the solids

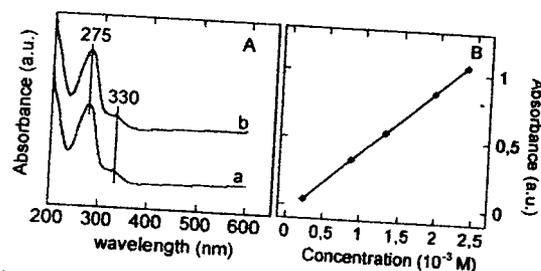


Fig. 3 (A) UV-Visible spectra of (a) Ru(NH₃)₆Cl₃ in solution (1.2 × 10⁻³ M) and (b) an aliquot of solution after 2 h of exchange during the preparation of Ru_{1.6}H-ENI; (B) calibration curve obtained from the intensity of the band at 275 nm as a function of the Ru concentration.

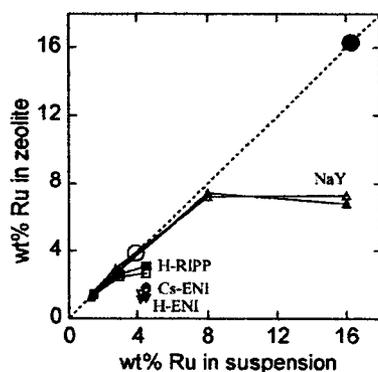


Fig. 4 Ru contents (wt.%) measured by UV-Visible spectroscopy (full symbols) and chemical analyses (open symbols) in H-RIPP (■, □), H-ENI (▼, ▽), Cs-ENI (●, ○) and NaY (▲, △) as a function of the Ru contents (wt.%) in the exchange solutions. Comparison with the nominal Ru contents expected from (i) 100% yield of Ru exchange (dotted straight line) and from (ii) full exchange of the cationic sites of BEA (○) and NaY (●) by the trivalent Ru precursor (see Discussion section).

never exceeded 1.9 wt.% in spite of attempts to increase it by increasing the Ru concentration of the exchange solution (up to 5×10^{-3} M).

UV-Visible study of the exchanged Ru species

Fig. 5 shows the UV-Visible spectra of the Ru/zeolites after drying at room temperature for five days (fresh samples, Fig. 5A) and after three months in ambient conditions (aged samples, Fig. 5B). For comparison, the figure also reports a spectrum of $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ in solution (Fig. 5A, h).

After exchange, the fresh $\text{Ru}_{1.6}\text{H-ENI}$ and $\text{Ru}_{1.4}\text{H-RIPP}$ samples with low Ru loading were white. Their UV-Visible spectra (Fig. 5A, a, c) showed a band at 275 nm and a band with lower intensity at about 345 nm, as for $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ in solution (Fig. 5A, h), suggesting that the Ru species in these zeolites are $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cations. However, compared to the absorption bands of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in solution, one can note that the d-d band has a relatively higher intensity in the solid and is slightly shifted (330 to 345 nm).

After three months in ambient conditions, the aged $\text{Ru}_{1.6}\text{H-ENI}$ and $\text{Ru}_{1.4}\text{H-RIPP}$ samples were still white, and their

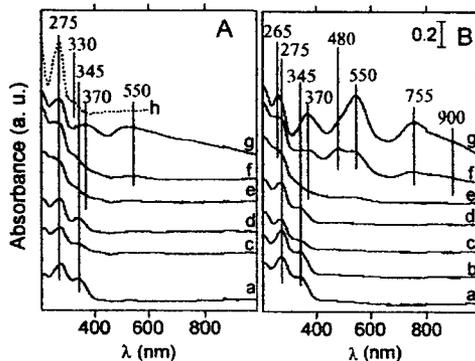


Fig. 5 UV-Visible spectra of the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -exchanged zeolites (A) freshly prepared (after 5 days of drying) and (B) after 3 months in ambient conditions: (a) $\text{Ru}_{1.6}\text{H-ENI}$, (b) $\text{Ru}_{1.9}\text{Cs-ENI}$, (c) $\text{Ru}_{1.4}\text{H-RIPP}$, (d) $\text{Ru}_{2.7}\text{H-RIPP}$, (e) $\text{Ru}_{1.4}\text{NaY}$, (f) $\text{Ru}_{3.0}\text{NaY}$ and (g) $\text{Ru}_{7.5}\text{NaY}$; (Ah) UV-visible spectrum of $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ in solution (1.2×10^{-3} M).

UV-Visible spectra (Fig. 5B, a, c) were not different from those of the fresh samples. The spectrum of aged $\text{Ru}_{1.9}\text{Cs-ENI}$ (Fig. 5B, b) (not recorded for the fresh sample) was also identical to that of aged $\text{Ru}_{1.6}\text{H-ENI}$ (Fig. 5B, a). Moreover, both fresh and aged $\text{Ru}_{2.7}\text{H-RIPP}$ containing twice more Ru were also white, and their UV-Visible spectra (Fig. 5A and 5B, d) were the same as for the H-RIPP sample with lower Ru content (Fig. 5A and 5B, c) except for a slightly higher relative intensity of the d-d band at 345 nm (compare curves c and d in Fig. 5).

In contrast, the UV-Visible spectra of the Ru/NaY samples were strongly different from that of $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ in solution, whatever the Ru content and the aging time of the solids. For $\text{Ru}_{1.4}\text{NaY}$ with the lowest Ru loading, the spectra of the fresh and aged samples showed a main broad band below 275 nm, which is clearly the envelope of several bands (Fig. 5A and 5B, e). A shoulder was observed at around 345 nm as for Ru/BEA, but with a lower relative intensity compared to that of the solution (Fig. 5A, h). In addition, a weak broad band appeared in the 500–600 nm range after 3 months of aging (Fig. 5B, e), indicating the presence of new Ru species, also attested by the color change of the sample from white to pale pink.

