

USO DE PRECURSORES CATALÍTICOS NiMo/ÓXIDOS MIXTOS Zn-Al PARA SER EMPLEADOS EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO

(Use of NiMo / Zn-Al mixed oxides catalyst precursors in hydrotreatment reactions)

Ruth Álvarez¹ y Carlos Linares¹

¹Universidad de Carabobo, Valencia. Edo. Carabobo, Venezuela.

ralvarez1982@gmail.com

Recibido: 26-01-2015 / Aceptado: 23-04-2015

RESUMEN

Hoy día, las exigencias ambientales son tan rigurosas, que la industria petrolera se ha visto, en la necesidad de proponer modificaciones a los catalizadores empleados actualmente o sustituir completamente el catalizador, esto en función de las propiedades fisicoquímicas que puedan ofrecer los componentes que lo conforman. Para mejorar la calidad de los combustibles, la industria petrolera se ha basado en el hidrotreatmento catalítico de compuestos nitrogenados y sulfurados para convertirlos en sulfuro de hidrógeno y amoníaco. El propósito de esta investigación fue caracterizar precursores catalíticos NiMo/óxidos mixtos Zn-Al, afín de estudiar las propiedades fisicoquímicas de estos catalizadores para que puedan ser considerados como una alternativa en el hidrotreatmento de fracciones del petróleo. Se realizó la caracterización de catalizadores NiMo/óxidos mixtos de Zn-Al (relación en molar de aluminio de 0; 0,2; 0,25; 0,33; 0,50; 0,75; 0,90 y 1), mediante dos metodologías de calcinación a 450°C. La Serie A, se obtuvo aplicando doble calcinación al soporte catalítico antes y después de la impregnación con cada metal (Ni, Mo). Mientras que para la serie B, se calcinó a la misma temperatura una vez impregnado el soporte catalítico con los dos metales. El método de impregnación utilizado fue la humedad incipiente. Las técnicas empleadas en la caracterización de los precursores fueron: Espectroscopia de absorción Infrarrojo (IR-FT); Difracción de rayos X (DRX), área superficial (BET). Los resultados obtenidos en la reacción de hidrotreatmento con tiofeno tuvieron mayor estabilidad que el precursor sometido a doble calcinación, alcanzando conversiones alrededor del 11%.

Palabras clave: Ni, Mo, óxidos mixtos Zn-Al, hidrotreatmento

SUMMARY

Today, environmental requirements are so strict, that the oil industry has been on the need to propose modifications to the catalysts used currently or completely replace the catalyst, this according to the physico-chemical properties that can offer the components that comprise. To improve the quality of fuel, the oil industry has been based on the catalytic hydrotreatment, which consists of the catalytic hydrogenation of nitrogen compounds, sulphide, oxygenated and aromatic into sulfide from hydrogen, ammonia and hydrocarbons by the removal of the heteroatoms (S, O, N) and the conversion of aromatic compounds in saturated cyclic compounds. The purpose of this study is to characterize catalytic precursors as / mixed oxide Zn - to, akin to study these catalysts physicochemical properties so that they can be considered as an alternative in the hydrotreatment of fractions of the oil. This research was based on the characterization of catalysts CoMo / Zn-Al mixed oxides, (relationship in molar aluminum 0; 0.2; 0.25; 0.33; 0.50, 0.75; 0.90 and 1), through two methodologies of calcination at 450 ° C. Serie A, was obtained using double calcination catalytic support before and after impregnation with each metal (Co, Mo). While for the B series, is at the same temperature calcined once permeated the catalytic support to the two metals. The impregnation method used was the early moisture. The techniques used in the characterization of precursors were: absorption infrared (IR-FT) spectroscopy; Diffraction of x-rays (DRX), and X surface area (BET). The results obtained in the hydrotreatment reaction thiophene precursor was more stable in the double calcining, reaching about 11% conversion.

