

NUEVOS CATALIZADORES NiO-MoO₃/Al₂O₃-MnO PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO

Acela López Benítez, A. Guevara Lara, C.A. Galán Vidal, R. Tapia Benavides

Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma,
Hidalgo.
albenitez@hotmail.com

RESUMEN

La obtención de combustibles con ultrabajo contenido de azufre requiere de nuevos catalizadores más activos. Existen tres maneras de mejorar la actividad de los catalizadores: 1) Con el desarrollo de nuevos soportes, 2) mejorar las fases activas NiMoS y 3) el uso de nuevas fases activas como carburos, nitruros o fosfuros. Los carburos o nitruros son propensos a resulfurarse en condiciones de reacción, y en consecuencia generan una baja actividad. Los fosfuros son muy activos y estables durante la reacción pero la emisión de PH₃ después de la transformación de los precursores fosfatos o fosfuros, se convierte en un problema grave.

Las fases NiMoS están tradicionalmente formadas por MoS₂ o WS₂ promovidos por Ni o Co y soportadas sobre γ -Al₂O₃. La promoción por Ni o Co puede perderse por una interacción con el soporte. Por lo que, para controlar el efecto promotor se han buscado nuevos soportes que permitan una interacción óptima Ni-Mo-soporte que favorezca la formación de las fases NiMoS y eviten la formación de especies como el NiS_x, el MoS₂ y el NiMoOS_x.

Los óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃ han sido usados con este propósito, pero la acidez de estos soportes tiene un efecto negativo ya que favorecen la presencia de moléculas nitrogenadas y la formación de coque. Una solución a este problema consiste en utilizar óxidos mixtos formados de Al₂O₃ y un óxido básico. En este trabajo presentamos un estudio detallado desde la solución y del efecto del Mn sobre los polimolibdatos formados después de una impregnación en medio básico y del Ni sobre soportes de MnO-Al₂O₃ con 1 y 5 % mol de MnO. Los resultados de espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis y Raman mostraron que el Mn permite una alta dispersión de Mo como MoO₄²⁻ y al Ni con simetría local octaédrica, pero también se observó la formación de una espinela de NiMnO. En la literatura no se han reportado el uso de óxidos de Mn en la hidrodesulfuración, solo ha sido reportado como catalizador másico soportado NiMnMo/Al₂O₃, en donde se reporta para una ultra-hidrodesulfuración. En este trabajo los resultados cinéticos de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno muestran que el Mn es un agente favorable al soporte que permite una mayor actividad que el catalizador industrial.

1. INTRODUCCIÓN

El aumento del número de automóviles circulando ha llevado a un aumento en el consumo de combustibles y en consecuencia a la contaminación del aire. La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) muestra en su inventario Nacional de Emisiones en México un total de 2.9 millones de toneladas de óxidos de azufre (SO_x), correspondiente al 17% de los contaminantes emitidos en México [1]. Con la finalidad de disminuir las emisiones y aumentar la calidad del aire se

han emitido normas cada vez más exigentes. La norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 regula los contaminantes emitidos y establece las concentraciones promedio y máximas permitidas de azufre en diésel y gasolina. La Tabla I. muestra un resumen de esta norma.

Tabla I. Contenido de azufre en combustibles según la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005 [2]

Producto	Contenido de azufre (ppm de S en peso)
Gasolina PREMIUM	Octubre 2006: 30 promedio, 80 máximo (ZMVM, ZMG, ZMM)
Gasolina MAGNA	Enero 2009: 30 promedio, 80 máximo (todo el país)
PEMEX Diesel (Industrial)	Enero 2009: 15 máximo (todo el país)
Diesel agrícola y marítimo	5000 máximo
Turbosina	3000 máximo
Gasóleo doméstico	500 máximo
Gas LP	140 máximo

Las estimaciones para controlar el problema de contaminación del aire sugieren que las concentraciones de azufre en los combustibles deben disminuir a 10 ppm de S o menos en los próximos años [3]. La gasolina y diésel son purificados mediante el hidrotreamiento que aumenta la pureza y calidad de los combustibles con diferentes procesos tales como: hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesmetalación (HDM), en donde se eliminan principalmente azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales, respectivamente. Este trabajo se centra en la hidrodesulfuración que es el proceso que disminuye la concentración de azufre en diésel y gasolinas.

