

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CANTIDAD DE Ni SOBRE LA ACTIVIDAD EN HIDRODESULFURACIÓN DE CATALIZADORES Ni-Mo SOPORTADOS EN MgO-TiO₂

Carlos López Lozano, Acela López Benítez, Alfredo Guevara Lara

Área Académica de Ciencias Químicas, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
guevaraa@uaeh.edu.mx

RESUMEN

La actividad de los catalizadores de hidrodeshulfuración depende de la formación de las fases activas NiMoS. Lo que requiere que el Ni y el Mo interactúen durante la preparación del catalizador desde la solución, la impregnación, la calcinación y la sulfuración. Sin embargo, el uso de nuevos soportes tales como los de MgO-TiO₂ pueden evitar la interacción entre el Ni y el Mo, ya que el Ni interactúa fuertemente con el MgO formando la espinela NiMgO. Por lo que se espera que la adición de TiO₂ modifique la superficie del MgO para evitar la interacción Ni-MgO y favorecer la dispersión y actividad de las especies activas NiMoS.

En orden de conocer si el Ni interactúa con el soporte o con el Mo durante la impregnación y calcinación de los catalizadores, en este trabajo presentamos la estrategia de aumentar la cantidad de Ni: esta permitirá apreciar si el Ni interactúa con el Mo y el efecto del Mg sobre los precursores de Mo formados después de una impregnación en medio básico (pH 9) y en medio neutro (pH 7). Los resultados obtenidos por medio de espectroscopías Raman y de Reflectancia difusa UV-Vis, mostraron que durante la impregnación, se forman las especies Ni²⁺_{OH}/MoO₄²⁻ en los sólidos sintetizados a pH= 7 y 9. Sin embargo, después de la calcinación se forma la especie Ni/MgO en ambos sólidos, preparados a pH= 7 y 9, la cual es más evidente cuando la concentración de Ni es mayor.

1. INTRODUCCIÓN

El contenido de azufre en los combustibles usados por los automóviles ha causado problemas de contaminación ambiental, debido a esto en muchos países se han implementado normas para disminuir el contenido de azufre en estos combustibles a 50 ppm en México y a 10 ppm en los países desarrollados. En un inventario de emisiones de gases reportado por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) se muestra un total de 1 170 175 toneladas de SO₂ al año en la zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), de las cuales 12 316 fueron producidas por la industria y 157 849 toneladas por el uso de los combustibles. Por lo cual, es necesario disminuir la cantidad de azufre en la gasolina. En México, la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece un contenido máximo de azufre de 50 ppm de S para las gasolinas en la ZMVM. En la tabla 1.1 se muestran los límites máximos de azufre en las gasolinas [1]. El proceso de hidrodeshulfuración utiliza generalmente catalizadores comerciales sulfurados de CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ que reducen los niveles de azufre en los combustibles, llegando a niveles entre 300-500 ppm de S en el diesel y las gasolinas. El nivel de desulfuración, actividad y selectividad dependen de las propiedades del catalizador, así como el diseño del reactor y del proceso. Las fracciones con más alto punto de ebullición que se encuentran mezcladas con la gasolina y el diesel contienen

principalmente compuestos con anillos tiofénicos, benzotiofenos alquilados, dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos que son muy refractarios a los procesos de remoción de S [2].

Tabla 1. Límites máximos de azufre en las gasolinas

PRODUCTO	CONTENIDO DE AZUFRE (ppm S EN PESO)
Gasolina PREMIUM	Octubre 2006:80
Gasolina MAGNA	Enero 2006:500 Octubre 2008:80 (ZMVM, ZMG,ZMM) Enero 2009:80 resto del país
PEMEX DIESEL	Enero 2006:500 Enero 2007: 15(ZMVM, ZMG,ZMM) Enero 2009: 15 resto del país
Diesel agrícola y marítimo	5000
Diesel industrial	500
Turbosina	3000
Gasóleo Doméstico	500
Gas LP	140

