

Carburos de Ni-Mo-W soportados sobre alúmina a partir de heteropolioxoaniones tipo Anderson: Actividad HDS de tiofeno

Alumina-supported Ni-Mo-W carbides from Anderson type heteropolyoxoanions: Thiophene HDS activity

ESNEYDER PUELLO ^{1,*}, JAVIER JULIO ¹, ASTRID PEREZ ¹, GERMAN MORENO ¹,
JOAQUÍN BRITO ², YRAIDA DIAZ ².

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

² Laboratorio de Físicoquímica de Superficies. Centro de Química, IVIC. Apto 21827. Caracas, Venezuela

* snypollqco@yahoo.com

RESUMEN

Se sintetizaron carburos metálicos utilizando el método de reacción a temperatura programada a partir de heteropolioxometalatos tipo Anderson $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ variando las relaciones metálicas. Los carburos obtenidos fueron evaluados en la hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno a 400°C y presión atmosférica. Las fases carburadas se caracterizaron por propiedades texturales (área específica (B.E.T), distribución de volumen y tamaño de poros) y difracción de rayos X (DRX). Las áreas específicas estuvieron dentro de 109-35 m²/g, mientras que el análisis por DRX mostró la presencia de Mo₂C, W₂C, WC y NiC. La actividad HDS estuvo influenciada por el tipo de fase carburada, siendo el carburo de NiMo el más activo incluso que el catalizador comercial AERO, con una diferencia del 12 %. Los resultados de HDS revelaron que la actividad catalítica en HDS se incrementa en el orden: NiW₆-C/Al < NiMo₃W₃-C/Al < AERO < NiMo₆-C/Al.

Palabras Claves: Carburos de Ni-Mo-W, heteropolioxometalatos tipo Anderson, hidrodesulfuración de tiofeno.

ABSTRACT

Metal carbides were synthesized varying the metallic relations from alumina supported $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Anderson type heteropolyoxometalates by temperature-programmed treatment under a CH₄/H₂ (1:4). These were subjected to thiophene hydrodesulfurization catalytic reaction at 400 °C and atmospheric pressure. The carbided phases were characterized by BET specific surface area, pore volume and pore size and X-ray diffraction (XRD). The specific surface area was between 109 and 35 m²/g, whereas XRD showed the presence of carbides such as Mo₂C, W₂C, WC and NiC. The HDS activity was influenced by type phase carburated, so the NiMo₆-C/Al was the most active in the HDS even than the commercial catalyst (AERO) with a difference of 12%. The results of HDS revealed that the catalytic activity increases as follows: NiW₆-C/Al < NiMo₃W₃-C/Al < AERO < NiMo₆-C/Al.

Keywords: Anderson type heteropolyoxometalates, Ni-Mo-W carbides, thiophene hydrodesulfurization.

INTRODUCCIÓN

El petróleo es la principal fuente de abastecimiento energético mundial [1]. Esta fuente de energía es una mezcla compleja de hidrocarburos de bajo y alto peso molecular, conformados en mayor medida de carbono e hidrogeno en proporciones variables, y pequeñas cantidades de heteroátomos como oxígeno, azufre, nitrógeno y algunos metales (Ni, V) [1, 2].

El azufre se encuentra inmerso en la estructura de una gran variedad de compuestos órgano-sulfurados (tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus aquil-derivados), que son en general, de olor desagradable, altamente corrosivos, contaminantes atmosféricos que ocasionan la formación de lluvia ácida [3-5]. Por consiguiente, en la búsqueda continua de mejorar la calidad del aire, la agencia de protección del ambiente (EPA) y la directiva del parlamento europeo han establecido en los últimos años, que el contenido máximo permisible de azufre en los combustibles llegue a ser ≤ 10 ppm y prevén llevarlo en algunos años a cero. Por consiguiente, la industria petrolera ha tenido y tendrá como desafío reducir el contenido de azufre, y actualmente se ha logrado con ciertas modificaciones al proceso de refinado utilizando catalizadores convencionales a base de sulfuros de Ni(Co)-Mo(W)/Al₂O₃, llevando en muchos casos al aumento en los costos de producción. Ante tal situación, el reto para lograr bajos costos sin modificaciones al proceso de refinación es desarrollar catalizadores de HDS más activos y recientemente diversos estudios han mostrado que los carburos de metales de transición han resultado ser buenos candidatos por su excelente estabilidad térmica y resistencia al envenenamiento por azufre [6-9]