La hidrodesulfuración se realiza en un reactor de lecho fijo cargado con un catalizador, generalmente, sulfuros de cobalto-molibdeno (CoMo) o de níquel-molibdeno (NiMo) soportados en alúmina γ -Al₂O₃, las condiciones de operación de este proceso son presión: 3-2 MPa y temperatura > 350 °C, con un flujo de una mezcla de gas H₂S/H₂. La eficiencia del proceso de hidrodesulfuración también depende de la naturaleza de los compuestos organoazufrados contenidos en los combustibles. Este proceso solo permite disminuir la concentración a 500-1000 ppm de S en gasolina y diésel [4], por lo que no se satisfacen los estándares de azufre demandados, Tabla I.1. Lo anterior indica que el proceso de hidrodesulfuración debe ser mejorado para eliminar los compuestos azufrados totalmente. La mejora puede ser usando reactores más grandes, presiones y temperaturas más elevadas usando el mismo catalizador o bien buscar catalizadores más activos y selectivos a las condiciones de operación actuales. En este trabajo se busca aumentar la actividad de los catalizadores de NiMo por medio de nuevos soportes.

La formación de la fase activa Ni-Mo-S depende de las propiedades físicas y químicas del soporte, el cual debe estabilizar los óxidos de Ni y Mo en fases dispersas, sin la formación de fases inertes, y debe favorecer la formación de la fase sulfuro (fase activa) dispersa. Además, el soporte debe presentar una textura porosa adecuada para las cargas de combustible, una resistencia mecánica y térmica en condiciones de reacción, y debe facilitar los intercambios térmicos. Los soportes utilizados en HDS, generalmente, son alúmina, sílica-alúmina, sílica, zeolitas y TiO₂-Al₂O₃ con áreas superficiales entre 100 y 300 m²/g [4]. La alúmina (γ -Al₂O₃) tiene propiedades texturales y mecánicas adecuadas para un

soporte de HDS. Posee la capacidad de mantener las fases de metal activo dispersas. Razón por la cual es el soporte más usado en procesos de HDT [4]. Sin embargo, la alúmina interacciona con los átomos de Ni o Co de la fase activa, formando cúmulos de NiAl_2O_4 o CoAl_2O_4 , lo que disminuye la actividad catalítica. Debido a esto, se pretende aprovechar las ventajas que tiene la alúmina como soporte modificándola con óxidos de manganeso.

La curva en forma de volcán de Chianelli, figura 1, representa la actividad en la HDS de DBT de diferentes sulfuros de metales de transición. El sulfuro de manganeso es de los menos activos de los metales de transición [6].

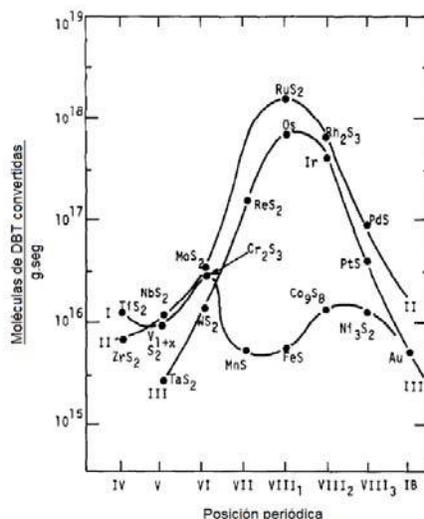


Figura 1. Hidrosulfuración de DBT por gramo de catalizador a 400°C utilizando diferentes metales de transición

Por otro lado, Gil-Llambias [7] reportó que el Mn no promueve al disulfuro de molibdeno en la HDS de DBT como lo haría en Ni o el Co. El concepto de efecto sinérgico entre el promotor (Ni) y el sulfuro de molibdeno, se refiere a que la actividad catalítica de ambos elementos en el mismo sistema es mayor que la suma de la actividad de cada uno de estos por separado [9]. En este trabajo lo proponemos como soporte, ya que el empleo de óxido de manganeso como soporte de catalizador no ha sido reportado en la literatura. El manganeso ha sido empleado por Ho [8] para sintetizar catalizadores máxicos NiMnMo soportados en Al_2O_3 . En este catalizador se observa un gran efecto del Mn en la hidrosulfuración de compuestos azufrados de tipo alquil-dibenzotiofenos. Por lo que, el óxido de Mn no es ni buen catalizador ni buen promotor en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno. Algunas cuestiones sobre la naturaleza activa del manganeso aún no ha podido explicarse. Sin embargo, el estado de oxidación del manganeso presente en los óxidos de Mn, podría ayudar a entender su comportamiento [12]. Lo anterior implica un gran interés de estudiar el efecto del Mn sobre la actividad de los catalizadores de NiMo soportados en Al_2O_3 . A pesar de estos resultados, se consideró que el MnO podría funcionar como un soporte que promueva el efecto sinérgico del Ni sobre el MoS₂ en procesos de hidrosulfuración.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de los soportes de MnO-Al₂O₃

