

Hidrodesulfuración de tiofeno usando catalizadores CoMo soportados sobre óxidos mixto de Ni Fe Al

Thiophene hydrodesulfurization by supported CoMo on mixed oxides of NiFeAl catalysts

Edwin Oviedo¹, Sylvette Brunet², Carlos Linares¹

¹ Departamento de Química, Universidad de Carabobo, Venezuela. E-mail: ejoviedo@uc.edu.ve

² Instituto de Química de Ambiente y Materiales de Poitiers, UMR, 7285 CNRS-Universidad de Poitiers, Francia.

Recibido 27/11/2019

Aceptado para publicación 03/10/2020

Resumen

Las hidrotalcitas de Ni²⁺, Fe³⁺ y Al³⁺ fueron sintetizadas con proporción molar: Fe³⁺/Al³⁺ igual a: 0,33; 0,54 y 0,85. Entonces estas hidrotalcitas fueron calcinadas e impregnadas con Mo y Co, para obtener los precursores catalíticos: CoMo/NiFeAl(0,33), CoMo/NiFeAl(0,54) y CoMo/NiFeAl(0,85). Posteriormente fueron sulfurados y caracterizados por diferentes técnicas: difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (EI-TF), medidas de superficie específica (BET). Estos precursores fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Los resultados mostraron que el CoMo/NiFeAl(0,54) presentó un 100 % de conversión de tiofeno, superior al reportado por el catalizador referencia CoMo/ γ -Al₂O₃ (43 %).

Palabras clave: hidrodesulfuración, tiofeno, catalizador sulfurado.

Abstract

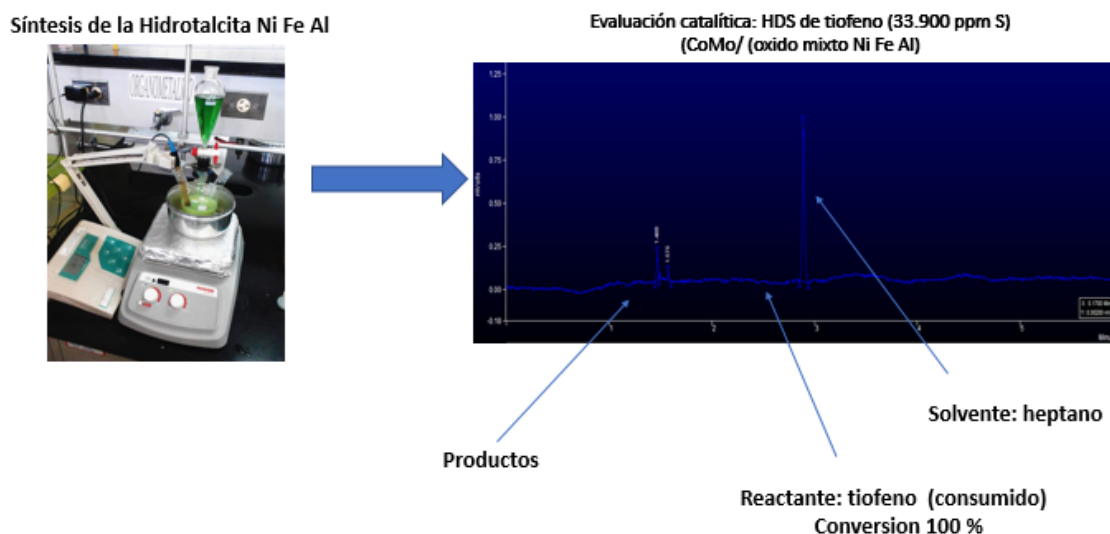
Ni²⁺, Fe³⁺ and Al³⁺ tertiary hydrotalcite-type materials were synthesized with Fe³⁺/Al³⁺ molar ratio at: 0.33, 0.54 and 0.85. Then these synthesized hydrotalcites were calcined and impregnated with Mo and Co, to obtain the catalytic precursors: CoMo/NiFeAl(0.33), CoMo/NiFeAl(0.54), CoMo/NiFeAl(0.85). After that, they were sulfided and characterized by different techniques such as: X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and surface area measurements (BET). These precursors were tested in reactions of thiophene hydrodesulfurization (HDS). Results indicated that the CoMo/NiFeAl(0,54) precursor showed a 100 % of conversion of thiophene, superior to that CoMo/ γ -Al₂O₃ reference catalyst (43 %).