Un soporte es una sustancia sobre la que se dispersan las fases activas para obtener mayor actividad al aumentar su superficie o bien mejorar la resistencia mecánica del catalizador. En algunos casos el soporte puede contribuir a la actividad catalítica dependiendo de la reacción y de las condiciones de reacción. El TiO_2 se utiliza como soporte cuando este posee la fase anatasa [3]. En ésta fase el TiO_2 tiene aplicaciones en la oxidación selectiva de hidrocarburos, descomposición del isopropanol, amoxidación de hidrocarburos aromáticos, y la reducción catalítica selectiva de óxido nítrico. Por otro lado, el MgO es fácil de adquirir y de bajo costo económico, tiene carácter básico y un punto isoeléctrico de 12. Este se ha utilizado como soporte en catalizadores MoO_3/MgO en la purificación de CO_2 ; el NiO/MgO en la oxidación de metanol, y el CoO/MgO en la oxidación de butano y en la descomposición de N_2O . Gran parte del MgO se prepara por descomposición de sales de magnesio como $Mg(OH)_2$, que produce una baja área superficial, esta desventaja puede eliminarse por el método de preparación sol-gel [4]. Por este procedimiento se han obtenido soportes que presentan partículas de tamaño pequeño, pureza y áreas superficiales grandes además de una alta homogeneidad. Los óxidos mixtos de metales de transición corresponden a un grupo de materiales con diferentes propiedades físicas, fisicoquímicas e interfaciales a las de los óxidos simples que los conforman [5]. Por ejemplo, estos óxidos mixtos tienen diferentes propiedades ácidas o básicas a las de los óxidos puros, y actualmente se usan como soportes de catalizadores para sustituir sustancias líquidas ácidas y básicas. Una ventaja de los óxidos mixtos es que al modificar la concentración de las partes que los conforman se pueden controlar sus propiedades ácidas y básicas. En el sistema $MgO-SiO_2$, la basicidad depende del contenido de MgO . En el sistema TiO_2-SiO_2 , la sustitución de iones de titanio por iones de silicio deriva en el aumento de la acidez. En los soportes de óxidos $Al_2O_3-SiO_2$, su comportamiento ácido es debido a la concentración máxima de 13% de aluminio en el sistema. En los sólidos de ZrO_2-SiO_2 , el zirconio se dispersa en la superficie de silica y le confiere características básicas al sistema. Por lo tanto, la segregación del óxido y la sustitución del catión son los principales factores que determinan las propiedades ácidas y básicas de los sistemas. Cuando predomina la segregación, los óxidos

conservan sus propiedades catalíticas originales; en cambio, cuando sobresale la sustitución del catión, éste determinará las propiedades catalíticas.

Por lo que, los óxidos mixtos de MgO-TiO₂ muestran un comportamiento básico, esta basicidad es atribuida a la sustitución de iones de titanio por iones de magnesio, esto deforma la estructura cristalina del MgO en la que se encuentran y se producen cargas electrónicas desbalanceadas [6].

La mezcla de MgO y TiO₂ modifica sus texturas originales, las cuales dependen de la relación entre las reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos precursores. Cuando dos alcóxidos son gelificados juntos, la relación hidrólisis/condensación se verá modificada, por lo tanto, se espera que al mezclar alcóxidos de magnesio y titanio se produzcan sólidos con tamaño de partícula, porosidad y área superficial específica diferentes a las de los óxidos puros [7].

Para alcanzar el estándar de 50 ppm de azufre en diesel y gasolinas se propone la modificación de los catalizadores comerciales para el desarrollo de nuevos materiales que promuevan una mejor actividad catalítica. En este trabajo presentamos un estudio del efecto de la adición del TiO₂ al soporte MgO sobre los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂. Para lo cual se prepararon con soluciones a pH= 7 y 9, con una relación molar Ni/Ni+Mo= 0.3, 0.4 y 0.5.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El método sol-gel ha contribuido al avance en la preparación de catalizadores soportados en óxidos mediante el mejoramiento de las características morfológicas como el volumen y el tamaño de poro, combinando con la habilidad de formar materiales con elevada área superficial a bajas temperaturas.

El soporte de MgO-TiO₂ con concentraciones de 95% mol de MgO y 5% mol de TiO₂ se preparó por el método de sol-gel a partir de alcóxidos de magnesio y de titanio disueltos isopropanol. El sólido se obtuvo por evaporación del agua y los solventes por evaporación y agitación lenta. El sólido seco se molió en un mortero y se colocó en un crisol de alúmina para posteriormente tratarlo térmicamente a 120°C durante 4 horas y calcinarlo a 550°C durante 4 horas. El sólido obtenido se caracterizó por fisisorción de N₂, los resultados se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2. Resumen de resultados de fisisorción de N₂

	Soporte MgO-TiO₂
Área superficial	173 m ² /g
Volumen de poro	0.37 cm ³ /g
Diámetro de poro	7.74 cm ³ /g