At higher Ru loadings, the fresh Ru/NaY samples were already light pink (fresh $\text{Ru}_{3.0}\text{NaY}$) or intense pink (fresh $\text{Ru}_{7.5}\text{NaY}$) just after drying and the intensity of the 500–600 nm broad band increased with the Ru content (Fig. 5A, f, g). After aging (Fig. 5B f, g), this absorption became predominant and better resolved since two bands were visible at 480 and 550 nm while other intense bands were observed at 370 and 755 nm. The samples were also more colorful, purple for aged $\text{Ru}_{3.0}\text{NaY}$ and dark-purple for aged $\text{Ru}_{7.5}\text{NaY}$. From the literature data gathered in Table 2, the band at 550 nm is typical of the Ru-red-wine trimer $(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O-Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{-O-Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$ whereas that at 480 nm is characteristic of the Ru-brown trimer $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-O-Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{-O-Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_5]^{7+}$. Those at 370 nm and 755 nm, as well as the band visible at 265 nm (Fig. 5B, f, g), belong to the two species (Table 2). Note that the shoulder at about 900 nm in Fig. 5B, f, g can be attributed to the Ru-brown species (Table 2). All these bands indicate that $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ is not stable in NaY in ambient conditions, but is oxidatively oligomerized into Ru-red and then Ru-brown trimers.

Spectroscopic study after long aging (18 months)

Further insights on the state of the Ru complexes in the various supports and on their stability upon aging in a room atmosphere were obtained by recording the UV-Visible (Fig. 6A) and EPR (Fig. 6B) spectra of the samples with Ru loadings in the 1.4–1.9 wt.% range after 18 months of aging in ambient conditions (the spectra of Ru-richer $\text{Ru}_{7.5}\text{NaY}$ were also registered for comparison). For all BEA samples, the UV-Visible spectra strongly look like those obtained at shorter aging time, except for the presence of a very weak band of Ru-red at 550 nm that is slightly more visible for $\text{Ru}_{1.9}\text{Cs-ENI}$ (Fig. 6A, b). As expected, the UV-Visible signals typical of Ru-red and Ru-brown were much more intense for both $\text{Ru}_{1.4}\text{NaY}$ and $\text{Ru}_{7.5}\text{NaY}$ (Fig. 6A, d, e).

Despite the strong differences in the UV-Visible spectra, all Ru/BEA and Ru/NaY samples gave rather similar EPR spectra (Figs. 6B, a–e) which are slightly less symmetric than the spectrum of the frozen 2.5×10^{-3} M $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ solution (Fig. 6B, f). According to Goldwasser *et al.*³⁰ and Carl and Larsen,³² who obtained similar signals in very close conditions (Table 3), these signals can be attributed to $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cations exchanged in zeolites. As a reference, Table 3 also reports the g values of $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6$ in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ given in the literature.⁵⁶

Table 2 Ranges of the UV-Visible bands (in nm) reported in the literature for various Ru complexes and comparison with the bands for the aged Ru/NaY and Ru/BEA series

Ru compound	[Ru(NH ₃) ₆] ³⁺ in solution	Ru-red	Ru-brown	Ru/BEA	Ru/NaY
References	Ref. 15, 25, 26, 39	Ref. 15, 23, 25, 29, 39, 48, 51	Ref. 23, 25, 26, 51	This work (after 3 month aging)	
UV-Visible bands/nm	265–280 325	245–280 375–390 530–555 755–780	255 350–380 465–490 769 900–1150 1400	275 345	265 370 480 550 755 900 n.d. ^a

^a Not determined.

Discussion

Exchange capacities

The number of exchangeable cationic sites (*i.e.* number of Al atoms) per framework tetrahedra of zeolites is given by the atomic ratio Al/[Al + Si], which can also be expressed as 1/[1 + Si/Al] where Si/Al is the framework Si/Al ratio. In the case of a trivalent cation such as [Ru(NH₃)₆]³⁺, this ratio has to be divided by 3 to calculate the number of counter cations ensuring framework charge balance. Therefore, the nominal Ru loading that can be expected from exchange of all the cationic sites, is given by eqn. (1):

$$(\text{Ru wt.}\%)_{\text{nom}} = \left[\frac{101 \times [1/3(1 + \text{Si}/\text{Al})]}{60} \right] \times 100 = 56.11/[1 + (\text{Si}/\text{Al})] \quad (1)$$

in which (i) 101 is the atomic weight of Ru, (ii) Si/Al is the framework atomic Si/Al ratio and (iii) 60 is the molar weight of a tetrahedral framework unit (SiO₂ ~ AlO₂).

From this equation, the nominal Ru loading is 4 wt.% in the BEA series (Si/Al = 13 for the two BEA's) and 16.5 wt.% in NaY (Si/Al = 2.4). The report of these values on Fig. 4 (open and full circles for BEA and NaY, respectively) shows that the nominal loadings were never reached experimentally, indicating that part of the cationic sites was not exchanged by the Ru hexaammine complex.