Keywords: Ni, Mo, mixed oxides Zn-Al, hydrotreatment

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el petróleo y el carbón son las fuentes de combustibles y productos químicos más utilizadas. Estos poseen gran cantidad de compuestos que contienen azufre, oxígeno, nitrógeno y metales responsables de generar NO_x, SO_x y CO_x entre otras sustancias, que al ser liberadas a la atmósfera ocasionan problemas ambientales tales como la lluvia ácida, el calentamiento global y el envenenamiento de catalizadores. Es por ello, que cada día, las normas ambientales se hacen más rigurosas en relación al contenido de estos compuestos a fin de contribuir con la disminución de la contaminación atmosférica. Por lo tanto, la industria petrolera enfrenta el reto de minimizar el contenido de estos contaminantes en el combustible para adecuarse a los límites establecidos en las normas sobre el control de la contaminación y la calidad del aire (Ministerio del Ambiente, 1995). Para mejorar la calidad de los combustibles, la industria petrolera se ha basado en el hidrotatamiento catalítico, el cual consiste en la hidrogenación catalítica de compuestos

nitrogenados, sulfurados, oxigenados y aromáticos para convertirlos en sulfuro de hidrógeno, amoníaco e hidrocarburos mediante la remoción de los heteroátomos (S,O,N, etc.) y la conversión de compuestos aromáticos en compuestos cíclicos saturados. Para ello, ha sido necesario trabajar en modificaciones en las condiciones del hidrotreatmento, así como, el empleo de catalizadores, que sean más activos y que permitan remover la mayor cantidad de sustancias contaminantes del combustible.

A nivel mundial, la composición del aire limpio, se ha visto afectada por el gran auge económico y desarrollo industrial, lo cual ha traído como consecuencia un aumento en la contaminación atmosférica, causando graves amenazas a la salud y al ecosistema. La contaminación del aire es uno de los problemas ambientales más importantes, y es el resultado de las actividades realizadas por el hombre, entre éstas se puede mencionar las actividades comerciales, domésticas, agropecuarias o industriales que son llevadas a cabo para satisfacer las necesidades humanas. Dentro del rubro industrial, la industria petrolera y el parque automotor, tienen una alta responsabilidad en la contaminación atmosférica. (Acta del aire limpio de California, 2004). El porcentaje de compuestos sulfurados contenidos en el crudo ha venido aumentando a razón de 0.25 % anual, en consecuencia aumentan los costos del proceso de refinación, ya que la presencia de éstos, causa problemas operacionales y de calidad ambiental (Mustafa *et al.*, 2006).

Actualmente los catalizadores convencionales: CoMo/soportados en alúmina (γ -Al₂O₃) empleados en la industria petrolera para la remoción de heteroátomos de la fracción liviana del crudo son poco eficientes, a la hora de tratar combustibles con alto contenido de azufre (Fernández *et al.*, 2009). En los últimos 30 años se ha experimentado una gran variación de los requisitos para mejorar la calidad de los combustibles y carburantes. Uno de los parámetros destinados para controlar dicha calidad, es el contenido de azufre, el cual es de suma importancia debido a los problemas que éste origina (Ministerio del Ambiente, 1995; Acta del aire limpio, 2004).

Actualmente, los trabajos en esta área están orientados a modificar algunos parámetros del catalizador tales como el soporte (Acta del aire limpio de California, 2004). La presente

investigación tuvo como propósito caracterizar precursores catalíticos NiMo/ óxidos mixtos Zn-Al, afín de estudiar sus propiedades fisicoquímicas, buscando que estos catalizadores puedan ser considerados como una alternativa en el hidrotratamiento catalítico del tiofeno.

METODOLOGÍA

Síntesis de los precursores catalíticos

En esta fase de la investigación se sintetizó los soportes, por el método de coprecipitación (Kloprogge *et al.*, 2007) variando la relación $Al/Al+Zn$ entre 0 y 100 %. Las relaciones molares de Al utilizadas fueron 0; 0,2; 0,25; 0,33; 0,50; 0,75; 0,90 y 1. (Álvarez *et al.*, 2008). La impregnación de los soportes con Ni y Mo se realizó por la técnica de humedad incipiente (Seftel *et al.*, 2008). Primero se calcinó el soporte catalítico a 450°C, obteniéndose los óxidos mixtos de Zn-Al, luego se impregnó el Mo con una carga del 15 % como MoO_3 . Seguidamente, se impregnó el Ni manteniendo una relación atómica de 3 átomos de Mo por átomo de Ni. Después de cada impregnación, los precursores catalíticos fueron secados a 80°C por 18h. Finalizada la etapa de impregnación, éstos se calcinaron a 450 °C (SA). Este protocolo fue llevado a cabo para las dos series de catalizadores, considerando que la segunda serie de catalizadores sólo se calcinó a la misma temperatura una vez impregnada con los metales en Ni-Mo (SB). Una vez obtenidos los precursores por las distintas metodologías (SA-SB), se caracterizaron empleando las técnicas de espectroscopia de absorción infrarrojo (IR-FT); difracción de rayos X (DRX), área superficial (BET).

