

Efecto del tipo de precursor catalítico NiMo en la HDS de tiofeno: (NH₄)₄[NiMo₆O₂₄H₆]•5H₂O vs. NiMoO₄

Effect of the type of catalytic NiMo precursor in thiophene HDS:
(NH₄)₄[NiMo₆O₂₄H₆]•5H₂O vs. NiMoO₄.

ESNEYDER PUELLO P.^{1,*}, MÓNICA AYALA^{1,2}, PATRICIA QUINTANA²,
GERARDO GONZÁLEZ-GARCÍA³

¹ Programa de Química, Grupo de Investigación en Oxi/Hidrotratamiento Catalítico y Nuevos Materiales,
Universidad del Atlántico, Barranquilla. Colombia.

* snypollqco@yahoo.com

² Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales del CINVESTAV del IPN unidad. Mérida, México.

³ Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta, s/n. Guanajuato, Gto., 36050. México

RESUMEN

Se compararon dos tipos de precursores catalíticos Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ en la hidrodesulfuración de tiofeno. El primer caso correspondió al método de síntesis bimetalítica tradicional (MSBT), donde se co-impregnó γ -Al₂O₃ con soluciones acuosas de molibdeno y níquel; mientras que en el segundo se utilizó soluciones de heteropolioxomolibdato tipo Anderson (POM) (NH₄)₄[NiMo₆O₂₄H₆]•5H₂O (MSPOM), para impregnar la alúmina. Todos los sólidos fueron caracterizados por BET, DRX, XPS, MEB-EDS y ²⁷Al-RMN. Las propiedades texturales para los sólidos Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ obtenidos por MSPOM fueron mayores que MSBT: 325 vs. 265 m²/g; 0.27 vs. 0.15 cm³/g; y 3.3 vs. 4.2 nm, para el área BET; volumen; y diámetro de poros, respectivamente. Los resultados de caracterización por DRX para la síntesis MSPOM muestran señales del precursor POM y de la γ -Al₂O₃, mientras que en la MSBT se observó NiMoO₄. Las características morfológicas exhiben aspecto laminar para la síntesis MSPOM y de aglomerados para MSBT. XPS confirmó la presencia de Mo⁵⁺/Mo⁶⁺ en los sólidos obtenidos por sales tipo Anderson y Mo⁶⁺ de los precursores obtenidos por MSBT. ²⁷Al-RMN reveló la formación de aluminio octaédrico y tetraédrico para ambos precursores. La actividad catalítica estuvo influenciada por el tipo de precursor catalítico, siendo mayor para los obtenidos por MSPOM que para MSBT.

Palabras clave: Heteropolioxometalatos tipo Anderson; hidrodesulfuración; molibdato; tipo de precursor.

ABSTRACT

Two types of catalytic precursors for NiMo/ γ -Al₂O₃ were compared in thiophene hydrodesulfurization. In the first case, the traditional method of bimetallic synthesis (MSBT), γ -Al₂O₃ was co-impregnated with aqueous solutions of molybdenum and nickel; whereas in the second one, the alumina was impregnated with solutions of the type Anderson heteropolyoxomolybdate (POM) (NH₄)₄[NiMo₆O₂₄H₆]•5H₂O (MSPOM). The catalysts were characterized by BET, XRD, XPS, SEM-EDS and ²⁷Al-RMN. The textural properties of Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ solid prepared by MSPOM were greater than MSBT as follows 325 vs. 265 m²/g; 0.27 vs. 0.15 cm³/g; and 3.3 vs. 4.2 nm, for BET area; volume; and pore diameter, respectively. The characterization results by XRD revealed for MSPOM signals of the POM precursor and of γ -Al₂O₃ while for MSBT it was confirmed the presence of NiMoO₄. The morphological characteristics exhibit laminar morphologies in MSPOM and agglomerates for MSBT. XPS confirmed the presence of Mo⁵⁺/Mo⁶⁺ for solids obtained from Anderson-type salts and Mo⁶⁺ for those precursors obtained by MSBT. ²⁷Al solid-state MAS NMR showed octahedrally and tetrahedrally coordinated aluminium for all the precursors. The catalytic activity was strongly influenced by the type of catalytic precursor. The activity of catalysts obtained by MSPOM was greater than the solids obtained by MSBT.