Ahora bien, utilizar un polioxometalato tipo Anderson como precursor de la fase carburada representa muchas ventajas frente a precursores obtenidos de mezclas de óxidos metálicos, puesto que estos materiales se caracterizan por presentar un ordenamiento estructural regular y su estructura planar asegurando una buena uniformidad en su interacción con el soporte [12]. Por tal motivo, se procuró sintetizar, caracterizar y correlacionar las propiedades de carburos obtenidos de (NH₄)₄[NiMo_{6-x}W_xO₂₄H₆]•5H₂O (x=0; 3; 6) soportados sobre γ -Al₂O₃ con la actividad catalítica de HDS.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de las fases tipo Anderson soportadas sobre alúmina. La síntesis de las fases tipo Anderson (NH₄)₄[NiMo_{6-x}W_xO₂₄H₆]•5H₂O (x= 0; 3; 6), se realizaron por precipitación a partir de soluciones acuosas teniendo en cuenta el método empleado por Cabello [10, 11]. Una vez obtenida la fase tipo Anderson, esta se soportó sobre γ -Al₂O₃ por impregnación en equilibrio a exceso de volumen de poros a 50°C hasta sequedad del solvente. Posteriormente, se secaron los sólidos obtenidos a 105 °C por 12 h [11].

Síntesis de fases carburadas de Ni-Mo-W soportadas sobre alúmina. Las fases tipo Anderson soportadas sobre γ -Al₂O₃ se carburaron por el método de reacción a temperatura programada. La fase oxidica se colocó en el interior de un horno tubular, donde se le hizo pasar una mezcla de 100 mL/min de CH₄ (20% vol)/H₂ hasta 800°C (3°C/min) [12]. Después de carburación el sólido fue pasivado con O₂ (1% vol)/Ar por 1h [13].

Los carburos de Ni-Mo-W soportados se identificaran en el texto como NiMo_{6-x}W_x-C/Al, donde x= 0; 3; 6; que indica la relación metálica Ni-Mo-W.

Caracterización fisicoquímica de los carburos soportados sobre alúmina. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por medidas del área específica, distribución del tamaño de poros, y volumen de poros (ASAP 2010, Micromeritics) y Difracción de rayos X (DRX, Siemens modelo D-5005).

Medidas de la actividad catalítica en HDS de tiofeno. Se activaron los precursores catalíticos (carburos) por presulfuración, en un reactor de flujo continuo y lecho fijo a 300°C a presión

atmosférica con una mezcla de CS₂ (1vol%)/H₂ por 2 horas, e inmediatamente se midieron las actividades catalíticas de HDS a 400°C y presión atmosférica. El monitoreo de tiofeno y productos de reacción se realizó con un cromatógrafo VARIAN-3700 con detector FID y una columna empacada Porapak [14].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presentan las áreas superficiales específicas de cada uno de los materiales sintetizados, las cuales fueron determinadas por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), además de los valores de volumen de poros y radio de poros determinados por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Tabla 1. Medidas texturales de los precursores oxídicos y carburados.

<i>Material</i>	A_S (m ² /g)	V_P (cm ³ /g)	r_{p-BJH} (nm)
Al ₂ O ₃	109	0,34	9,6
NiMo ₆ -C/ Al	73	0,24	11,2
NiW ₆ -C/ Al	60	0,20	11,2
NiMo ₃ W ₃ -C/Al	42	0,13	10,8

En la tabla 1 se puede apreciar que el material de partida (Al₂O₃) presenta un área superficial de 109 m²/g, la cual decrece al incorporar los metales. Tal comportamiento puede ser atribuido a la migración de las fases metálicas hacia el interior de los poros del soporte, disminuyendo el volumen de poros. Ahora bien, posiblemente intervengan otros factores tales como la sinterización, que puede ser producida por las elevadas temperaturas empleadas en el tratamiento de carburación [15].