Con la finalidad de obtener catalizadores con 14 % peso de MoO₃ y una relación molar de Ni/(Ni+Mo) =0.3, 0.4 y 0.5, los soportes sintetizados se impregnaron por el método de llenado de poro con una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂ • 6H₂O y de heptamolibdato de amonio tetra hidratado (NH₄)₆Mo₇O₂₄• 4H₂O. La impregnación se realizó con una disolución de las sales precursoras a pH=7 y con una disolución con el pH ajustado a 9 con NH₄OH 0.01M. Los sólidos impregnados se dejaron reposar por 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente se secaron a 120°C durante 4 horas. Finalmente, los sólidos se calcinaron a 400°C por 4 horas. Los catalizadores

obtenidos son nombrados 0.3NiMo/MgTiO₂, 0.4NiMo/MgTiO₂ y 0.5NiMo/MgTiO₂ para los catalizadores con Ni/(Ni+Mo) =0.3, 0.4 y 0.5, respectivamente. Los catalizadores secos comienzan con S-, mientras que los calcinados con C-.

La adsorción de N₂ a 77°K de los sólidos se realizó con un equipo Micrometrics ASAP 2020, temperatura del nitrógeno líquido (-197.57°C), se pesaron aproximadamente 0.1 g de soporte, que se desgasificó a 30mmHg y 300°C por 4h. A partir de la isoterma de adsorción se estimó el área superficial por el método de Brunauer Emmet y Teller (BET), el tamaño de poro por el método NJH y el volumen de poro al punto máximo de la isoterma.

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro GX Raman FT-IR de Perkin Elmer equipado con láser Nd: YAG (1064 nm) y detector InGaAs. El barrido de las muestras se realizó con una potencia láser 40-300 mW entre 1200-100 cm⁻¹.

Los espectros de UV-Vis fueron obtenidos de un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150nm de diámetro. Como referencia de reflectancia difusa se utilizó el estándar Spectralon-SRS-99-10 (Reflectancia del 99%). Los resultados son mostrados con la aplicación de la función de Kubelka Munk ($f(R_{\infty})$) a los valores de reflectancia (R_{∞}).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis) de los catalizadores impregnados a pH=9

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis permite obtener información de la simetría local de los iones de molibdeno y de níquel. Las especies de Ni, Mo, Ti y Mg se estudiaron después de la impregnación y secado a 120°C (S-0.3NiMo/MgTiO₂ pH=9, S-0.4NiMo/MgTiO₂ pH=9 y S-0.5NiMo/MgTiO₂ pH=9) y después de la calcinación a 400°C (C-0.3NiMo/MgTiO₂ pH=9, C-0.4NiMo/MgTiO₂ pH=9 y C-0.5NiMo/MgTiO₂ pH=9).

La figura 1 muestra los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores secos impregnados a pH=9. El soporte de MgOTiO₂ presenta una banda a 240 nm asociada a la transferencia de carga O²⁻→Ti²⁺. Esta banda se conserva después de la impregnación y el secado en todos los catalizadores. Además, los catalizadores muestran una banda a 444 nm asociada a la formación de Ni²⁺ con simetría local octaédrica (Oh) distorsionada (dis). También se observan dos bandas a 680 y 760 nm, las cuales se asocian a Ni²⁺(Oh) y a Ni²⁺(Oh dis), respectivamente.

Los catalizadores con concentraciones de Ni mayores, es decir, el S-0.4NiMo/MgOTiO₂ y el S-0.5NiMo/MgOTiO₂ muestran una banda a 380 nm asociada a la espinela Ni-Mg. Esto indica que, en estos catalizadores secos, además de una interacción Ni-Mo, el Ni se encuentra interactuando con el soporte. El catalizador 0.3NiMo/MgTiO₂ es el único de esta serie que no presenta la espinela Ni-Mg, lo que indica una adecuada interacción Ni-Mo.

La figura 2 muestra que la banda del soporte a 240 nm se conserva después de la calcinación. Las bandas de Ni²⁺(Oh) y Ni²⁺(Oh dis) también se conservan después de la calcinación. Sin embargo, se observan bandas a 310 nm características de Mo⁶⁺.

La comparación con los espectros de los catalizadores secos, Figura 1, muestra diferencias en la banda a 380 nm de la espinela. Esta banda es de mayor intensidad en los catalizadores calcinados que en la de

los catalizadores secos. Esto indica que después de la calcinación, en todos los catalizadores se favorece la interacción Ni-Mg.

