

Efecto de la estructura cristalina y la morfología de Alúmina sobre el desempeño como soporte de catalizadores (Ni)MoS₂ para hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

*A. De la Cruz-Delgado, A. Aguilar-Elguezábal, C. Leyva-Porras, K. A. Beltrán-Verdugo, L. Alvarez-Contreras**

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Ingeniería y Química de Materiales. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chih. 31136.

() autor correspondiente: lorena.alvarez@cimav.edu.mx*

Introducción.

En la actualidad, una de las prioridades de la generación de energía basada en fuentes fósiles está claramente centrada en la reducción del impacto negativo al ambiente durante su uso, especialmente en transportes. Grandes esfuerzos se encaminan en desarrollar catalizadores más activos para lograr una remoción profunda de heteroátomos de los hidrocarburos a través de la hidrodesulfuración (HDS) profunda (1). Una estrategia prometedora para lograr desarrollar catalizadores altamente activos se ha relacionado con el uso de soportes alternativos, se ha observado que las propiedades de la fase de sulfuro están fuertemente influenciadas por la naturaleza del soporte del catalizador (2). La γ -Al₂O₃ ha sido utilizada tradicionalmente como soporte catalítico por la industria petrolera, debido a la buena resistencia mecánica, fácil ajuste de estructura de poro y bajos costo (3). Sin embargo, la principal desventaja que presenta la γ -Al₂O₃ es su fuerte interacción con el metal, lo que genera que los metales activos se dispersen en monocapa en la superficie del soporte, promoviendo la estructura tipo Ni-Mo-S (I) en lugar de Ni-Mo-S (II) con su impacto en la actividad catalítica global del catalizador (4). Pese a lo anterior, la γ -Al₂O₃ sigue siendo el soporte por excelencia, por lo que muchos esfuerzos han sido dedicados a sintetizar alúmina con modificaciones químicas y estructurales. Las alúminas mesoporosas ordenadas (AMO) son materiales muy atractivos como soportes, sin embargo, la influencia de la estructura ordenada de la alúmina en la actividad de HDS es poco reportada. Fei y colaboradores (5) propusieron una ruta simple y fácil para la síntesis de alúmina mesoporosa ordenada con una gran superficie, distribución de tamaño de poro estrecha y alta estabilidad térmica, factible para utilizarse como soporte de catalizadores de hidrodesulfuración. En este sentido, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar el desempeño catalítico en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT) de MoS₂ promovido con Ni soportados en alúmina mesoporosa ordenada y γ -Al₂O₃ comercial.

Metodología experimental.

La síntesis de alúmina mesoporosa ordenada (AMO) se llevó a cabo siguiendo el procedimiento reportado previamente por Fei y colaboradores(5), empleando como agente director de estructura Pluronic (P123, Sigma-Aldrich) e isopropóxido de aluminio (IPA) como fuente de aluminio, en una síntesis típica, las relaciones molares son: IPA: 0.017P123: 0.12AF-tálico: 0.51HCl: 34.2EtOH. El P123 es disuelto en etanol bajo agitación a 35 °C por 30 min, a continuación se adiciona el HCl, AF, IPA y se mantiene la agitación por 5 h. El gel de síntesis se seca en una estufa durante 48 h a 60 °C. El sólido obtenido es calcinado a 550 °C y 800 °C con una rampa de 1 °C/min por 5 h, bajo una atmósfera de aire. Adicionalmente, para fines comparativos, se utilizó γ -Al₂O₃ comercial (ALC, Inframat, 99.99%) con una estructura mesoporosa sin ordenamiento y una morfología tipo toroidal (rosquilla). La carga total de metales sobre el soporte es de 16% (p/p) con una relación molar Ni/(Ni+Mo) fue de 0.5, los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación incipiente en dos etapas, en la primera etapa el soporte se impregna con una solución acuosa que contiene nitrato de níquel, seguido de un secado a 60 °C por 2 h, en la segunda etapa el sólido es impregnado con la solución acuosa de heptamolibdato de amonio y secado por 2 h a 60 °C. Finalmente, las muestras son calcinadas a 500 °C por 4h en una atmósfera de aire estático. En base al tipo de soporte las muestras se denominaron NiMo/AMO y NiMo/ALC, para la alúmina mesoporosa ordenada sintetizada y para la alúmina comercial, respectivamente. Antes de las pruebas catalíticas las muestras son activadas en un tubo de cuarzo en tres etapas de acuerdo a la patente MX/a/2013/015148. Los catalizadores fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), adsorción-desorción de N₂ y microscopía electrónica de transmisión (MET). El desempeño catalítico en HDS de DBT fue evaluado en un reactor por lotes de alta presión, el cual se cargó con 0.5 g de catalizador y 150 mL de solución preparada con DBT en decalina (2% p/p). Todos los catalizadores fueron probados a una temperatura de 623 K, una presión de 3.4 Mpa con H₂ y una velocidad de agitación de 600 RPM. Las muestras se tomaron cada 30 min por 5 horas. El avance de la reacción se siguió analizando las muestras obtenidas en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Clarus 500 con automuestreador. Para la determinación de la constante de actividad de reacción se consideró un comportamiento cinético de pseudo orden cero.