Keywords: Anderson type heteropolyoxometalates; hydrodesulfurization; molybdate; precursor type.

INTRODUCCION

Los compuestos de azufre representan una de las impurezas más comunes presentes en el petróleo, las cuales se emiten directamente como óxidos de azufre (SO_x) [1]. Los SO_x al ponerse en contacto con vapor de agua se convierten en ácido sulfúrico, dando lugar a lo que se conoce como lluvia ácida [2]. La reciente legislación medioambiental limita la cantidad de azufre presente en el petróleo y fracciones de diésel a menos de 50ppm, lo cual representa un desafío para las refinerías impulsando el interés en el desarrollo de nuevos catalizadores o mejorar las propiedades de los existentes para hacerlos altamente activos en HDS [3].

La síntesis bimetálica tradicional se basa en catalizadores que contienen molibdeno y metales de transición como Co o Ni los cuales actúan como promotores [4]; estos han tenido uso en un gran número de procesos de hidrotratamiento en las refinerías de petróleo, debido a la capacidad de mejorar el comportamiento catalítico [4, 5]. Generalmente la preparación de estos catalizadores se basa en la impregnación simultáneamente o sucesivamente de alúmina con soluciones acuosas de sales o compuestos que contengan Mo y Ni, respectivamente [6]; para luego secar y calcinar la muestra a temperaturas entre 500 y 600°C [7]. Estos últimos catalizadores presentan grandes actividades a relaciones metálicas entre $(M/(M + Mo)) = 0,25$ y $0,24$ [8,9]; esto se debe principalmente a las propiedades del soporte, siendo la alúmina (γ -Al₂O₃) la más utilizada en catalizadores para hidrotratamiento, gracias a que presenta excelentes propiedades mecánicas y texturales [8].

Durante los últimos 10 años el uso de heteropolioxomolibdatos ha demostrado ser una ruta nueva de síntesis para *catalizadores de HDS*, siendo así una alternativa eficaz e interesante frente a la síntesis bimetálica tradicional antes mencionada [9]; esta nueva ruta de síntesis permite, además, suprimir pasos en la preparación del catalizador, como lo es la calcinación, requiriendo así una impregnación y un solo paso de secado, con el fin de preservar la estructura y evitar la formación de especies inactivas en HDS [4, 10]. La ventaja del uso de estos catalizadores se encuentra relacionada con su composición química, ya que es bastante definida [11], sus propiedades ácidas y su disposición asociada con la presencia del heteroátomo, el cual produce un efecto sinérgico en los procesos de catálisis [12]. El propósito de este trabajo, fue hacer un estudio comparativo del tipo de precursor catalítico a igual carga metálica en la actividad catalítica de HDS de tiofeno.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de la fase Anderson de NiMo. La fase tipo Anderson (NH₄)₄[NiMo₆O₂₄H₆]•5H₂O se obtuvo por precipitación de soluciones acuosas teniendo en cuenta el método empleado por Nomiya *et al* [13].

Preparación de precursores catalíticos soportados sobre alúmina. Los precursores obtenidos por el MSBT se prepararon por un solo paso de co-impregnación [14], utilizando soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio (15 %p/p Mo) y nitrato de níquel (3 %p/p Ni), y como soporte γ -Al₂O₃ (328 m²/g, 0,38 cm³/g y D_p= 4,6 nm). La impregnación se realizó a exceso de volumen de poro entre pH 5 y 6 a 50°C; seguidamente, el sólido obtenido fue secado a 110°C por 12h y calcinado a 500°C por 6h. Por otro lado, La síntesis de precursores por el MSPOM, se realizó tomando una disolución acuosas de la fase Anderson NiMo al 15% Mo y se impregnó a 50°C y pH entre 5-6 con γ -Al₂O₃. Una vez obtenido el sólido éste fue secado a 120°C por 12h sin calcinarlo.

Los sólidos de NiMo soportados sobre alúmina se identifican como NiMo- MS X, donde X es el tipo de precursor (X: POM, fase Anderson o BT, fase bimetálica tradicional).

Técnicas de caracterización. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por área específica (B.E.T, 285A/ 18SA/ 18 PLUS de BELSORP), Difracción de rayos X (DRX, BRUKER D8 ADVANCE), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, Thermoscientific K-Alpha spectrometer), Microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS, Philips modelo XL-30) y resonancia magnética nuclear de ^{27}Al (RMN, Varian/Agilent Premium Compact 600 NMR spectrometer).

