

XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional AMIDIQ
1 al 4 de Mayo de 2012, San José del Cabo, BCS, México

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE SULFURO DE Ni-Co/Mo SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃- β ZEOLITA.

J.C. Guadarrama-Velázquez^a, J.M. Bautista-Barrera^a, L. Alvarez-Contreras^b, Luis de la Torre^b, F. Paraguay-Delgado^b, J.A. Lumbreras^{a}*

^a *Universidad del Istmo., Av. Universidad s/n. Bo Santa Cruz Tagolaba 4ta Sección, Santo Domingo Tehuantepec, Oax., C.P. 70760, MÉXICO*

^b *Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados S.C., Ave. Miguel de Cervantes 120 Complejo Industrial Chihuahua Chihuahua, Chih., C.P. 3110, MÉXICO*

Resumen.

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de tres catalizadores de sulfuros de Ni-Co-Mo soportados en γ -Al₂O₃/ β zeolita. Las propiedades texturales de los materiales se mantienen estables aun después de depositar óxidos de metales y sulfuración. Mediante análisis elemental en Microscopio Electrónico de Barrido se determinó la distribución de fase activa, encontrando que el material AZ presenta mejor distribución de metales y relación atómica Co/Mo y Ni/Mo. Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión se identificaron las fases de sulfuro, observando las láminas oscuras en apilamientos de hasta 5. Los catalizadores obtenidos presentan propiedades interesantes para evaluarse en reacción de hidrodesulfuración.

Introducción

Los catalizadores industriales en la reacción de HDS, contienen compuestos de molibdeno sulfurado (MoS₂) o tungsteno sulfurado (WS₂), promovidos por cobalto o níquel (Co ó Ni) soportados en alúmina (γ -Al₂O₃). Con las cargas de crudo actuales que se refinan, con heteroátomos de azufre refractarios, tales como el 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6 DMBT), es necesario la investigación de nuevas fases activas y soportes que permitan la remoción de azufre. En los catalizadores que se reportan además del soporte tradicional de Al₂O₃ se incluye la β -zeolita^[1] como material que provee acidez y se conjugan Ni y Co, metales que son promotores tradicionales en este tipo de catalizador^[2]. Es importante destacar, que el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ en la reacción de HDS sigue la ruta de desulfuración directa (DDS) o eliminación del átomo de azufre (S), mientras tanto el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ sigue la ruta de hidrogenación (HID). En otras investigaciones se han empleado soportes basados en zeolitas para catalizadores de HDS^[3]. Se cree que los soportes ácidos mejoran el desprendimiento del azufre de los sitios activos y la isomerización de las especies refractarias para acelerar su hidrodesulfuración profunda^[4-6].

Sección Experimental

Para la obtención de los catalizadores de sulfuros de Ni/Mo-Co, se utilizó un soporte compuesto por γ -Al₂O₃ y β zeolita, con una relación de 80/20 % en peso. El soporte preparado se dividió en 3 partes. La primera parte se utilizó como γ -Al₂O₃/ β zeolita y denominó AZ, las otras dos partes se les impregnó 1% en peso de samario y lantano, quedando la clave AZSm y AZLa. A los soportes obtenidos se les caracterizó mediante la reacción de descomposición de 2-propanol^[7] para determinar la acidez total. La reacción se realizó en una micro planta de acero inoxidable que trabaja a presión atmosférica, con 150 mg del soporte en polvo, se le da tratamiento de limpieza al soporte durante 2 h., a 180° C y 20 mL/min de gas inerte. La reacción se realizó a 150° C y flujo de gas de arrastre de 40 mL/min y el 2 propanol se deposita en un saturador que se mantuvo a 5 °C. El monitoreo de la reacción se realiza mediante un cromatógrafo de gases Varian CP-3380 conectado en línea, con columna