Caracterización de los precursores

Para IR-FT, se prepararon las muestras homogeneizando el sólido en bromuro de potasio (KBr), para formar una pastilla. Se empleó un espectrofotómetro de infrarrojo Shimadzu modelo FTIR-8400S con transformada de Fourier. La muestra se dejó correr de 4000 a 250 cm^{-1} . Para difracción de rayos X (DRX), las muestras se prepararon siguiendo la técnica del polvo, posteriormente se hizo pasar un el rayo de luz proveniente de un tubo de cobre. Para

ello, se utilizó un difractómetro Phillips, operado en las siguientes condiciones: Radiación de cobre: CuK (α), λ : 1.542 Å, Voltaje: 30 Kv, Intensidad de corriente: 20mA, velocidad de goniómetro: 2° (2 θ / min.), Los difractogramas se tomaron entre 5° y 80° (2 θ). Por último, el análisis de área superficial (BET), se llevó a cabo mediante el método de un sólo punto o mediante el análisis de la Isoterma, afín determinar parámetros como volumen de poro, tamaño de poro y distribución de poro, empelando N₂ con gas a gas absorbente. La evaluación de los precursores catalíticos NiMo/óxidos mixtos Zn-Al, se llevó a cabo bajo las condiciones empleadas por Álvarez *et al.* (2008).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos por espectroscopia de absorción infrarrojo (IR-FT) para la serie A y B. Todos los espectros muestran una banda ancha similar por encima de los 3000 cm⁻¹, compuesta por tres bandas solapadas a diferentes longitudes de onda: 3025, 3348 y 3468 cm⁻¹, la cual corresponde a los enlaces CO₃-H₂O, H₂O interlaminaar que rodea los aniones y al estiramiento del enlace metal-OH, respectivamente (Kloprogge *et al.*, 2007). Las bandas observadas por debajo de los 1000 cm⁻¹ corresponden a enlaces O-M, M-O-M y O-M-O en conjunto con bandas débiles producto del agua fisisorbida. Este comportamiento es más marcado en los precursores que sólo tienen una calcinación (SB) (Monzón *et al.*, 1999). Para los precursores NiMo/ 1.00Al (SA-SB), se observan algunas bandas alrededor de los 700-600 cm⁻¹, correspondiente a la deformación de los enlaces Al-OH. Las bandas que se observan en el rango de los 300 a 1000 cm⁻¹ se asignan a las vibraciones características de los enlaces Al-OH y O-Al-O-Al de la alúmina (Chen *et al.*, 1998). En cuanto a las relaciones intermedias NiMo/ 0.20-0.33 Zn-Al (SA-SB), se aprecia marcadamente bandas características de óxidos mixtos de Zn-Al entre los 1000 y 400 cm⁻¹, resultados que concuerda con lo reportado por Álvarez *et al.* (2008) y Seftel *et al.* (2008). Luego estas bandas tienden a atenuarse para las muestras con relaciones superiores a 0.33 donde el contenido de Al es mayor. A medida que aumenta la relación anterior, la banda ancha a 806 cm⁻¹ tiende a ser más ancha y a desplazarse a longitudes de onda mayores. Asimismo, las bandas a 600 cm⁻¹ tienden a desaparecer por el incremento de los óxidos de Aluminio.