Los soportes se sintetizaron a partir de dos métodos de preparación diferentes: 1) alúmina recubierta con MnO y 2) óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃. Los soportes sintetizados con alúmina recubierta son nombrados como sigue: RMn1 es el soporte de Al₂O₃ recubierto con 1% mol de MnO y RMn5 es el soporte recubierto con 5% mol de MnO. Los soportes OMn1 y OMn5 son sintetizados a partir de óxidos mixtos con 1 y 5% mol de MnO, respectivamente.

2.1.1. Síntesis de los soportes RMn1 y RMn5

Síntesis de Al₂O₃ 100%: El isopropóxido de aluminio se disolvió en 1-propanol. Cuando la mezcla fue homogénea, se realizó una hidrólisis con agua desionizada hasta obtener un gel que se secó a 100°C durante 12 h y se calcinó a 600°C durante 4 h.

Síntesis de la alúmina recubierta con MnO: La alúmina 100% se recubrió con una solución de alcóxido de manganeso en propanol y posteriormente se secó a 120°C durante 12 h y se calcinó a 550°C durante 4 h. Estos sólidos son nombrados RMn1 y RMn5, respectivamente.

2.1.2. Síntesis de los soportes OMn1 y OMn5

Los óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃ se prepararon por el método sol-gel a partir de alcóxidos de aluminio y de manganeso. Estos alcóxidos se disolvieron en propanol, cuando la solución fue homogénea se realizó una hidrólisis con agua desionizada hasta obtener un gel que se secó a 120°C durante 12 h y se calcinó a 550°C durante 4 h. Estos sólidos con 1 y 5 % mol de MnO son nombrados OMn1 y OMn5, respectivamente.

2.2. Preparación de catalizadores NiMo/MnO-Al₂O₃

Con la finalidad de obtener catalizadores con 14% p/p de MoO₃ y una relación molar de Ni/(Ni+Mo)=0.3, los soportes RMn1, RMn5, OMn1 y OMn5 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 tetrahidratado (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 catalizadores se dejaron reposar 24 h a temperatura ambiente, posteriormente se secaron a 120°C por 12 h y finalmente se calcinaron a 400°C durante 4 h.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas del catalizador NiMo utilizado como referencia

Un estudio cinético de hidrodesulfuración de gasolina o diésel se complica debido a que es difícil caracterizar la concentración de estos compuestos azufrados y sus respectivos productos generados. Después de una hidrodesulfuración severa de varios gasóleos, los compuestos sulfurados restantes son los dibenzotiofenos, el 4,6-DMDBT y los más refractarios del tipo naftobenzotiofenos [5]. Por lo que, el dibenzotiofeno y el 4,6-DMDBT pueden usarse como moléculas representativas de hidrodesulfuración y de hidrodesulfuración profunda, respectivamente.

La Tabla 1.1 resume los resultados de la velocidad de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a 300°C del catalizador en estado sulfuro utilizado como referencia. El catalizador no presenta fenómenos de difusión ya que las energías de activación son mayores a 5 Kcal/mol.

Tabla 1.1. Velocidades de reacción en la HDS de DBT a 300°C, P=30 bar, catalizador de referencia

CATALIZADOR DE REFERENCIA						
	Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)	rE-7	(mol /s g cat)	Ea (Kcal/mol)
	Catalizador industrial	24	BIF: 95 CHB: 5		12	16

La selectividad indica que la vía de reacción favorecida es la desulfuración directa, al presentar como producto principal al bifenilo (BIF). La selectividad hacia ciclohexilbenceno (CHB) es mínima en comparación con la del bifenilo.