Keywords: hydrodesulfurization, thiophene, sulfide catalyst.

Highlights

1. Se sintetizaron tres nuevas hidrotalcitas terciarias que contienen Fe³⁺ y Al³⁺ como cationes trivalentes y Ni²⁺ como catión divalente.
2. El catalizador CoMo/NiFeAl(0,54) fue más activo que el catalizador referencia para la reacción de HDS de tiofeno.
3. El soporte de Ni Fe Al influyó en el desempeño catalítico de los catalizadores.
4. La proporción molar Fe³⁺/Al³⁺ presente en el soporte, jugó un rol vital y clave en la HDS de tiofeno.

Resumen grafico / Graphical Abstract



1. Introducción

Hoy en día, las regulaciones ambientales son más exigentes, al mismo tiempo hay una mayor demanda de gasolina con ultra-bajo contenido de azufre [1]. Esto requiere del desarrollo de catalizadores más eficiente en los procesos de hidrodesulfuración. Adicionalmente, las reservas de crudo liviano están disminuyendo, mientras que hay un incremento de la explotación de reservas de crudo pesado, esto implica crudo con altos niveles de azufres [1]. Todo esto representa un verdadero desafío para las refinerías de petróleo, por lo tanto, se deben desarrollar nuevos catalizadores para reunir estos requerimientos, capaces de remover los compuestos de azufre, tales como el tiofeno y el dibenzotiofeno de los combustibles fósiles, ya que durante la combustión se genera dióxido de azufre. Este es un compuesto muy contaminante, causando serios daños al ambiente y a la salud [2].

Es conocido que el soporte del catalizador contribuye a la mejora las propiedades catalíticas del catalizador. Por lo tanto, el soporte influye en el desempeño catalítico [3]. Investigaciones previas han mostrado una interacción entre el soporte y la fase activa, el cual influye en la actividad catalítica de las reacciones de hidrotreamiento. Adicionalmente, el soporte juega un rol vital en la actividad y selectividad del catalizador, ya que promueve la dispersión [4].

El presente trabajo se centró en el uso de óxido homogéneos mixtos provenientes de hidróxidos laminares de dobles (HLD) sintetizadas con un catión divalente y dos cationes trivalentes: Ni^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+} como soporte de catalizadores sulfurados CoMo.

2. Metodología Experimental

2.1. Preparación de hidrotalcitas terciarias

Se sintetizaron hidrotalcitas terciarias, que contienen Fe^{3+} y $\text{Al}^{3+}(\text{M}^{3+})$ como cationes trivalentes y $\text{Ni}^{2+}(\text{M}^{2+})$ como catión divalente, por el método de co-precipitación. Se mantuvo una proporción molar de $[\text{M}^{+3}/(\text{M}^{3+}+\text{M}^{2+})]$ de 0,22 para todas las síntesis. Se prepararon dos soluciones acuosas: una metálica y una básica. La solución metálica fue preparada disolviendo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën, 98%), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën, 98%) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BDH Chemical Ltd., 97%); y la solución básica se preparó disolviendo Na_2CO_3 y NaOH de manera de favorecer la precipitación de los hidróxidos respectivos. La solución metálica fue lentamente añadida sobre la solución básica bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente, una vez finalizada la adición, se mantuvo en agitación durante 24 horas. El pH se mantuvo en 11. Finalmente, los sólidos fueron filtrados y lavados con suficiente agua destilada, hasta alcanzar un pH neutro [5]. Las muestras fueron llamadas HTLc NiFeAl(x), donde x es la relación molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ igual a: 0,33; 0,54 y 0,85. Luego, estos sólidos fueron calcinados a 700 °C usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Este paso es obligatorio para asegurar la resistencia mecánica del precursor catalítico, dado que las hidrotalcitas exhiben pobres propiedades mecánicas.