En las Figuras 3 y 4 se muestran los resultados obtenidos en difracción de rayos X (DRX) para la serie A y B. Aquí se puede notar algunas diferencias en la composición de las fases presentes dentro de los precursores catalíticos. Para la serie A, se denota la presencia de óxidos de zinc (ZnO), en los picos que se encuentran a $2\theta = 31.9, 34.5, 36.3, 47.6, 56.8, 62.9$ y 68.2 de acuerdo a lo reportado (PDF: 75-1526). (Seftel *et al.*, 2008). Este comportamiento va desapareciendo al incrementar el contenido de Al en la serie. En las relaciones de Zn-Al, intermedias se observa especies de óxidos de zinc-aluminio, estos picos se encuentran ubicados alrededor de 2θ : 10, 20, 30, y picos más anchos y asimétricos a 2θ : 46, 60 y 62. Estos picos corresponden con las arcillas laminares dobles tipo hidrotalcita (óxidos mixtos Zn-Al) (López-Salinas *et al.*, 1998; PDF: 38-0486). Una región alrededor de 2θ :10, presenta picos anchos correspondientes a interacciones entre Ni-Mo (PDF: 45-1027, 48-1026). En la serie B, los picos se caracterizan típicamente por la estructura doble laminar de la hidrotalcita, sin impregnar (Álvarez *et al.*, 2008). Unas pocas diferencias se muestran alrededor de 2θ :20-30, 50-70, para las relaciones de 0.20-0.33, estas son debidas a la presencia de estructuras de óxidos de Ni-Mo, interrelacionadas con las especies carbonatadas e hidroxiladas de aluminio del medio. (PDF: 70-0384; 80-0075). En las relaciones entre 0.9-1.0 Al, se observan picos anchos, amorfos, pocos cristalinos correspondientes a especies hidroxiladas de aluminio de tipo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF: 48-0367). Los resultados descritos concuerdan con los obtenidos por IR, en donde entre 0.2 y 0.33 se obtiene una estructura similar a la hidrotalcita, tal como lo reporta la bibliografía (López-Salinas *et al.*, 1998).

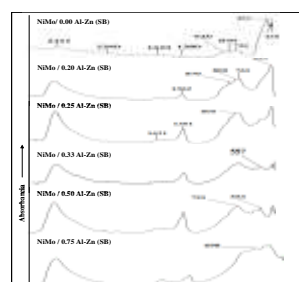
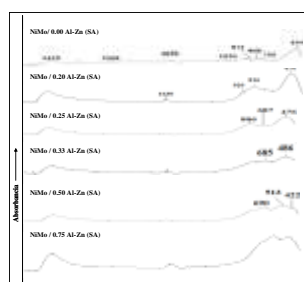
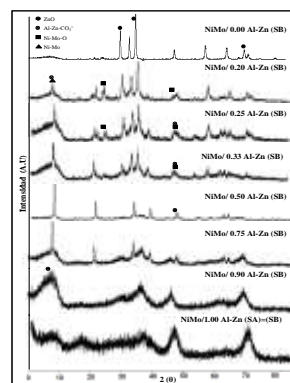
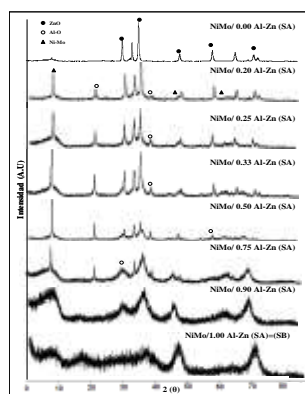


Figura. 1 Espectro de FT-IR -Serie A.

Figura. 2 Espectro de FT-IR -Serie B.

Figura 3. Difracción de rayos X (DRX) Serie A. **Figura 4.** Difracción de rayos X (DRX) Serie B.



En la Tabla 1 se muestra, el área superficial de los precursores catalíticos NiMo para la serie A y B. Se puede observar que el área superficial aumenta conforme aumenta el contenido de aluminio en su estructura. En la Serie B, con relación 0.25 se presenta un leve decaimiento del área superficial con respecto a la relación anterior. Esto podría ser producto de las interacciones entre las especies de Zn y Al, que caracterizan a cada estructura. Por otra parte, el área superficial BET de los óxidos mixtos Zn-Al (hidrotalcitas) determinada

por adsorción de N_2 es de unos $27 \text{ m}^2/\text{g}$ y no varía mucho al ser ésta impregnada con Ni y Mo; mientras que el área superficial de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se encuentra alrededor de los $200\text{-}220 \text{ m}^2/\text{g}$ (Constantino et al., 1998). Esto concuerda con los resultados obtenidos en el intervalo de la formación de óxidos mixtos Zn-Al (hidrotalcitas) relaciones 0.2-0.33, las cuales presentan áreas superficiales entre 34 y $55 \text{ m}^2/\text{g}$ luego de ser impregnadas con Ni y Mo, y posteriormente calcinadas.