empacada de acero inoxidable Varian CP 9083 (Longitud 9 pies y diámetro 1/8"). Los cromatogramas se obtienen en computadora y se analizaron los resultados. Después de la evaluación del soporte, se procedió a depositar la fase activa [Ni-Co/Mo]^[3] en soportes, mediante el método de humedad incipiente, utilizando las siguientes sales precursoras: heptamolibdato de amonio [(NH₄)₄Mo₇O₂₄· 4H₂O, Aldrich], nitrato de cobalto hexahidratado [Co(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich] y nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich]. Para lo cual, se utilizó el siguiente contenido teórico: 15.8, 1.58 y 2.93% en peso de MoO₃, NiO y CoO. De resultados preliminares se determinó impregnar primero MoO₃ y posteriormente se co-impregno el CoO y NiO. En este proceso los materiales se secaron durante 12 h., a 120° C y calcinaron a 550° C por 5 h. Para la obtención del catalizador, el soporte con los óxidos depositados se sulfuraron a 350° C durante 3 h., utilizando una mezcla de gases (H₂S/H₂) al 5% en volumen de H₂S con un flujo de 20 mL/min. Una vez obtenido el material se procedió a caracterizarlos mediante difracción de rayos X en polvos en un difractómetro marca Phillips XPert MPD, equipado con un monocromador de grafito con radiación Cu Ka (k = 1.54056Å), fisisorción de nitrógeno para determinar propiedades texturales en un equipo marca Quantachrome modelo AUTOSORB-1, microscopía electrónica de barrido en un equipo marca: JEOL, modelo: JSM5800 LV acoplado a detector de energía dispersa de rayos X (EDX) y microscopía electrónica de transmisión para determinar morfología, composición elemental e identificar la fase sulfuro de la fase activa en un equipo marca Philips, modelo CM200 que opera a 200 kV con un filamento de LaB₆.

Resultados y Discusión.

Las propiedades ácidas de los soportes evaluados en reacción de deshidratación de 2 propanol, mostraron selectividad hacia la formación de propileno y en menor proporción se obtuvo el éter diisopropílico, lo cual indica la presencia de sitios ácidos brønsted en mayor proporción, de igual manera se infiere la presencia de sitios ácidos Lewis. La acidez quedó establecida en el siguiente orden: AZ > AZSm > AZLa. En la figura 1 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de AZ, AZSm y AZLa, en donde se puede observar que todas son similares y presentan una isoterma tipo IV típica de materiales mesoporosos.

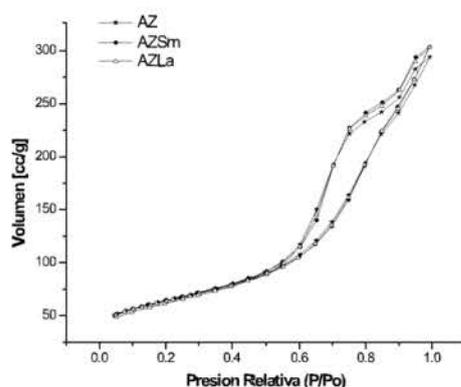


Figura 1. Isoterma de adsorción-desorción de AZ, AZSm y AZLa.

La región monocapa se llena a muy bajas presiones ($< 0.05 P/P_0$), y la región multicapa mantiene la tendencia de llenado casi lineal. Los lazos de histéresis formados por la adsorción – desorción de gas nitrógeno para los materiales estudiados se clasifican como tipo H1 ó A, esto es característico de capilares de forma tubular abiertos en ambos extremos, es decir en poros en forma de cilindros. En la histéresis se observa un comportamiento bimodal que se atribuye a la mezcla de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y β -zeolita.

A continuación en la tabla 1, se presentan los resultados obtenidos mediante fisisorción de nitrógeno de las propiedades texturales, en donde se observa para el área específica y volumen de poro que los valores varían en un pequeño rango, lo cual se puede atribuir al margen de error del equipo, o a efectos del tratamiento de sulfuración.

Tabla 1. Análisis textural por fisisorción de nitrógeno

Material	AZ	AZS	AZLa	AZLaS	AZSm	AZSmS
Vol. Poro [cc/g]	0.45	0.46	0.47	0.45	0.47	0.48
Área BET [m^2/g]	226.2	218.3	219.6	209.2	217.2	224.8
Diámetro Promedio [Å]	80.43	80.43	85.55	86.66	86.43	86.22
Diámetro de Desorción BJH [Å]	56.48	50.55	66.06	65.22	65.93	66.13

Mediante difracción de rayos X, se logro determinar la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y β zeolita (figura 2), debido a la baja proporción en que se depositaron los metales de fase activa no fue posible identificarlos, únicamente en catalizador se presenta el MoS_2 con número de tarjeta [00-0037-1432].