Several proposals can be made to explain that the levels of Ru exchange remained below the cationic exchange capacities in both BEA and FAU. The size of the Ru hexaammine complex should not be a key parameter since the diameter of the [Ru(NH₃)₅N₂]³⁺ complex, similar to that of [Ru(NH₃)₆]³⁺,

was reported⁵⁷ to be 5.4 Å, which is significantly smaller than the diameter of the main channels of BEA (7.7 × 6.6 Å)⁴⁵ or Y (7.4 × 7.4 Å)⁴⁵ zeolites. Nevertheless, the diffusion of this complex could be hindered in the second channel system of BEA with a close diameter (5.6 × 5.6 Å).⁴⁵ Also, it has been reported that exchange by multivalent cations can be hindered in the case of silica-rich zeolites, due to the few framework Al atoms and therefore the large distances between framework negative charges.⁵⁸ Such a limitation could take place in our samples, but it should be more important in the Al-poorer BEA series (7.2 Al per 100 tetrahedra) than in NaY (29.5 Al per 100 tetrahedra). This is not verified since the maximum Ru contents reached experimentally represents about 70% of the nominal content for Ru_{2.7}H-RIPP (2.7 wt.% of Ru as compared to 4 wt.%), but only about 45% for Ru_{7.5}NaY (7.5 wt.% of Ru as compared to 16.5 wt.%). Therefore, additional factors have to be considered.

BEA is described as a highly defective structure, made of two isomorphous crystalline networks.^{43,44} It is usually synthesised in the form of small crystallites (<1 μm) rich in surface silanols (intense IR band at 3735–3745 cm⁻¹ for dehydrated BEA).^{49,50} In addition, FT-IR⁴⁹ and ²⁷Al MAS NMR⁵⁰ spectroscopies revealed that reversible openings of the Al–O–Si framework linkages may occur in this structure upon dehydration–rehydration treatments leading to the presence of octahedral framework Al species in the hydrated samples. Therefore, it can be assumed that part of the exchangeable cationic sites are lost when BEA zeolite is put in the exchange aqueous solution, due to the transformation of part of the tetrahedral framework Al sites into octahedral ones. These sites are still attached to the framework, but do not generate negatively charged framework any longer. Moreover, it can be expected that the higher the content of defects in the zeolite, the higher the effect of Al–O–Si framework opening, which could explain why the maximum Ru content is lower in the more defective H-ENI and Cs-ENI supports than in H-RIPP

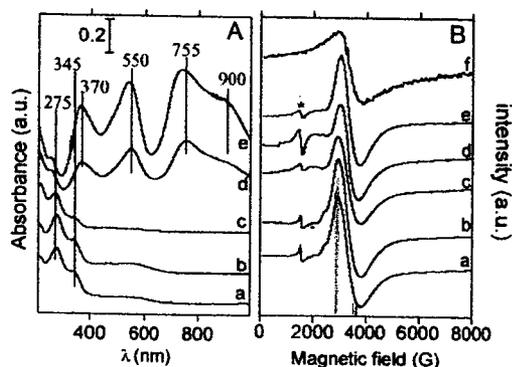


Fig. 6 (A) UV-Visible spectra and (B) EPR spectra recorded at 77 K of samples (a) Ru_{1.6}H-ENI, (b) Ru_{1.9}Cs-ENI, (c) Ru_{1.4}H-RIPP (d) Ru_{1.4}NaY and (e) Ru_{7.5}NaY (gain/4 for EPR) after aging 18 months in ambient conditions; (f) 2.5 × 10⁻³M Ru(NH₃)₆Cl₃ solution (gain × 32 for EPR). *: EPR signal of Fe³⁺ impurity.

Table 3 EPR parameters at 77 K of Ru³⁺ in the various zeolites after 18 months aging in ambient conditions; comparison with bibliographic data

Samples	g _⊥	g _∥	Reference
Ru _{7.5} NaY	2.20	1.76	This work
Ru _{1.4} NaY	2.24	1.79	This work
Ru _{1.6} H-ENI	2.28	1.73	This work
Ru _{1.9} Cs-ENI	2.27	1.74	This work
Ru _{1.5} H-RIPP	2.25	1.73	This work
Ru-NaX	2.23	1.74	Ref. 30
Ru-NaY	2.18	1.76	Ref. 30
Ru-BEA	2.11	1.72	Ref. 32
Ru(NH ₃) ₆ in [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	2.06	1.72	Ref. 56

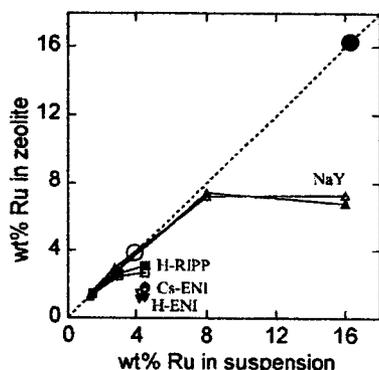


Fig. 4 Ru contents (wt.%) measured by UV-Visible spectroscopy (full symbols) and chemical analyses (open symbols) in H-RIPP (■, □), H-ENI (▼, ▽), Cs-ENI (●, ○) and NaY (▲, △) as a function of the Ru contents (wt.%) in the exchange solutions. Comparison with the nominal Ru contents expected from (i) 100% yield of Ru exchange (dotted straight line) and from (ii) full exchange of the cationic sites of BEA (○) and NaY (●) by the trivalent Ru precursor (see Discussion section).

never exceeded 1.9 wt.% in spite of attempts to increase it by increasing the Ru concentration of the exchange solution (up to 5×10^{-3} M).

UV-Visible study of the exchanged Ru species

Fig. 5 shows the UV-Visible spectra of the Ru/zeolites after drying at room temperature for five days (fresh samples, Fig. 5A) and after three months in ambient conditions (aged samples, Fig. 5B). For comparison, the figure also reports a spectrum of $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ in solution (Fig. 5A, h).

After exchange, the fresh $\text{Ru}_{1.6}\text{H-ENI}$ and $\text{Ru}_{1.4}\text{H-RIPP}$ samples with low Ru loading were white. Their UV-Visible spectra (Fig. 5A, a, c) showed a band at 275 nm and a band with lower intensity at about 345 nm, as for $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ in solution (Fig. 5A, h), suggesting that the Ru species in these zeolites are $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cations. However, compared to the absorption bands of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in solution, one can note that the d-d band has a relatively higher intensity in the solid and is slightly shifted (330 to 345 nm).