Resultados y discusión

Los resultados de difracción de rayos X determinado a ángulos bajos del material AMO, muestran patrones de difracción equivalente a los reportados en la literatura para materiales basados en alúmina mesoporosa (5, 6). Mientras que los patrones de difracción de rayos X a ángulos altos de la alúmina calcinada a 550 °C da lugar a un arreglo mesoporoso formado con paredes amorfas, y luego de un tratamiento térmico de al menos 800 °C, las paredes amorfas se transforman a la fase γ -Al₂O₃. La alúmina comercial, por su parte, es cristalina y presenta reflexiones relacionadas con la fase cristalina γ -Al₂O₃ (JCPDS-ICDD, No 00-050-0741) y bayerita (JCPDS-ICDD, No 00-003-0156). Respecto a los catalizadores en

ambos soportes antes de activación, no se detectan señales definidas de MoO_3 y NiO , lo que indica un bajo nivel de cristalización que puede relacionarse con una alta dispersión de la fase activa sobre el soporte, y es reforzado con los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores después de activación, donde se observa una estructura pobremente cristalina de MoS_2 . De acuerdo con la clasificación IUPAC, los soportes presentan una isoterma tipo IV característicos de materiales mesoporosos, un ciclo de histéresis que concuerda con el tipo H1 que se asocia con poros cilíndricos, estas características se mantienen en los catalizadores después de la impregnación y activación. Como es de esperar, existe una disminución en el área superficial (S_{BET}), volumen de poro (V_{BJH}) y distribución de tamaño de poro promedio de los catalizadores en comparación con los soportes puros (Tabla 1), debido a la incorporación de NiMoS sobre la superficie externa e interna del soporte, concordando con los resultados reportados en la literatura (6). Las imágenes de TEM de los catalizadores sulfurados mostraron las franjas características de MoS_2 , con un tamaño promedio de cristal de 12 nm y un apilamiento de 7 franjas, estos resultados pueden corroborarse con los obtenidos por difracción de rayos X, en los que se observa una mayor intensidad en el pico (002), correspondiente al apilamiento en la dirección "c". La actividad catalítica y selectividad de los catalizadores son reportadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes AMO, ALC y propiedades texturales y catalíticas de catalizadores NiMo/AMO, NiMo/ALC.

Muestra	S_{BET} m^2/g	V_{BJH} cm^3/g	D_{pBJH} nm	DBTconv. (%)	$k \times 10^{-7}$ $\text{mol}/\text{g}^*\text{s}$	HID/DSD
AMO	300	0.4	6	No aplica	No aplica	No aplica
ALC	200	0.4	10	No aplica	No aplica	No aplica
NiMo/AMO	160	0.2	6	20	5	0.5
NiMo/ALC	119	0.4	11	60	12	0.5

Es evidente la diferencia en actividad catalítica en los catalizadores sintetizados en este trabajo. El catalizador sulfurado NiMo/ALC presenta la actividad catalítica más alta en la reacción de HDS de DBT ($k=12 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{g}^*\text{s}$), este valor es el triple del mostrado por el catalizador NiMo/AMO ($k=4 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{g}^*\text{s}$). Este efecto se puede relacionar con la morfología y la estructura cristalina presente en los soportes. Por un lado, en el soporte mesoporoso la dispersión de la fase activa se ve limitada por el tamaño de los poros, en el caso del presente trabajo los cristales de MoS_2 superan el tamaño promedio de los poros del soporte, esto genera crecimiento de cristal que tapa poros y el área interna no está disponible para la impregnación y por ende la reacción de HDS. Por otro lado, la alúmina comercial, con forma de rosquillas permite aprovechar el área disponible para la dispersión de la fase activa. Adicionalmente, ha sido reportado que cuando la alúmina tienen a fases cristalinas más estables, se reduce la concentración de grupos superficiales hidroxilos, los cuales moderan la interacción metal soporte que en el caso de la mesoporosa es mayor con su consecuente efecto en la actividad catalítica.

Conclusiones

La síntesis del soporte alúmina mesoporosa ordenada fue exitosa. Se sintetizaron los catalizadores NiMo soportados y se probaron en la HDS de DBT. El catalizador NiMo/ALC presentó mayor desempeño catalítico respecto al catalizador NiMo/AMO, ambos catalizadores presentaron una preferencia por la hidrodesulfuración directa. Tanto la morfología como la estructura cristalina del alúmina utilizada como soporte. Es necesario optimizar el método de incorporación de metales en los materiales mesoporosos a fin de maximizar la dispersión de la fase activa y por tanto aprovechar eficientemente el área superficial externa e interna.

Acknowledgements

Los autores de este trabajo agradecen a Raúl Armando Ochoa Gamboa, Ernesto Guerrero Lestarjette y Luis de la Torre Saenz por su asistencia técnica y al CONACyT por el apoyo a través del financiamiento del proyecto CONACYT-SENER-Hidrocarburos 120135.

References

1. A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, *Catal. Today* 153, 1-68 (2010).
2. Y.V. Joshi, P. Ghosh, M. Daage, W.N. Delgass, *Journal of Catalysis* 257, 71-80 (2008).
3. M. Zhang, J. Fan, K. Chi, A. Duan, Z. Zhao, X. Meng, H. Zhang, *Fuel Processing Technology* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.10.007>
4. Q. Gao, T.N.K. Ofose, S. Ma, V.G. Komvokis, C. T. Williams, K. Segawa, *Catal. Today* 164, 538-543 (2011).
5. F. Huang, Y. Zheng, Y. Xiao, Y. Zheng, G. Cai, K. Wei, *Materials Letters* 65, 244-246 (2011).
6. H. Liu, Y. Li, C. Yin, Y. Wu, Y. Chai, D. Dong, X. Li, C. Liu, *Applied Catalysis B: Environmental* 198, 493-507 (2016).
7. R. Huirache, M.A. Albiter, J. Espino, C. Ornelas, G. Alonso, *Applied Catalysis A: General* 304, 124-130 (2006).