3.2. Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores NiMo soportados en RMn1 y RMn5 impregnados a pH=9

Los catalizadores NiMo/RMn1 y NiMo/RMn5 impregnados a pH=9 son más activos que el catalizador industrial, Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Velocidades de reacción en la HDS de DBT a 300°C, P=30 bar, de los catalizadores NiMo soportados en RMn1 y RMn5 impregnados a pH=9

ALÚMINA RECUBIERTA							
pH	Catalizador	Especie de Mo	Especie de Mn	Conversión (%)	Selectividad (%)	r E ⁻⁷ (mol /s g cat)	Ea (Kcal/mol)
9	NiMo/RMn1-C	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Mn (II, III, IV) NiMnO	40	BIF: 97 CHB: 3	13	16
	NiMo/RMn5-C	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Mn (II, III) NiMnO	49	BIF:94 CHB:6	14	11

Los catalizadores NiMo/RMn1 y NiMo/RMn5 muestran una velocidad de reacción similar debido a que los dos presentan la formación de la espinela NiMnO. La presencia de la espinela indica que existe una interacción Ni-soporte mayor que una interacción Ni-Mo, por lo que las velocidades de reacción son bajas comparada con el catalizador de referencia.

El catalizador NiMo/RMn1 presenta como especies precursoras de las fases activas a Mo₇O₂₄⁶⁻/Ni²⁺(Oh). Mientras que, el catalizador NiMo/RMn5 presenta las especies Mo₈O₂₆⁴⁻/Ni²⁺(Oh). El bifenilo es el producto principal de los dos catalizadores, por lo que el Mn favorece la desulfuración directa.

3.3. Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores NiMo soportados en RMn1 y RMn5 impregnados a pH=7

El catalizador NiMo/RMn1-C es más activo que el catalizador industrial, Tabla 1.3. Sin embargo, el catalizador NiMo/RMn1-C es el más activo de los catalizadores soportados en alúmina recubierta. Aunque en este catalizador el Mn se encuentra como una mezcla de Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺, esta actividad puede explicarse debido a que es el único catalizador de la serie que no presenta la formación de la espinela NiMnO.

La ausencia de la espinela permite concluir que el Ni presente en el catalizador interactúa con el Mo y no con el soporte, favoreciendo así la formación de las fases activas NiMoS. Las especies precursoras de las fases activas para el catalizador NiMo/RMn1 son MoO₄²⁻/Ni²⁺(Oh).

Tabla 1.3. Velocidades de reacción en la HDS de DBT a 300°C, P=30 bar, de los catalizadores NiMo soportados en RMn1 y RMn5 impregnados a pH=7

ALÚMINA RECUBIERTA							
pH	Catalizador	Especie de Mo	Especie de Mn	Conversión (%)	Selectividad (%)	r E -7 (mol /s g _{cat})	Ea (Kcal/mol)
7	NiMo/RMn1-C	MoO ₄ ²⁻	Mn (II, III,IV)	35	BIF: 97 CHB: 3	18	19
	NiMo/RMn5-C	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ , Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Mn (II, III) NiMnO	27	BIF:98 CHB:2	14	17

La actividad del catalizador NiMo/RMn5 disminuye con respecto al catalizador NiMo/RMn1, esto se debe a la presencia de la espinela NiMnO. El catalizador NiMo/RMn5 presenta una mezcla de especies precursoras como Mo₇O₂₄⁶⁻/Ni²⁺(Oh) y Mo₈O₂₆⁴⁻/Ni²⁺(Oh). El bifenilo es el producto principal de reacción, favoreciendo la vía de desulfuración directa.

3.4. Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores NiMo soportados en OMn1 y OMn5 impregnados a pH=9

El catalizador NiMo/OMn1-C impregnado a pH=9 es más del doble de activo que el catalizador industrial, Tabla 1.4. Esta actividad se puede asociar a una buena interacción Ni-Mo y el Mn se encuentra estable como Mn²⁺. Este catalizador presenta la menor energía de activación de toda la serie.

Tabla 1.4. Velocidades de reacción en la HDS de DBT a 300°C, P=30 bar, de los catalizadores NiMo soportados en OMn1 y OMn5 impregnados a pH=9

ÓXIDO MIXTO							
pH	Catalizador	Especie de Mo	Especie de Mn	Conversión (%)	Selectividad (%)	rE-7 (mol /s g _{cat})	Ea (Kcal/mol)
9	NiMo/OMn1-C	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Mn (II)	51	BIF: 95 CHB: 5	26	12
	NiMo/OMn5-C	MoO ₄ ²⁻ Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Mn (II, III) NiMnO	29	BIF:98 CHB:2	15	21

El catalizador NiMo/OMn5-C pH=9 es más activo que el catalizador industrial. Sin embargo, es menos activo que el NiMo/Al₂O₃-comercial y el NiMo/Al₂O₃-Solgel. Esto se debe a una interacción Ni-Soporte, lo que disminuye la formación de fases NiMoS.