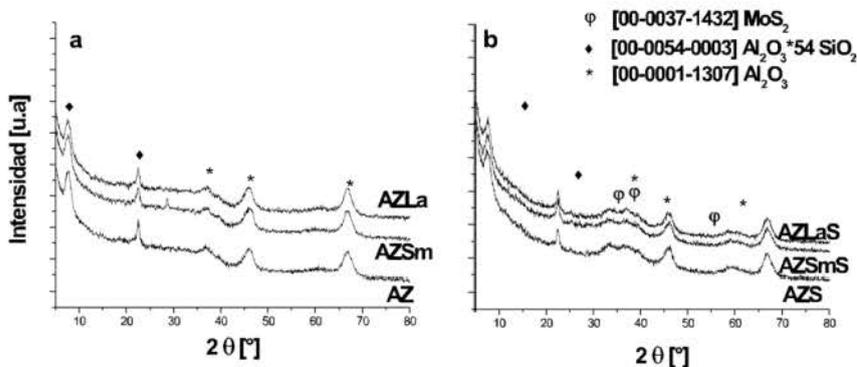


Figura 2. Difractogramas de (a) precursores y (b) catalizadores.

La presencia de los metales y distribución se corroboró mediante análisis elemental en sección transversal de la parte media de un extrudado (figura 3). Para lo cual se utilizo

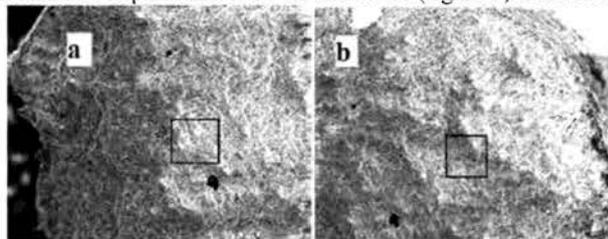


Figura 3. Micrografía donde se muestra como se realizo análisis elemental en sección transversal.

un Microscopio Electrónico de Barrido utilizando detector EDAX. Para confirmar las fases de sulfuro presentes en catalizadores se analizó el AZSm en Microscopio Electrónico de Transmisión. Los resultados obtenidos del análisis elemental, nos indican que el material AZ presenta el mejor perfil de dispersión del Mo al interior del catalizador, posteriormente se encuentra el AZSm y AZLa, para los metales Ni-Co se presentan valores mayores al teórico en material AZ y mayor cantidad en extremo exterior y al centro del extrudado para los otros dos materiales.

En la tabla 2, se indica la relación atómica de Ni y Co con referencia al Mo. El material AZ presenta la relación atómica que reporta Eika W y cols.,^[9] para un catalizador de Ni-Co-Mo soportado en γ -Al₂O₃.

Tabla 2. Relación atómica de Co y Ni en referencia a Mo.

Catalizador	Co/Mo	Ni/Mo
AZ	0.4	0.2
AZSm	0.3	0.2
AZLa	0.2	0.2

A continuación se presentan las micrografías obtenidas en Microscopio Electrónico de Transmisión, en donde se observan la presencia de los sulfuros, que se identifican por las láminas oscuras y apilamientos de tres o más lamina.

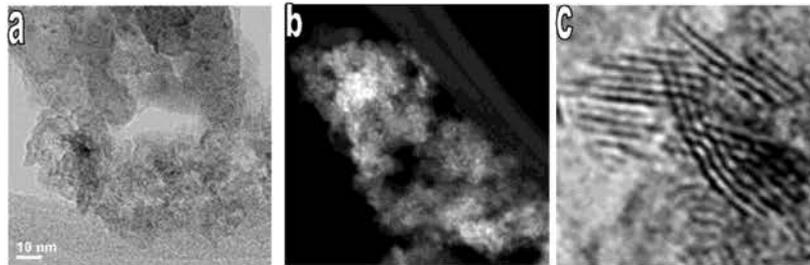


Figura 4. Micrografías de MET: a) Imagen HRTEM, b) Imagen de muestra y c) Apilamiento de láminas (Sulfuros).