Actividad catalítica HDS de Tiofeno. El precursor fue activado en un reactor de flujo continuo y lecho fijo a 623K/2h con 100mL/min de CS_2/H_2 (1%vol), respectivamente. Una vez activado se midió la actividad catalítica a 400°C y presión atmosférica con una carga de tiofeno (2.27vol%)/ H_2 . El monitoreo de tiofeno durante el transcurso de reacción se hizo con un cromatógrafo VARIAN-3700 con detector FID.

RESULTADOS y DISCUSION

En la Tabla 1 se observa que el sólido obtenido por el MSPOM presentó área específica y volumen de poros mayor que el sólido por el MSBT, este comportamiento podría ser debido a la disposición estructural de este sobre la superficie o dispersión por el polioxoanión de NiMo. Los resultados de análisis químico (ICP) para el compuesto de NiMo-MSPOM indica coincidencia entre los valores experimentales y teóricos con relación a las relaciones estequiométricas de NiMo (Mo/Ni=6,1), mientras que los sólidos NiMo-MSBT presenta desviaciones apreciables (Mo/Ni~7). Por otro lado, es de gran interés los resultados de análisis EDS para los precursores, donde se reveló la presencia de Ni, Mo, O y Al, típicos en los sólidos propuestos en esta investigación, y una morfología laminar para el sólido MSPOM y de aglomerados para MSBT (ver figura 1).

Tabla 1. Propiedades texturales y análisis elemental de los sólidos NiMo/ γ - Al_2O_3 preparados mediante MSPOM y MSBT.

Muestra	Método de Síntesis	Propiedades Texturales		% p/p ICP-ES	
NiMo/ γ - Al_2O_3	MSBT	S_{BET} (m^2/g)	265	Mo= 11	Ni/Mo
		r_p (nm)	3,3	Ni= 1,0	7,0
		V_p (cm^3/g)	0,22		
	MSPOM	S_{BET} (m^2/g)	325	Mo= 13	Ni/Mo
		r_p (nm)	4,2	Ni= 1,3	6,1
		V_p (cm^3/g)	0,34		

γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 = 328 \text{ m}^2/\text{g}$; $r_p = 4,6 \text{ nm}$; $V_p = 0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$

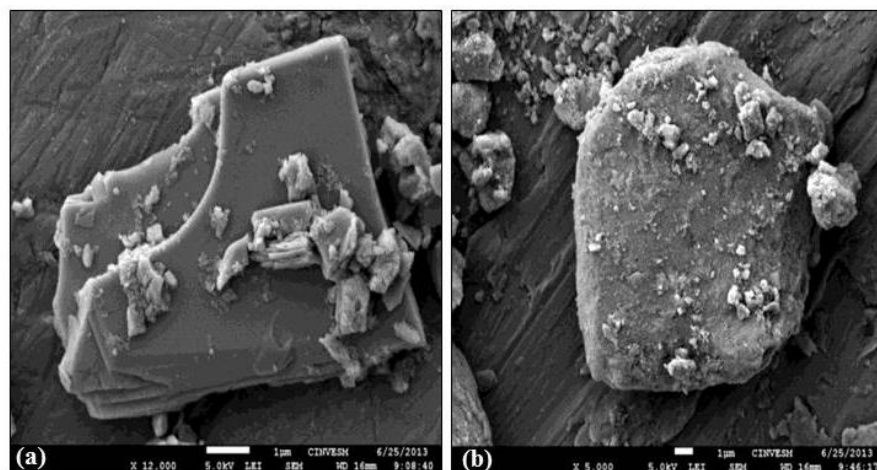


Figura 1. Micrográficas MEB para precursores catalíticos NiMo. (a) MSPOM y (b) MSBT.

El análisis por DRX mostrado en la Figura 2 (a) exhibe los picos de difracción correspondientes a la fase $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ soportada en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS N° 22-0506), mientras que la Figura 1(b) muestra el difractograma de Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenido por el MSBT donde se observan señales de difracción correspondientes a NiMoO_4 (JCPDS N° 86-0361) [15]. En las figuras puede verse que los picos de difracción de la especie obtenida por el MSPOM son más estrechos e intensos respecto al fondo que los obtenidos por el MSBT (comparar (a) con (b)), lo cual podría estar relacionado con la cristalinidad de la muestra.