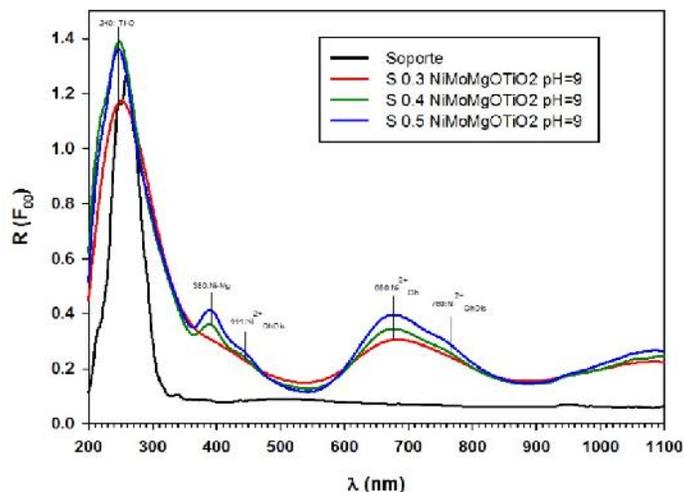


Figura 1. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores 0.3NiMo/MgOTiO₂, 0.4NiMo/MgOTiO₂ y 0.5NiMo/MgTiO₂, impregnados a pH=9, secos a 120°C. El Ni²⁺(Oh) indica una interacción Ni-Mo

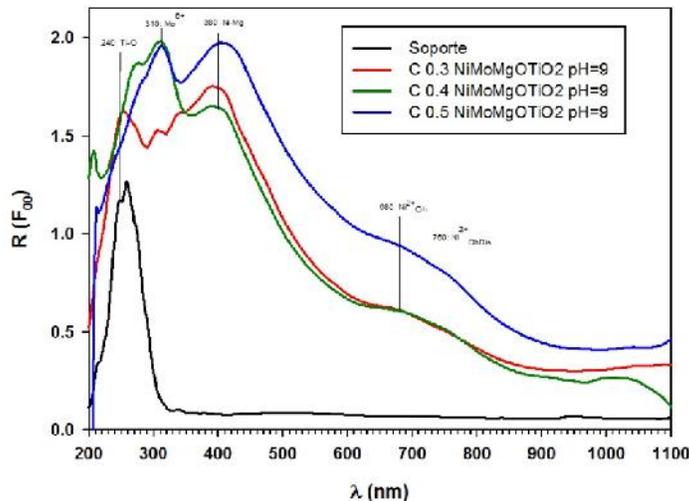


Figura 2. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores 0.3NiMo/MgOTiO₂, 0.4NiMo/MgOTiO₂ y 0.5NiMo/MgTiO₂, impregnados a pH=9, calcinados a 400°C

3.2. Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis) de los catalizadores impregnados a pH=7.

La Figura 3 muestra los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores secos impregnados a pH=7. Los catalizadores S-0.3NiMo/MgTiO₂, S-0.4NiMo/MgOTiO₂ y S-0.5NiMo/MgOTiO₂ impregnados a pH=7 muestran las mismas bandas que sus homólogos impregnados a pH=9 (Figura 1). Sin embargo, la

banda a 380 nm de la espinela Ni-Mg es de mayor intensidad en los catalizadores impregnados a pH=7. Esto sugiere que la formación de la espinela se favorece a este pH.

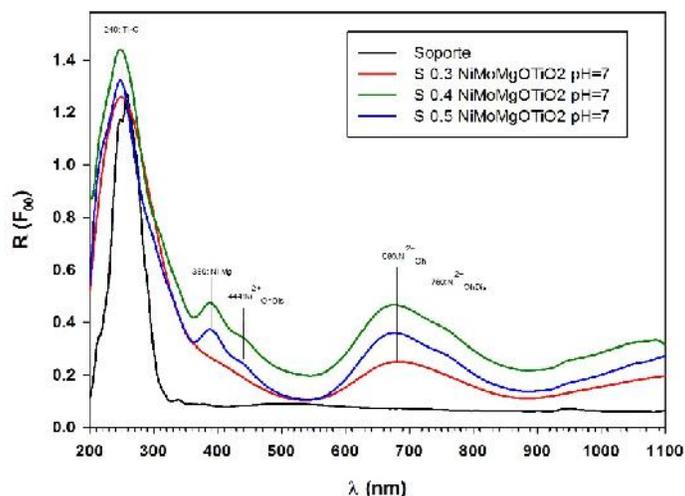


Figura 3. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores 0.3NiMo/MgOTiO₂, 0.4NiMo/MgOTiO₂ y 0.5NiMo/MgTiO₂, impregnados a pH=7, secos a 120°C

La Figura 4 muestra que las bandas de los catalizadores secos se conservan después de la calcinación. Sin embargo, la banda a 380 nm de la espinela es de mayor intensidad en los catalizadores calcinados.