Conclusiones

- El material AZ presenta la mejor distribución de metales y relación atómica de metales.
- La acidez natural de la β -zeolita permanece en soporte.
- Las propiedades texturales no se vieron afectadas significativamente
- Se logró depositar los metales en todo el soporte
- Se obtuvo un catalizador de sulfuro de (Ni/Mo-Co) soportado.
- El sistema de sulfuración en lecho fijo permite que los materiales presenten propiedades más homogéneas al interior de la partícula.

Referencias

1. Guzmán Toledo Gervi. Estabilidad térmica del soporte Zeolita- β/γ -alúmina con incorporación de Samario y Lantano. Tesis. UNISTMO (2010).
2. Weihua Qian, Yasumasa Hachiya, Danhong Wang, Kazuo Hirabayashi, Atsushi Ishihara, Toshiaki Kabe, Hajime Okazaki, Michiaki Adachi. Elucidation of promotion effect of nickel on Mo/Al₂O₃ and Co-Mo/Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization using a ³⁵S radioisotope tracer method. *Applied Catalysis A: General* 227. Pag. 19–28. (2002).
3. Hédoire, C., Louis, C., Davidson, A., Breysse, M., Maugé, F. y Vrinat, M. Support effect in hydrotreating catalysts: hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on β - zeolites of various acidities. *Journal of Catalysis* 220, 433-441. (2003).
4. Pérot, G. (2003). Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials mechanistic aspects related to deep desulfurization. *Catalysis Today*. Volume 86, Issues 1- 4, 1 Pages 111-128 (2003)
5. Landau, M. V., Berger, D. y Herskowitz, M. Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes: Fundamental study of routes to deep desulfurization. *Journal of Catalysis*, Vol. 159, Number 1, pp. 236-245(10) (1996).
6. KNUDSEN, Kim. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Applied Catalysis A: General* 189 (1999). 205-215.
7. R. Narayanan, S. Srinivaq A. K. Datye, R. The Effect of Alumina Structure on Surface Sites for Alcohol Dehydration Gorte y Biaglow, *J. Catal.* 138 659-674 (1992)
8. Vivic D.A. y W. D. Jones, Hydrodesulfurization of thiophene and benzothiophene to butane and ethylbenzene by a homogeneous iridium complex, *Organometallics*, 16, 1912-1919, (1997)
9. Eika W. Qian, Yasumasa Hachiya, Kazuo Hirabayashi, Atsushi Ishihara, Toshiaki Kabe, Kazuaki Hayasaka, Shigeto Hatanaka, Hajime Okazaki. "Elucidation of sulfur behavior in ultra deep hydrodesulfurization using ³⁵S radioisotope tracer methods PartI. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene with lower concentration over a sulfided Ni-Co-Mo/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General* 244 (2003) 283–290.

XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ

San José del Cabo, BCS, México. Del 01 al 04 de Mayo del 2012.

“LA INGENIERÍA QUÍMICA Y LA SUSTENTABILIDAD”

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia
en Ingeniería Química, A.C. Otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a

Guadarrama-Velázquez Juan Carlos, Bautista-Barrera Jesus Manuel, Álvarez-Contreras Lorena, de la Torre Luis, Paraguay-Delgado Francisco, Lumbreras Jose Alberto.

Por la presentación del trabajo titulado:

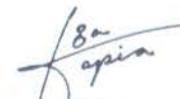
"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE SULFURO DE NI-CO/MO SOPORTADOS EN Y-AL₂O₃-B ZEOLITA."



Dr. Rubén González Núñez
PRESIDENTE AMIDIQ



Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández
VICE-PRESIDENTE AMIDIQ



Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO

AMIDIQ

Academia Mexicana de Investigación y
Docencia en Ingeniería Química, A.C.