After three months in ambient conditions, the aged $\text{Ru}_{1.6}\text{H-ENI}$ and $\text{Ru}_{1.4}\text{H-RIPP}$ samples were still white, and their

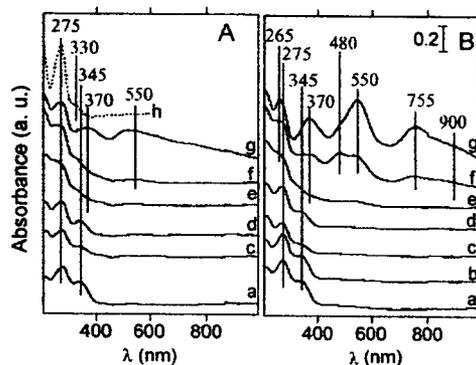


Fig. 5 UV-Visible spectra of the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -exchanged zeolites (A) freshly prepared (after 5 days of drying) and (B) after 3 months in ambient conditions: (a) $\text{Ru}_{1.6}\text{H-ENI}$, (b) $\text{Ru}_{1.9}\text{Cs-ENI}$, (c) $\text{Ru}_{1.4}\text{H-RIPP}$, (d) $\text{Ru}_{2.7}\text{H-RIPP}$, (e) $\text{Ru}_{1.4}\text{NaY}$, (f) $\text{Ru}_{3.0}\text{NaY}$ and (g) $\text{Ru}_{7.5}\text{NaY}$; (h) UV-visible spectrum of $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ in solution (1.2×10^{-3} M).

UV-Visible spectra (Fig. 5B, a, c) were not different from those of the fresh samples. The spectrum of aged $\text{Ru}_{1.9}\text{Cs-ENI}$ (Fig. 5B, b) (not recorded for the fresh sample) was also identical to that of aged $\text{Ru}_{1.6}\text{H-ENI}$ (Fig. 5B, a). Moreover, both fresh and aged $\text{Ru}_{2.7}\text{H-RIPP}$ containing twice more Ru were also white, and their UV-Visible spectra (Fig. 5A and 5B, d) were the same as for the H-RIPP sample with lower Ru content (Fig. 5A and 5B, c) except for a slightly higher relative intensity of the d-d band at 345 nm (compare curves c and d in Fig. 5).

In contrast, the UV-Visible spectra of the Ru/NaY samples were strongly different from that of $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ in solution, whatever the Ru content and the aging time of the solids. For $\text{Ru}_{1.4}\text{NaY}$ with the lowest Ru loading, the spectra of the fresh and aged samples showed a main broad band below 275 nm, which is clearly the envelope of several bands (Fig. 5A and 5B, e). A shoulder was observed at around 345 nm as for Ru/BEA, but with a lower relative intensity compared to that of the solution (Fig. 5A, h). In addition, a weak broad band appeared in the 500–600 nm range after 3 months of aging (Fig. 5B, e), indicating the presence of new Ru species, also attested by the color change of the sample from white to pale pink.

At higher Ru loadings, the fresh Ru/NaY samples were already light pink (fresh $\text{Ru}_{3.0}\text{NaY}$) or intense pink (fresh $\text{Ru}_{7.5}\text{NaY}$) just after drying and the intensity of the 500–600 nm broad band increased with the Ru content (Fig. 5A, f, g). After aging (Fig. 5B f, g), this absorption became predominant and better resolved since two bands were visible at 480 and 550 nm while other intense bands were observed at 370 and 755 nm. The samples were also more colorful, purple for aged $\text{Ru}_{3.0}\text{NaY}$ and dark-purple for aged $\text{Ru}_{7.5}\text{NaY}$. From the literature data gathered in Table 2, the band at 550 nm is typical of the Ru-red-wine trimer $[(\text{NH}_3)_3\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$ whereas that at 480 nm is characteristic of the Ru-brown trimer $[(\text{NH}_3)_2\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_5]^{7+}$. Those at 370 nm and 755 nm, as well as the band visible at 265 nm (Fig. 5B, f, g), belong to the two species (Table 2). Note that the shoulder at about 900 nm in Fig. 5B, f, g can be attributed to the Ru-brown species (Table 2). All these bands indicate that $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ is not stable in NaY in ambient conditions, but is oxidatively oligomerized into Ru-red and then Ru-brown trimers.

Spectroscopic study after long aging (18 months)

Further insights on the state of the Ru complexes in the various supports and on their stability upon aging in a room atmosphere were obtained by recording the UV-Visible (Fig. 6A) and EPR (Fig. 6B) spectra of the samples with Ru loadings in the 1.4–1.9 wt.% range after 18 months of aging in ambient conditions (the spectra of Ru-richer $\text{Ru}_{7.5}\text{NaY}$ were also registered for comparison). For all BEA samples, the UV-Visible spectra strongly look like those obtained at shorter aging time, except for the presence of a very weak band of Ru-red at 550 nm that is slightly more visible for $\text{Ru}_{1.9}\text{Cs-ENI}$ (Fig. 6A, b). As expected, the UV-Visible signals typical of Ru-red and Ru-brown were much more intense for both $\text{Ru}_{1.4}\text{NaY}$ and $\text{Ru}_{7.5}\text{NaY}$ (Fig. 6A, d, e).