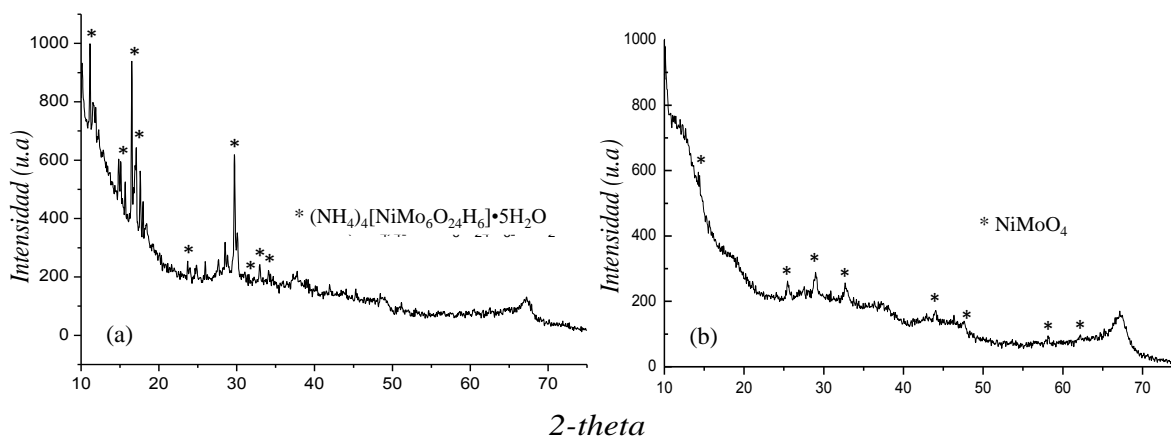


Figura 2. Análisis de DRX de: (a) NiMo-MSPOM/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (b) NiMo-MSBT/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los espectros de XPS en la región de Mo $3d_{5/2-3/2}$ (figura 3), muestran señales Mo $3d_{5/2}$ que sugieren la presencia en la superficie de Mo^{5+} (230,5-231,5 eV) y Mo^{6+} (232,0-232,5 eV) para NiMo-MSPOM/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y solo Mo^{6+} en la superficie de NiMo-MSBT/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, estos valores están de acuerdo con los valores reportados [16]. El uso de precursores tipo Anderson genera especies de Mo^{5+} probablemente por las propiedades redox de la estructura planar del heteropolianión, asociado a la presencia del heteroátomos (Ni), mientras que el precursor NiMo-MSBT sólo genera especies Mo^{6+} que normalmente se producen en el procedimiento convencional.

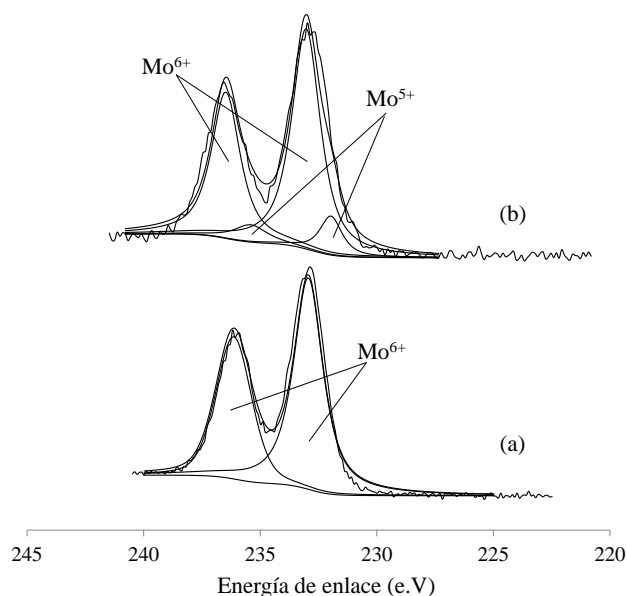


Figura 3. Análisis XPS en la región Mo3d para precursores oxídicos. (a) NiMo-MSBT/ γ -Al₂O₃.
(b) NiMo-MSPOM/ γ -Al₂O₃.