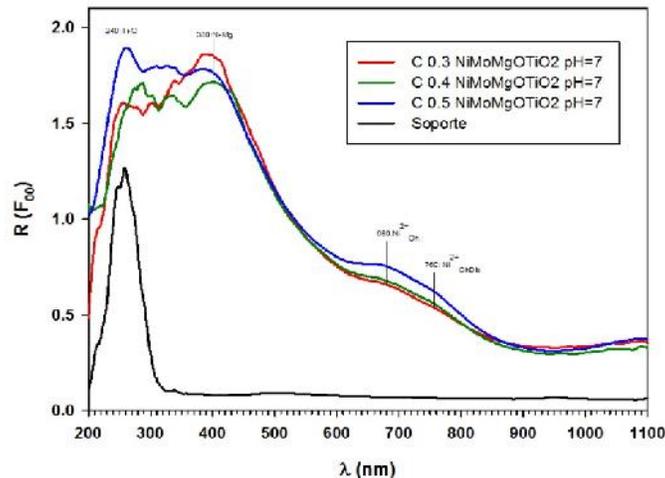


Figura 4. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores 0.3NiMo/MgOTiO₂, 0.4NiMo/MgOTiO₂ y 0.5NiMo/MgTiO₂, impregnados a pH=7, calcinados a 400°C.

Los espectros de RD-UV-Vis permiten distinguir únicamente la simetría del ion níquel. Con la finalidad de identificar las especies de Mo presentes en los catalizadores, a continuación se presentan los espectros Raman de los catalizadores soportados en MgTiO₂.

3.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman permite obtener información detallada acerca de la estructura molecular de los óxidos superficiales. La importancia de esta técnica se basa en la razón de que cada estado molecular posee un espectro vibracional único que es asociado a su estructura. Los resultados de espectroscopía Raman muestran únicamente los espectros de los catalizadores secos debido a que las bandas de los catalizadores calcinados no se observan. Esto puede explicarse debido a que después de la calcinación el enlace Ni-Mo es tan fuerte que no muestra vibración de sus enlaces.

La Figura 5 muestra los espectros de los catalizadores 0.3, 0.4 y 0.5 NiMo/Mg-TiO₂ impregnados a pH=9, secos a 120°C. Los sólidos S-0.3NiMo/MgO-TiO₂, S-0.4NiMo/MgO-TiO₂ y S-0.5NiMo/MgO-TiO₂ presentan dos bandas a 320 cm⁻¹ y 910 cm⁻¹, características de MoO₄²⁻. Los catalizadores muestran además, una banda a 1040 cm⁻¹ característica del ión nitrato, proveniente del precursor utilizado para su síntesis.

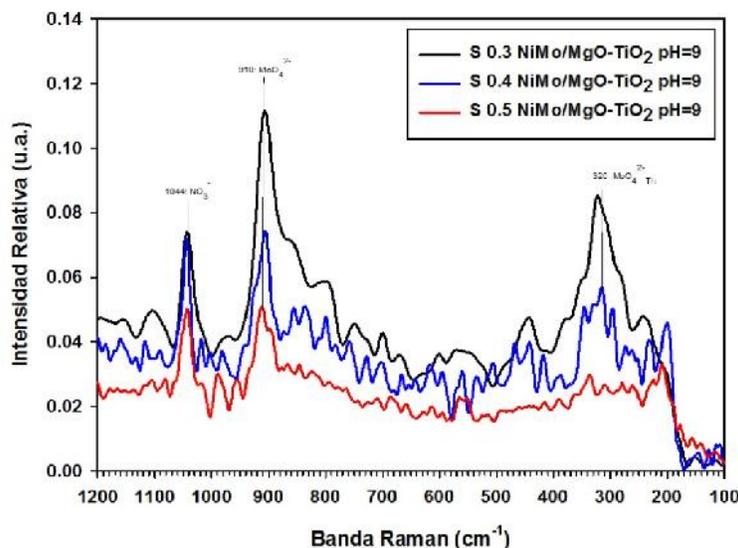


Figura 5. Espectros Raman de los catalizadores 0.3NiMo/MgOTiO₂, 0.4NiMo/MgOTiO₂ y 0.5NiMo/MgTiO₂, impregnados a pH=9, secos a 120°C.