Despite the strong differences in the UV-Visible spectra, all Ru/BEA and Ru/NaY samples gave rather similar EPR spectra (Figs. 6B, a–c) which are slightly less symmetric than the spectrum of the frozen 2.5×10^{-3} M $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ solution (Fig. 6B, f). According to Goldwasser *et al.*³⁰ and Carl and Larsen,³² who obtained similar signals in very close conditions (Table 3), these signals can be attributed to $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cations exchanged in zeolites. As a reference, Table 3 also reports the g values of $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6$ in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ given in the literature.⁵⁶

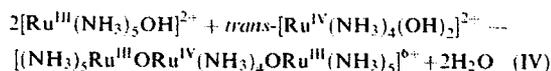
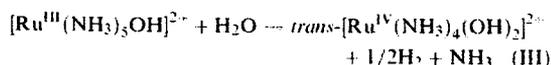
(Table 1 and Fig. 3). The presence of a low amount of extra-framework Al in H-ENI and Cs-ENI, detected by FT-IR (band at 3780 cm⁻¹) and ²⁷Al MAS NMR (broad band at 0 ppm with low intensity; not shown) may also explain the low cationic exchange capacity of the highly defective ENI zeolite. It may be noted that the low cationic exchange capacity of H-ENI was observed not only upon exchange of the Ru complex but also upon Cs exchange since the Cs content of Cs-ENI (atomic Cs/Al ratio of 0.5, Table 1) was only half of that expected by assuming that each Al atom generates one cationic site (Cs/Al = 1 for a full exchange).^{59,60}

For NaY, structural factors such as those above may hardly be invoked to explain the limited exchange level since the high crystallinity and high exchange capacity of this zeolite were thoroughly established. However, the experimental Ru content reached at the plateau (~7.5 wt.%) in Fig. 4 is less than half the nominal content expected for NaY and this maximum content is consistent with those reported in the literature for the same system.^{15,25} It may be assumed that at high Ru loading, Ru trimers start to form already during the exchange process and create pore restrictions, thus hindering the further process of diffusion/exchange of the [Ru(NH₃)₆]³⁺ cations. Such a proposal is supported by the fact that a color change from white to pale pink was always observed for the NaY powder during exchange in solution. Such a constraining effect could be neglected at Ru loadings below about 7 wt.% where the exchange yield was 100% (Fig. 4).

Characteristics of the exchanged Ru species

The Ru speciation in solution did not change during exchange since the UV-Visible spectra of the solutions (Fig. 3A, b) remained the same during the 24 h period of exchange, whatever the zeolitic support in suspension. This is in line with the fact that the pH of the exchange solution did not change drastically in the presence of the solids (from pH 6 to 5–7 depending on the zeolite). It may be noted that Guntow *et al.*¹⁵ observed a shift of the UV-Visible band of [Ru(NH₃)₆]³⁺ in solution from 265 nm to 294 nm when NaY was added to the solution, revealing the formation of [Ru(NH₃)₅OH]²⁺. However, their suspensions were heated at 60 °C.

Once [Ru(NH₃)₆]³⁺ was introduced into NaY and the sample was dried, the Ru speciation was strongly modified as attested by the new UV-Visible bands (Fig. 5A, e–g and 5B, e–g) indicative of a gradual transformation of the [Ru(NH₃)₆]³⁺ cations into Ru-red-wine and Ru-brown trimers. The extent of the process increased both with the aging period and with the Ru content (curves e–g in Figs. 5A, 5B and 6A). These results are in line with those of Madhusudhan *et al.*²³ who reported that [Ru(NH₃)₅N₂]²⁺ in NaY is readily transformed into Ru-red under ambient air. Then, Verdonck *et al.*²⁵ described the same phenomenon for [Ru(NH₃)₆]³⁺ in NaX and NaY when the samples were submitted to thermal treatments up to 300 °C in air, H₂O or vacuum. From a shift of the charge transfer band from 265 nm to 278 nm observed at the initial stages of vacuum decomposition, these authors proposed that the formation of the Ru-red oligomer occurs through hydrolysis reactions in the presence of moist air:



In agreement, Goldwasser *et al.*³⁰ observed an EPR orthorhombic signal upon outgassing of [Ru(NH₃)₆]³⁺-NaY at room temperature, attributed to the formation of the [Ru(NH₃)₅OH]²⁺ intermediate (eqn. (II)). Such species were found only

after outgassing (which differs from our aging conditions in ambient air) and the EPR signals observed for our aged samples (Fig. 6B) are rather characteristic of exchanged [Ru(NH₃)₆]³⁺ cations (Table 3).^{30,32} Therefore, the intense EPR signals of aged Ru_{1,4}NaY and Ru_{7,5}NaY (Fig. 6B, d, e) reveal that these samples still contain a significant amount of [Ru(NH₃)₆]³⁺ cations after 18 months of aging, despite the fact that bands of Ru trimers predominate in the UV-Visible spectra of these samples (Fig. 6A, d, e). It must be noted that the Ru trimers are diamagnetic, and as such would not exhibit an EPR signal.³⁰ Moreover, it has already been mentioned that even low amounts of Ru trimers can give rise to intense UV-Visible bands due to their large extinction coefficients.³¹ In summary, our combined UV-Visible and EPR data clearly show that Ru-red and Ru-brown trimers are indeed formed in NaY, as already reported,^{9,15,26,30,31} but a significant part of the Ru species remains as [Ru(NH₃)₆]³⁺ even after long aging in an ambient atmosphere.