La figura 1 muestra el análisis de DRX. En los difractogramas 1-a y 1-b no aparecen señales características de fases de carburos, únicamente dos señales características de γ -Al₂O₃ (JCPDF [16] No 10-0425). En el difractograma 1-c se pueden observar señales de difracción estrechas y bien definidas en $2\theta = 34,55; 38,08; 39,60; 52,31; 61,76; 69,77; 74,84$ correspondiente a la fase W₂C (JCPDF No 020-1315); en $2\theta = 35,66; 48,31; 75,52$ que hacen parte de la fase WC (JCPDF No 025-1047); y en $2\theta = 44,43$ señal perteneciente a la fase NiC (JCPDF No 014-0020). Por otro lado, se nota una señal de difracción ancha a $2\theta = 67,10$ característica de la γ -Al₂O₃ (JCPDF No 10-0425). En la figura 1-d se muestra señales de difracción correspondientes a las especies carburadas W₂C (JCPDF No 020-1315) y WC (JCPDF No 025-1047) cuyos picos se observan en $2\theta = 34,55; 38,08; 39,60; 52,31; 61,71; 69,77; 74,89; 75,94$ y $2\theta = 31,50; 35,66; 48,31; 64,04; 73,14; 77,18; 84,10$ respectivamente. También se observa una señal poco intensa y mal definida de NiC (JCPDF No 014-0020) a $2\theta = 44,43$. Se aprecian picos de difracción pertenecientes al Mo₂C (JCPDF No 011-0680) en $2\theta = 34,50; 37,97; 39,53; 52,28; 61,72; 69,71; 74,82; 75,80$. El difractograma 1-b no presenta señales de difracción, lo cual puede ser debido a que el tamaño de partícula es muy pequeño o las fases cristalinas están bien dispersas sobre el soporte, cuyas señales tampoco se aprecian.

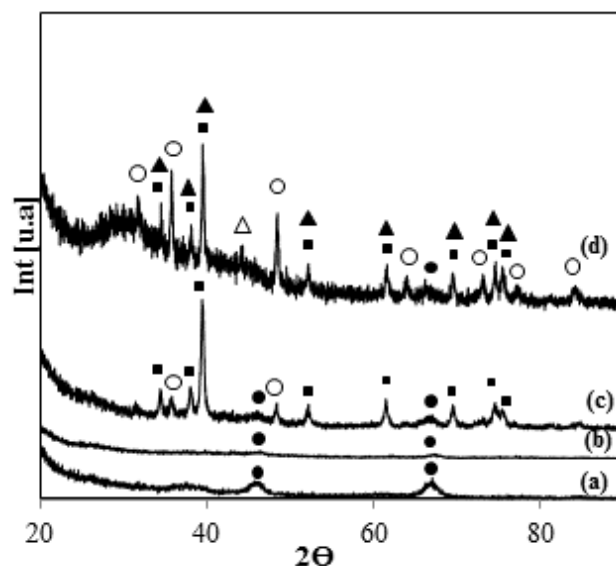


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de las fases carburadas soportados sobre alúmina: (a) γ - Al_2O_3 , (b) $\text{NiMo}_6\text{-C/Al}$, (c) $\text{NiW}_6\text{-C/Al}$, (d) $\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{-C/Al}$. (●) Al_2O_3 , (■) W_2C , (▲) Mo_2C , (Δ) NiC y (○) WC.