3.5. Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores NiMo soportados en OMn1 y OMn5 impregnados a pH=7

Los catalizadores impregnados a pH=7 son menos activos que sus homólogos impregnados a pH=9, Tabla 1.5.

A pesar de que los catalizadores no presentan una interacción Ni-Soporte, su actividad es menor debido a que los dos catalizadores impregnados a pH=7 presentan la formación de Mo₈O₂₆⁴⁻. Esta especie es difícil de sulfurar y de reaccionar porque el Mo se encuentra completamente coordinado.

Tabla 1.5. Velocidades de reacción en la HDS de DBT a 300°C y P=30 bar, de los catalizadores NiMo soportados en RMn1 y RMn5 impregnados a pH=7

ÓXIDO MIXTO							
pH	Catalizador	Especie de Mo	Especie de Mn	Conversión (%)	Selectividad (%)	r E -7 (mol /s g cat)	Ea (Kcal/mol)
7	NiMo/OMn1-C	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Mn (II)	31	BIF: 97 CHB: 3	16	14
	NiMo/OMn5-C	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Mn (II, III) NiMnO	37	BIF:97 CHB:3	19	21

CONCLUSIONES

La adición de MnO a la Al₂O₃ por los métodos de sol-gel y de impregnación permite obtener soportes adecuados para la hidrodesulfuración. La diferencia de actividades en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno puede asociarse a la espinela NiMnO, ya que todos los catalizadores presentaron polioxometalatos de Ni²⁺_{oh}/Mo₇O₂₄⁶⁻ y Ni²⁺_{oh}/MoO₄²⁻, pero el catalizador más activo no presentó la espinela. La formación de la espinela de NiMnO se puede asociar al estado de oxidación del Mn, ya que el Mn³⁺ forma la espinela NiMnO y evita la interacción Ni-Mo. El catalizador NiMo/OMn1 impregnado a pH=9 más activo de la serie presentó principalmente el estado de oxidación Mn²⁺ y este no permite la formación de la espinela. El óxido de manganeso no es un buen catalizador ni un buen promotor en la HDS. Sin embargo, es un promisorio soporte para la preparación de catalizadores más activos y selectivos que el catalizador industrial de referencia.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Flores, C.E. Rodríguez, V.E. Solares. Informe de la situación del medio ambiente en México. Compendio de estadísticas ambientales. México, D.F. SEMARNAT. (2008), pp. 197.
2. Norma Oficial Mexicana NOM-O86-SEMARNAT-SCFI-2005. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Diario Oficial de la Federación. 30 de enero de 2006.
3. T.C. Ho, Catal. Today. 98 (2004), pp. 3-18.
4. H. Topsøe, B.J. Clausen, F.E. Massoth, Hydrotreating Catalysis: Science and Technology. 11^a, Ed. Springer, Alemania, (1996), pp. 1.
5. H. Schulz, W. Böhringer, F. Ousmanov, P. Waller, Fuel Process. Technol. 61(1999), pp. 5-41.
6. T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, J. Catal. 67 (1981), pp. 430-445.
7. M. Villaroel, P. Baeza, N. Escalona, J. Ojeda, B. Delmon, F.J. Gil-Llambías, Appl. Cat. A: Gen. 345 (2008), pp. 152-157.
8. T.C. Ho, Catal. Today. 130 (2008), pp. 206-220.
9. H. Topsoe, B. Hinnemann, J.K. Norskov, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, P.L. Hansen, G. Hytoft, R.G. Egeberg, K.G. Knudsen, Catal. Today. 107-108 (2005), pp. 12-22.
10. N. Stamis, K. Goundani, J. Vakros, K. Bourikas, C. Kordulis, Appl. Cat. A. 325 (2007), pp. 322-327.
11. F. Kapteijn, L. Singoredjo, M. Van Driel, A. Andreini, J.A. Moulijn, G. Ramis, G. Busca, J. Catal. 150 (1994), pp. 105-116.
12. W. Sjoerd, E.K. Poels, A. Bliet, J. Phys. Chem. 101 (1997), pp. 309-316.