Interestingly, in contrast with NaY, none of the BEA supports induced the formation of Ru-red and Ru-brown species and the UV-Visible spectra of Ru/BEA (Figs. 5 and 6A) always remained close to that of [Ru(NH₃)₆]³⁺ in solution. Only after the long 18 month aging period, a very weak band at 550 nm started to form (Fig. 6A, a–c) revealing the presence of Ru-red but in a very small amount, in line with the white color of the samples. From a comparison of the UV-Visible spectra of Ru/BEA and Ru/NaY samples containing comparable Ru contents, it is clear that the reason for the higher stability of [Ru(NH₃)₆]³⁺ in BEA is not due to lower Ru loadings. Thus, the broad band at 550 nm and the pink color found for aged Ru_{1,4}NaY (Figs. 5A, e and 6A, d) were not observed for aged Ru_{1,6}H-ENI, Ru_{1,9}Cs-ENI and Ru_{1,4}H-RIPP (Figs. 5B, a–c and 6A, a–c) with comparable Ru contents. Even more convincing is the comparison of aged Ru_{2,7}H-RIPP (white color) with aged Ru_{3,0}NaY (purple color), the former giving solely the UV-Visible bands at 275 and 340 nm typical of [Ru(NH₃)₆]³⁺ (Fig. 5B, d), whereas intense bands of Ru trimers are visible in the 400–600 nm range for aged Ru_{3,0}NaY (Fig. 5B, f).

It was noted in the Results section that the relative intensity of the d–d band (345 nm) compared to that of the CT band (275 nm) was slightly higher for [Ru(NH₃)₆]³⁺ in the BEA supports (Figs. 5A, a–d and 6A, a–d) than in NaY (Fig. 5A, e, f) or than in solution (Fig. 5A, h). Zou and Gonzalez⁵³ observed the opposite phenomenon, *i.e.*, the disappearance of the d–d band when [Ru(NH₃)₆]³⁺ was adsorbed on silica. For our BEA samples, it would be tempting to assign the above mentioned higher relative intensity of the d–d band to a higher distortion of the octahedral Ru³⁺ complex due to confinement effects and/or interaction with the zeolitic walls. The higher relative intensity of the band at 345 nm in H-ENI and Cs-ENI (Fig. 5A, a, b and 5B, a, b) than in H-RIPP (Fig. 5A, c, d and 5B, c, d) could then indicate a higher distortion of the [Ru(NH₃)₆]³⁺ complex in the more defective ENI support, possibly due to the more numerous silanol defect sites in this zeolite, interacting through hydrogen bonding with the exchanged Ru complex. However, the EPR signals look very similar for all BEA zeolites (Fig. 6B, a–c), indicating that, if present, such distortions should remain small.

Reasons for the different stabilities of [Ru(NH₃)₆]³⁺ in BEA and NaY

Finally, let us consider the reasons why Ru trimers form in ambient atmosphere after [Ru(NH₃)₆]³⁺ exchange in NaY but not in BEA zeolites.

A first explanation could lie in the different pore structures of BEA and FAU. These two zeolites are characterized by a three-dimensional micropore network with large microporous volumes (Table 1). Their main structural difference consists in

the presence of large supercages in FAU with diameters around 13 Å, in which Ru trimers could form more easily than in BEA. However, it was shown that the cationic Ru trimers can be exchanged in NaY,²³ indicating that they are able to diffuse through the 12-membered ring channels of FAU (7.4 × 7.4 Å).⁴³ This is consistent with the fact that the backbone of the trimer is linear.^{54,61,62} Therefore, the 12-membered ring main channels of BEA (7.7 × 6.6 Å),⁴⁵ only slightly smaller than those of FAU, should also allow the Ru trimers to form and diffuse. In addition, the absence of Ru trimers was also reported in MCM-41 and Al-MCM-41⁴¹ which are characterized by channels with much larger diameters (<20 Å) than that of the FAU supercages. Hence, the different pore characteristics of the BEA and NaY supports do not appear to play a key role towards the formation or not of Ru trimers.

Next, the different levels of hydration of the two zeolites could be considered. The water content in hydrated BEA (≈16 wt.%) was found to be about half of that in NaY (≈29 wt.%) as determined by TGA. Such an hydration effect was recently put forward by Hartmann *et al.*⁴¹ who attributed the absence of formation of Ru trimers in MCM-41 and Al-MCM-41 to a low water content in the mesoporous hydrophobic supports. However, a previous study³⁰ of Ru/NaY proposed that hydrolysis is facilitated by water removal upon degassing (eqn. (II)). Thus, the authors wrote that "the hydration water that fills the zeolite cavities in the fully hydrated samples shields the Ru cations from the ionization properties of the zeolite lattice, therefore preventing H₂O from ionization on the Ru^{III} hexaammine cation".³⁰ In other words, the framework basic sites would be involved in the hydrolysis reaction. This is consistent with the proposal of Verdonck *et al.*²⁵ which stated that the reactions involved (eqns. (II)–(IV)) are essentially basic hydrolysis reactions, thus explaining the higher amount of Ru trimers observed in the more basic (Al-rich) NaX than in NaY.²⁵ Therefore, the strongly different acid-base properties of NaY (basic) and H-BEA (Brønsted acidic) could fully explain the different behaviors of these two types of supports towards the trimerization process. Also in line with this is the Ru oligomerization that starts to be visible after 18 months of aging in our Cs-ENI sample (very weak band at 550 nm, Fig. 6A, b), which is known to exhibit basic properties,^{63,64} although significantly weaker (less numerous basic sites and weaker basic strength) than in NaY, due to the different Al content. Besides this basicity effect, it may be assumed that the higher Al content in FAU, and therefore the closer proximity of the exchangeable cationic sites, facilitates the mobility of the [Ru(NH₃)₆]³⁺ cations from one cationic site to another, therefore increasing the probability of reaction with each other, *i.e.*, the probability of trimerization. This last effect was previously put forward by Madhusudhan *et al.*²³ who reported that the ready formation of Ru-red indicates either that several [Ru(NH₃)₅N₂]³⁺ cations are exchanged into large zeolite cavities in close proximity to each other or that there is a significant mobility of the exchanged complex ions within the zeolite structure.