En la tabla II se muestran los resultados de porcentaje de conversión de tiofeno para los sólidos carburados y su actividad específica. Es evidente que el sólido $\text{NiMo}_6\text{-C/Al}$ presenta mayor actividad catalítica, lo cual podría ser debido a la mayor área superficial, mientras que los otros dos tienen actividad parecidas y también se debe a la presencia de W que es difícil de reducir y sulfurar bajo las condiciones probadas en los experimentos de este trabajo. Por otra parte, los carburados $\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{-C/Al}$ y $\text{NiMo}_6\text{-C/Al}$ presentaron al inicio de la reacción mayores porcentajes de conversión (87 y 85%) que sus fases oxídicas (65 y 84%), resultados no mostrados aquí. Todo este comportamiento puede tener que ver con la formación de una fase carbosulfurada como lo han comentado otros autores para este tipo de materiales [17].

Tabla 2. Porcentaje de conversión y actividad específica de los precursores oxídicos y carburados en la reacción de HDS del tiofeno.

Precursor	% Conversión	(mol de Th conv/gCat•min) $\times 10^{-4}$
$\text{NiMo}_6\text{-C / Al}$	69	2,41
$\text{NiW}_6\text{-C / Al}$	34	1,40
$\text{NiMo}_3\text{W}_3\text{-C / Al}$	35	1,44
AERO *	61	-

* Catalizador comercial

CONCLUSIONES

Todos los carburados mostraron áreas específicas entre 42-73 m^2/g , tamaño de poros entre 9,6-10,8 nm y volumen de poros entre 0.13-0.24 cm^3/g . Los resultados de DRX de los sólidos carburados mostraron una mezcla de Mo_2C , NiC, WC y W_2C , a excepción del $\text{NiMo}_6\text{-C/Al}$ para el cual no se observaron señales de difracción. El carburo $\text{NiMo}_6\text{-C}$ fue el más

activo de los sólidos carburados obtenidos, en el orden: NiMo₆-C/Al (69%) > NiMo₃W₃-C/Al (35%) > NiW₆-C/Al (34%).

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Semillero de investigación en Oxi/Hidrotratamiento catalítico (UA), Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies (Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC)) por la caracterización y reacciones catalíticas, el apoyo técnico de María Tosta (DRX).

REFERENCIAS

1. C. Holanda. Tesis de Titulación en ciencias en Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México, 2010.
2. Z. Hernández. Trabajo de Pregrado, Universidad Central, Venezuela, 1976.
3. J. Brito. Tesis de Titulación, Universidad de Oriente, Venezuela, 2011.
4. A. Salazar. Trabajo de Grado de M. Sc. En Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Venezuela, 1982.
5. D. Salazar, R. Vázquez. Revista del Centro de Investigación. Universidad La Salle, 6 (2005) 5-10.
6. E. Puello. Tesis Doctoral en Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Venezuela, 2009.
7. J.V. Babich, J.A. Moulijin. Fuel 82 (2003) 607-631.
8. M. Luis, A. Rives, R. Hubaut, P. Enbaid, J. González, C. Scott. 1er Taller Venezolano de Hidroprocesamiento de Crudos y Destilados. Caracas, Venezuela, 1999.
9. P. Da Costa, J.L. Lemberon, C. Potvin, J.M. Manoli, G. Perot, M. Breysse, G. Djega-Mariadassou. Cat. Today 65 (2001) 195-200.
10. C.I. Cabello, I.L. Botto, H.J. Thomas. Thermochemica Acta 232 (1994) 183-193.
11. C.I. Cabello, M. Muñoz, E. Payen, H.J. Thomas. Cat. Lett. 92 (2004) 69 - 73.
12. M. Carvajal. Tesis de Pregrado, Universidad de Oriente, Venezuela, 2003.
13. E. Puello, J.L. Brito. J. Mol. Cat. A: Chem. 281 (2008) 85-92.
14. A.L. Barbosa. Trabajo de Grado de M. Sc. En Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Venezuela, 1993.
15. R.T.K. Baker, P.S. Harris, S. Terry. Nature 253 (1975) 37-39.
16. Power Diffraction File (1995) ICDD. Newtown Square, Philadelphia
17. E. Puello, J.L. Brito. Cat. Today 149 (2010) 316-320.