Al evaluar los precursores catalíticos, en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, se observó en la conversión de la molécula modelo, para ambas series comportamientos catalíticos similares, es decir, una tendencia de incremento a medida que aumentaba la cantidad de Al en el precursor, teniendo mayor conversión en la relación de óxidos mixtos Zn-Al, tipo hidrotalcita. No obstante, la mayor conversión se reflejó en la Serie A, la cual fue de 11%, se asume que este resultado es producto de la homogenización de los óxidos mixtos de Zn-Al presentes, lo que estimula a la estabilidad catalítica de estos precursores. Al comparar este resultado, con el catalizador comercial $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, estos precursores catalíticos son poco efectivos.

Tabla 1. Área superficial BET de los precursores catalíticos NiMo/ óxidos mixtos Zn-Al Serie A y B.

Composición	Área Superficial	Composición	Área Superficial
Serie A	(ASE ± ΔASE)m ² /g	Serie B	(ASE ± ΔASE)m ² /g
NiMo/0,00 Al- Zn	13,3± 0,8	NiMo/0,00 Al- Zn	16,2± 3,8
NiMo/0,20 Al- Zn	43,4± 0,1	NiMo/0,20 Al- Zn	38,2±6,9
NiMo/0,25 Al- Zn	48,8± 2,5	NiMo/0,25 Al- Zn	36,1± 2,0
NiMo/0,33 Al- Zn	57,5± 0,4	NiMo/0,33 Al- Zn	45.,1± 8,0
NiMo/0,50 Al- Zn	67,5± 4,6	NiMo/0,50 Al- Zn	90,4± 2,1
NiMo/0,75 Al- Zn	190,8± 3,4	NiMo/0,75 Al- Zn	192,5± 6,0
NiMo/0,90 Al- Zn	270,1± 9,9	NiMo/0,90 Al- Zn	263,1± 7,1
NiMo/1,00 Al- Zn	293,6 ± 4,9	NiMo/1,00 Al- Zn	293,6 ± 4,9

CONCLUSIONES

La caracterización de los precursores catalíticos NiMo/ óxidos mixtos de Zn-Al, presentan pocas diferencias según la etapa de calcinación, por lo cual, se puede indicar que el soporte de óxidos mixtos de Zn-Al, tipo hidrotalcita empleado en la preparación de los catalizadores es estable y se mantiene homogéneo, producto de su estructura. Resultado que fue arrojado tras aplicar la evaluación de los precursores en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acta del aire limpio de California, 2004. <http://www.epw.senate.gov/envlaws/cleanair.pdf>.

Álvarez, R.; Toffolo, A., Pérez, V; Linares, C. 2010. Synthesis and Characterization of CoMo/Zn–Al Mixed Oxide Catalysts for Hydrodesulphuration of Thiophene Catalysis *Letters*. 137: 150-155.

Constantino, U.; Marmottini, F.; Nocchetto, M.; Viviani, R. 2005. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation: Steam reforming and oxidative steam reforming. *Solid State Ionics*. 176: 2917-2922.

- Chen, Y., Hwang, C., Liaw, C. 1998. One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone with calcined Mg/Al hydrotalcite-supported palladium or nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General* 169: 207-214.
- Fernández, C.; Fernández, L.; Escudero, P. Pérez, J.,. 2009. Evolución del Contenido de Azufre en la Gasolina Comercializada en Galicia (España) como Consecuencia de la Aplicación del Real Decreto 1700/2003. 20 (1): 14-20.
- Kloprogge, T.; Hickey, L.; Frost, R. 2004. The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry*.177: 4047-4057.
- Monzón, A.; Romeo, E.; Trujillano, R.; Labajos, F.; Rives, V. 1999. Use of hydrotalcites as catalytic precursors of multimetallic mixed oxides. Application in the hydrogenation of acetylene. *Applied Catalysis*. 185:53.
- Mustafa, H.; Hanni, V. 2006. Innovative Refining Technology1– Crude Oil Quality improvement. *Advances in Energy Research*. Santa Cruz. India. 15(2): 206-212.
- López-Salinas, E.; Pedraza, F. 1998. Hidrotalcitas: Precursores de materiales adsorbentes de SO_x. Monografía no publicada. Instituto Mexicano del Petróleo. Subdirección de Transformación Industrial. México.
- Seftel, E.M. et al, *Micro. Mesopor. Mater*: 2008.
- Venezuela 1995. Decreto N° 638. Normas sobre calidad del aire y contaminación ambiental. Gaceta oficial de la República de Venezuela N° 4898 (Extraordinaria). Caracas, mayo 19.