A last point deserves comment. Verdonck *et al.*²⁵ reported the formation of a mixture of Ru-red and Ru-brown in Ru/NaY samples when hydrolysis (eqns. (II)–(IV)) proceeds slowly in air at room temperature. However, they did not formally explain the one-electron oxidation of Ru-red into Ru-brown. On the other hand, Madhusudhan *et al.*²³ reported that the formation of Ru-brown in solution results from further oxidation of Ru-red in acidic medium (HNO₃), and that this reaction is reversible in basic solution (NaOH). Therefore, the transformation of Ru-red to Ru-brown would remain limited in the basic zeolitic media, in line with the low relative intensity of the band of Ru-brown (480 nm) as compared to that of Ru-red (550 nm) in the UV-Visible spectrum of aged Ru_{7.5}NaY (Figs. 5B, g and 6A, c).

Conclusion

Increasing Ru content was introduced into two BEA zeolites and one NaY zeolite by exchange at room temperature in increasing volumes of a 2.5 × 10⁻³ M Ru(NH₃)₆Cl₃ aqueous solution. The kinetics of exchange (90% of the process is over within the first hour of contact) was deduced from the UV-Visible analysis of the solutions during exchange. These data also provided accurate measurements of the Ru loadings and exchange capacities of the zeolitic supports in real time. This is a relevant advantage compared to chemical analysis that is a post-preparation analysis. It is shown that the [Ru(NH₃)₆]³⁺ exchange capacities of the zeolites depend not only on their Al content but also strongly on their structural and textural characteristics.

The exchange solutions remained colorless during exchange, indicating that [Ru(NH₃)₆]³⁺ is stable in solution. In line with the literature, all NaY samples turned pink upon exchange, showing that the Ru complex is transformed into oligomeric Ru species in NaY. Upon aging of the NaY samples in ambient conditions, the oligomerization process goes on, as shown by UV-Visible spectroscopy, but EPR reveals that only part of the Ru cations are involved. In contrast, all acidic Ru/BEA samples remained white during and after exchange, and their UV-Visible diffuse-reflectance spectra only showed the bands typical of [Ru(NH₃)₆]³⁺ (275 and 345 nm). This clearly points out the higher stability of [Ru(NH₃)₆]³⁺ in BEA than in NaY and the role played by the framework basicity in the reactions of Ru oligomerization. The role of basicity is further supported by the appearance of a very tiny UV-Visible band of Ru trimers at 550 nm after 18 months of aging in ambient conditions of Ru/Cs-BEA with weak basic properties.

Acknowledgements

The authors are indebted to the French Ministries of Foreign Affairs and of Education, and to CONACYT and ANUIES (Mexico), for financial support within the framework of the ECOS-Nord program. P. C.-V. and J. R. also acknowledge the IMP-FIES (FIES-98-118-II) and DGAPA-UNAM programs.

References

- 1 C. A. Clausen and M. L. Good, *J. Catal.*, 1977, **46**, 58–64.
- 2 Y.-F. Chang, J. G. McCarty and E. D. Wachsman, *Appl. Catal.*, **B**, 1995, **6**, 21–33.
- 3 M. A. Vannice, *J. Catal.*, 1975, **37**, 449–473.
- 4 D. Li, N. Ichikuni, S. Shimazu and T. Uematsu, *Appl. Catal.*, **A**, 1998, **172**, 351–358.
- 5 D. J. Elliot and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 1979, **57**, 11–26.
- 6 O. Okuda, T. Tatsumi, K. Fujimoto and H. Tominaga, *Chem. Lett.*, 1983, **8**, 1153–1156.
- 7 Y. W. Chen, H. T. Wang and J. G. Goodwin, *J. Catal.*, 1984, **85**, 499–508.
- 8 H. H. Nijs, P. A. Jacobs and J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 1095–1096.
- 9 J. J. Verdonck, R. A. Schoonejdt and P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1980, **7**, 911–924.
- 10 C. S. Kellner and A. T. Bell, *J. Catal.*, 1981, **70**, 418–432.
- 11 P. A. Jacobs, R. Chantillon, P. De Laet, J. Verdonck and M. Tielen, *Intrazeolite Chemistry. ACS Symposium Series 218*, American Chemical Society, Washington DC, 1983, pp. 439–453.
- 12 K. I. Aika and K. Tamaru, in *Ammonia*, ed. A. Nielsen, Springer, Berlin, 1995, pp. 103–148.
- 13 S. R. Tennisson, in *Catalytic Ammonia Synthesis*, ed. J. R. Jennings, Plenum Press, New York, 1st edn., 1991, p. 303.
- 14 M. D. Cisneros and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 1993, **141**, 191–205.
- 15 U. Guntow, F. Rosowski, M. Mulher, G. Ertl and R. Schögl, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1995, **91**, 217–226.
- 16 C. T. Fishel, R. J. Davis and J. M. Garces, *J. Catal.*, 1996, **163**, 148–157.