La información sobre la ocupación relativa de sitios tetraédrico y octaédrico en el aluminio de la alúmina, se obtuvo por ²⁷Al MAS-RMN de estado sólido. La figura 4 muestra el espectro para catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃, indistintamente del tipo de precursor el espectro ²⁷Al RMN muestra rangos de desplazamiento químico de alúmina en coordinación octaédrica (AlO₆) a 9,8 ppm y 67,0 ppm para el aluminio con coordinación tetraédrica (AlO₄). Mediante la integración de las áreas de los picos, la relación tetraédrica/octaédrica ²⁷Al fue de 4,62 y 3,37 en NiMo-MSPOM/ γ -Al₂O₃ y NiMo-MSBT/ γ -Al₂O₃, respectivamente, lo que sugiere la existencia de aluminatos.

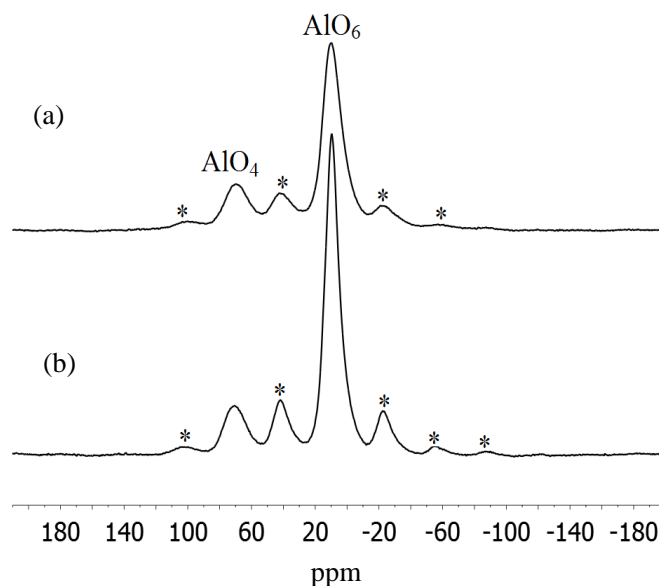


Figura 4. Espectro MAS-RMN ²⁷Al para precursores oxídicos. (a) NiMo-MSPOM/ γ -Al₂O₃.
(b) NiMo-MSBT/ γ -Al₂O₃.

Las medidas de actividad de HDS de tiofeno fueron expresadas como la constantes de velocidad de pseudo-primer orden para la desaparición de tiofeno en unidades de moles de tiofeno convertido en productos por gramo de catalizador por minuto (mol Th/gCat•min) después de ~2-3 h de tiempo de reacción (tiempo estacionario). La actividad catalítica fue altamente influenciada por el tipo de precursor, es así como la actividad de NiMo-MSPOM/ γ -Al₂O₃ fue mayor que los obtenidos por el método convencional, incrementándose en el orden NiMo-MSBT/ γ -Al₂O₃ < NiMo-MSPOM/ γ -Al₂O₃. El comportamiento en actividad catalítica antes mencionado, puede explicarse con los resultados de caracterización obtenidos, es decir, los precursores catalíticos obtenidos mostraron correlación entre la actividad de HDS y el área específica, como se observa al comparar la tabla 2 y tabla 1. Asimismo, la tabla II muestra el análisis elemental de azufre y carbono después de HDS para los precursores NiMo/ γ -Al₂O₃, en donde las cantidades de azufre en NiMo-MSBT/ γ -Al₂O₃ son dos veces más altos que los sintetizados con la sal tipo Anderson, esto se puede esperar debido a la gran cantidad de metal en la superficie por parte de precursores obtenidos por el método convencional (XPS), sugiriendo que los precursores obtenidos por MSPOM originan mayor dispersión metálica y relaciones metal: azufre adecuada para generar la formación de especies Ni-Mo-S por la relación molar (Ni + Mo)/S = 1,01. La menor pérdida de promotor dentro de la alúmina quedo evidenciada por el análisis ²⁷Al NMR donde para el material MSPOM la proporción de Al tetraédrico fue menor que en MSBT.

Tabla 2. Conversión (%), actividad catalítica HDS, y análisis químico (CHON-S) para precursores catalíticos de NiMo/ γ -Al₂O₃.