La figura 6 muestra los espectros de los catalizadores impregnados a pH=7. Sin embargo, se observan únicamente las bandas características de MoO₄²⁻ a 320 y 910 cm⁻¹.

La solución a pH 9 contiene la especie Ni²⁺(Td)/MoO₄²⁻ mientras que la solución a pH 7 contiene principalmente Ni²⁺(Oh)/Mo₇O₂₄⁶⁻. En los espectros Raman de los catalizadores impregnados a pH 7 y pH 9 se observa que la especie predominante es el MoO₄²⁻, esto sugiere que el soporte descompone la especie de Mo₇O₂₄⁶⁻ a MoO₄²⁻ durante la impregnación, lo que sugiere a su vez que el soporte MgOTiO₂ posee un carácter básico. En el caso del Ni, el catalizador con una relación de Ni/(Ni+Mo) = 0.3 no se presenta la banda correspondiente a la espinela, esta se presenta a relaciones de 0.4 y 0.5. La formación de esta última, pone en duda la interacción Ni-Mo que es el objetivo de este trabajo.

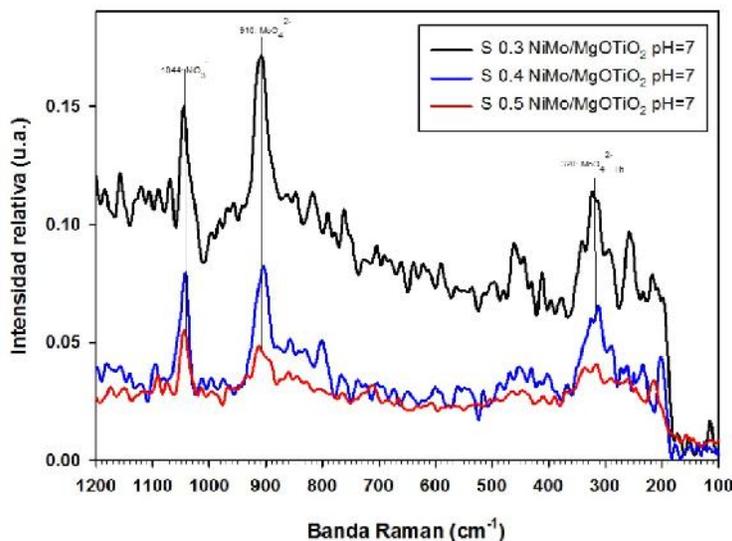


Figura 6. Espectros Raman de los catalizadores 0.3NiMo/MgOTiO₂, 0.4NiMo/MgOTiO₂ y 0.5NiMo/MgOTiO₂, impregnados a pH=7, secos a 120°C

CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó un estudio del efecto del soporte MgO-TiO₂ sobre las especies de Ni y Mo depositadas. Además se estudió las interacciones entre el soporte y las especies de Ni y Mo durante la impregnación y la calcinación.

El soporte presentó un carácter básico que domina la distribución de las especies de Ni y Mo durante la impregnación a pH 7 y pH 9, ya que se observaron solo las especies de Ni²⁺(Td)/MoO₄²⁻. El aumento en la concentración de la cantidad de Ni forma la espinela NiMgO.

La calcinación tiene un efecto importante sobre las especies de Mo, los espectros Raman de las muestras calcinadas no muestran las bandas Raman que se observan en las muestras secas. Esto sugiere que la interacción Ni-Mo es fuerte. La adición de más Ni muestra una clara formación de la espinela de NiMgO, la cual no se desea ya que esta no permite la interacción Ni-Mo. Este estudio sugiere que el TiO₂ no afecta las propiedades de dispersión del MgO, pero si aumenta la estabilidad y el área superficial del MgO.

BIBLIOGRAFÍA

1. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Diario oficial de la federación, publicado el 30 de enero de 2006, 64.
2. V. Babich, J. A. Mouljin, Fuel Proces Techn, 61, 1999.
3. M. Shneider, A. Beiker, Catal. Today, 35, 1997, pp. 339.
4. Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, J. Catal., 207, 2002, pp. 361.
5. N. A. Vante, "Electroquímica y electrocatálisis", Vol 1^a, de *e-libro.net*, Buenos Aires, 2003, pp. 142.
6. Y. B. Lee, H. C. Park, J. Mat. Science, 33, 1998, pp. 4321.
7. S. Matsuda, A. Kato, Appl. Catalysis, 23, 1983, pp. 149.