- 17 M. Mulher, F. Rosowski, O. Hinrichsen, A. Hornung and G. Ertl, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1996, **101**, 317–326.
- 18 D. Szmigiel, H. Bielawa, M. Kurtz, O. Hinrichsen, M. Mulher, W. Ragor, S. Jodzis, Z. Kowalczyk, L. Znak and J. Zielinski, *J. Catal.*, 2002, **205**, 205–212.
- 19 P. J. Shires, J. R. Cassata, B. G. Mandelik and C. P. van Dijk, U.S. Pat. 447925, 1984.
- 20 Y. J. Kuo, R. A. Cocco and B. J. Tatarchuk, *J. Catal.*, 1988, **112**, 250–266.
- 21 J. A. de los Reyes, M. Vrinat, C. Geantet and M. Breyse, *Catal. Today*, 1991, **10**, 645–664.
- 22 M. Breyse, M. Cattenot, V. Kougonas, J. C. Lavalley, F. Mauge, J. L. Portefaix and J. L. Zotin, *J. Catal.*, 1997, **168**, 143–153.
- 23 C. P. Madhusadhan, M. D. Patil and M. L. Good, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 2384–2389.
- 24 L. A. Pedersen and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 1980, **62**, 39–47.
- 25 J. J. Verdonck, R. A. Schoonheydt and P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 2393–2398.
- 26 J. R. Pearce, B. L. Gustafson and J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 2957–2960.
- 27 C. Sun, M. J. Pettre, M. Briand, J. Blanchard, K. Fajerberg, J. M. Krafft, M. Breyse, M. Cattenot and M. Lacroix, *Appl. Catal., A*, 2003, **245**, 245–255.
- 28 T. Becue, R. J. Davis and J. M. Garcés, *J. Catal.*, 1998, **179**, 129–137.
- 29 R. Preda, V. I. Parvulescu, A. Petricle, A. Banciu, A. Popes and M. Banciu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **178**, 79–87.
- 30 M. Goldwasser, J. F. Dutel and C. Naccache, *Zeolites*, 1989, **9**, 54–58.
- 31 J. H. Lunsford, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1982, **12**, 1–13.
- 32 P. J. Carl and S. C. Larsen, *J. Catal.*, 2000, **196**, 352–361.
- 33 J. N. Armor, H. A. Scheidegger and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5928–5929.
- 34 K. R. Laing, R. L. Leubner and J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**(6), 1400–1403.
- 35 C. A. Clausen and M. L. Good, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**(4), 816–819.
- 36 U. Mroczek, F. Roessner and K. H. Steinberg, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1991, **43**, 559–563.
- 37 V. I. Parvulescu, S. Coman, P. Palade, D. Macovei, C. M. Teodorescu, G. Filoti, R. Molina, G. Poncelet and F. E. Wagner, *Appl. Surf. Sci.*, 1999, **141**, 164–176.
- 38 V. I. Parvulescu, S. Kaliaguine, U. Endruschat, B. Tesche and H. Bonnemann, in *Chemical Industries*, Marcel Dekker, New York, 2001, vol. 82, pp. 301–306.
- 39 K. Hashimoto, S. Watase and N. Toukai, *Catal. Lett.*, 2002, **80**, 147–152.
- 40 S. Coman, V. I. Parvulescu, B. Tesche, H. Bonnemann, J. F. Roux, S. Kaliaguine and P. A. Jacobs, *J. Mol. Catal.*, 1999, **146**, 247–256.
- 41 M. Hartmann, C. Bischof, Z. Luan and L. Kevan, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, **44–45**, 385–394.
- 42 R. L. Wadlinger, G. T. Kerr and E. J. Rosinski, U.S. Pat. 3308069, 1967.
- 43 J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier and C. B. de Gruyter, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1988, **420**, 375–405.
- 44 J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schenker, A. C. Rohrman, J. D. Woods, G. T. Kerr and W. J. Rohrbaugh, *Zeolites*, 1988, **8**, 446–452.
- 45 Ch. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson, in *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2001.
- 46 G. Bellussi, G. Pazzuconi, C. Perego, G. Girotti and G. Terzoni, *J. Catal.*, 1995, **157**, 227–234.
- 47 J. C. Jansen, E. J. Creighton, S. L. Lan Njo, H. van Koningsveld and H. van Bekkum, *Catal. Today*, 1997, **38**, 205–212.
- 48 E. Bourgeat-Lami, P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau and F. Fajula, *Appl. Catal.*, 1991, **72**, 139–152.
- 49 C. Jia, P. Massiani and D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 3659–3665.
- 50 F. Vaudry, F. Di Renzo, P. Espiau, F. Fajula and Ph. Schulz, *Zeolites*, 1997, **19**, 253–258.
- 51 G.-C. Shen, A. M. Liu and M. Ichikawa, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5497–5506.
- 52 M. M. Treacy and J. B. Higgins, in *Collection of Simulated RXD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 2001.
- 53 W. Zou and R. D. Gonzalez, *J. Catal.*, 1992, **133**, 202–219.
- 54 A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy (Studies in Physical & Theoretical Chemistry S.)*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- 55 J. E. Earley and T. Fealey, *Inorg. Chem.*, 1972, **12**, 323–327.
- 56 J. H. E. Griffiths, J. Owen and I. M. Ward, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1953, **219**, 526–542.
- 57 H. Sato and F. Hirata, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 2300–2304.
- 58 C. Jia, P. Beaunier and P. Massiani, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1998, **24**, 69–82.
- 59 L. Stievano, P. Massiani, C. Caldeira and M. F. Ribeiro, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2002, **142A**, 359–366.
- 60 C. Bisio, C. Caldeira, V. Dal Santo, G. Martra, P. Massiani, R. Psaro, M. F. Ribeiro, J. M. Silva and L. Stievano, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **349**, 227–238.
- 61 J. R. Campbell, R. J. H. Clark, W. P. Griffith and J. P. Hall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, **11**, 2228–2236.
- 62 G. Wilkinson, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, New York, 1987, vol. 4.
- 63 D. Barthomeuf, *Catal. Rev.*, 1996, **38**, 521–612.
- 64 M. A. Cambor, Corma, R. M. Martin-Aranda and J. Perez-Pariente, in *Proceedings from the 9th International Zeolite Conference I and II*, ed. R. Von Baalmoos, J. B. Higgins and M. M. J. Treacy, Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 1993, vol. II, pp. 647–655.