Tipo de precursor	%Conversión	(mol Th conv/gCat•min) x10 ⁻⁵	Análisis XPS			Análisis elemental (CHNS)	
			Mo ⁵⁺ eV (at%)	Mo ⁶⁺ eV (at%)	Ni ²⁺ eV (at%)	%p/p C	%p/p S
NiMo-MSPOM	83,4	34,6	230.9 (0.83)	232.5 (1.84)	856.5 (0.34)	0,77	4,98
NiMo-MSBT	55,6	23,1	-	232.5 (4.61)	856.5 (1.17)	1,13	6,90

CONCLUSIONES

1. El análisis químico por ICP mostró que los sólidos de NiMo-MSPOM tienen relación atómica de los metales igual a la nominal (Mo/Ni= 6), mientras que para NiMo-MSBT hay una relación atómica de 7.
2. El área específica; volumen; y diámetro de poros para los precursores NiMo-MSPOM fueron mayores que los de NiMo-MSBT: 325 vs. 265 m²/g; 0.27 vs. 0.15 cm³/g; y 3.3 vs. 4.2 nm, respectivamente.
3. DRX confirmó la presencia de (NH₄)₄[NiMo₆O₂₄H₆]•5H₂O en sólidos obtenidos a partir de la fase tipo Anderson y de NiMoO₄ en los obtenidos a partir de precursores NiMo-MSBT.
4. Los análisis XPS mostraron en la superficie de NiMo-MSPOM dos tipos de molibdeno (Mo⁵⁺ y Mo⁶⁺), mientras que en sólidos NiMo-MSBT solo la especie Mo⁶⁺, cuya abundancia estuvo influenciada por el tipo de precursor.
5. El ²⁷Al MAS RMN demostró una relación tetraédrica/octaédrica ²⁷Al de 4,62 y 3,37 en NiMo-MSPOM y NiMo-MSBT, respectivamente.
6. La actividad catalítica en HDS de tiofeno de NiMo-MSPOM fue mayor que para NiMo-MSBT con % conversión de 85 vs. 55.

AGRADECIMIENTOS

Las mediciones por BET, DRX, TGA, SEM fueron realizadas en LANNBIO Cinvestav Mérida, con el apoyo de los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160 y CONACYT LAB-2009-01 No. 123913. Agradecemos el apoyo técnico de Daniel Aguilar, B. Ana Cristóbal, E. Severino, Dra. Lidia Vilca, Liz Cubillan. M.A.: agradezco a mi tutor Esneyder Puello y al grupo GIOHTCyNM Universidad del Atlántico.

REFERENCIAS

1. K. Chan, J. Jung, J. Lee, B. Sang, C. Kyungil, H.M. Sang. *App. Cat., A: Gen.* 200 (2000) 233.
2. J.R. Katzer, M.P. Ramage, A.V. Sapre. *Chem. Eng. Prog.* 7 (2000) 41.
3. K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe. *App. Cat. A: Gen.* 189 (1999) 265.
4. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, VHC, Weinheim, 1997, p. 278.
5. C. Cáceres, M.N. Blanco, H.J. Thomas, en: G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs (Eds.) *Preparation of Catalysts III*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
6. M. Shelef, G.W. Graham. *Cat. Rev. Sci. Eng.* 36 (1994) 433.
7. C.I. Cabello, I.L. Botto, H.J. Thomas. *App. Cat. A: Gen.* 197 (2000) 79.
8. I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet. *Concept of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2007.
9. C.I. Cabello, M. Muñoz, I.L. Botto, E. Payen. *Thermochim. Acta* 447 (2006) 22.
10. A. Spojakina, E. Králeva, K. Jiratova. *Kinet. Cat.* 51 (2010) 385.
11. D. He, D. Pang, L. Wei, Y. Chen, T. Wang, Z. Tang, J. Liu, Y. Liu, Q. Zhu. *Cat. Comm.* 3 (2002) 429.
12. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth. *Hydrotreating Catalysis*. en *Catalysis- Science and Technology*, J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Springer, Berlin, 1996.
13. K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai, M. Miwa. *Polyhedron* 6 (1987) 213.
14. Z. Sarbak. *Thermochim. Acta* 379 (2001) 1.
15. Power Diffraction File. International Center for Diffraction Data. Newtown Square, P. A. (1995).
16. H.Y. Lü, W.Z. Ren, W.P. Liao, W. Chen, Y. Li, Z.H. Suo. *App. Cat. B: Env.* 138–139 (2013) 79.