2.2. Preparación de los precursores catalíticos

Los óxidos calcinados: NiFeAl(0,33), NiFeAl(0,54) y NiFeAl(0,85) fueron impregnados por el método de humedad incipiente con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (Riedel-de Haën, 98 %) y nitrato de cobalto hexahidratado (BDH Chemical Ltd, 97 %) en orden de obtener 15 % en peso de MoO₃ en el precursor catalítico y una proporción atómica de Mo/Co de 3, el cual se mantuvo constante en los tres catalizadores. Los sólidos fueron secados a 60 °C durante 24 h y calcinados otra vez a 450 °C [4] para obtener finalmente los precursores catalíticos: CoMo/NiFeAl(0,33), CoMo/NiFeAl(0,54) y CoMo/NiFeAl(0,85).

2.3. Caracterización de los sólidos obtenidos

Estas hidrotalcitas terciarias, óxidos y precursores catalíticos fueron caracterizadas por diferentes técnicas tales como: difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (EI-TF), medida superficiales (área específica BET, volumen y diámetro de poro BJH).

2.3.1. Difracción de rayos-X (DRX)

Fueron hechos en un equipo Philipp PW3442. Las muestras fueron trituradas para obtener un fino polvo para su análisis. La identificación de fases se hizo mediante archivos PDF.

2.3.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (EI-TF)

Esta caracterización fue llevada a cabo mediante un equipo Fourier Perkin Elmer model A Analyst 200 FT-IR. Las muestras fueron previamente mezcladas con KBr en una proporción 1:3 (muestra:KBr) formando un fino pellet. Este análisis se llevó a cabo entre 500 y 4000 cm⁻¹.

2.3.3. Medidas de superficie (área específica BET, volumen y diámetro de poro)

Las medidas de superficie fueron llevadas a cabo en un equipo TriStar 3000 (Micromeritics) usando N₂ como gas adsorbente. Las muestras fueron calentadas previamente a 200 °C por 12 horas.

2.4. Evaluación catalítica: Hidrodesulfuración de tiofeno

Las mediciones de la actividad catalítica fueron llevadas a cabo en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica y a una temperatura de 325 °C, tomando 200 mg de precursor catalítico. Previo a la reacción los precursores catalíticos fueron presulfurados *in situ* a 400 °C usando una corriente a 10 mL/h de una solución vaporizada de CS₂ (10 vol. %). Para esta reacción, la alimentación (2,7x10⁻⁴cm³/s) fue una solución vaporizada de tiofeno (6 vol. % de tiofeno, 33.900 ppm S) disuelto en heptano, mezclado con una corriente de H₂ (0,25 cm³/s) a 325 °C. Los productos de reacción y la alimentación que no reaccionó fueron analizados en un cromatógrafo de gases Varian 3800 (AutoSystem XL) equipado con un detector de ionización de llamas y una columna capilar (25 m, 0,25 μm d.i., CP-Sil 5 CB).

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de los sólidos

3.1.1. Difracción de Rayos-X (DRX).

La Figura 1.a muestra los difractogramas de rayos X de las hidrotalcitas NiFeAl sintetizadas para determinar su cristalinidad. Los DRX de las hidrotalcitas terciarias sintetizadas fueron completamente idénticos. Se pudieron observar picos agudos y simétricos para los planos (003), (006) (110) y (113), acompañados con picos más anchos y asimétricos en los planos (009) y (015) respectivamente. Estos picos corresponden a la fase de arcillas con estructura laminar (PDF-Nro.22700). Estos picos no

son iguales ni en intensidad ni en ancho, lo cual sugiere diferentes tipos de cristalinidad. En algunos casos, junto con esta fase de hidrotalcita, aparecen otros picos correspondientes a la sal de nitrato de sodio (PDF- Nro.85-1461). La presencia de esta fase, resiste, en algunos casos, a los lavados exhaustivos durante la filtración del sólido. Esta sal pudo haberse formado a través de la combinación del anión nitrato de los reactivos de los cationes di- o trivalentes, y el sodio procedente del hidróxido de sodio y/o el carbonato de sodio respectivamente.

Las intensidades de los picos (003), (006) y (009) fueron completamente similares para todas las muestras, el cual relaciona la densidad electrónica de la región interlaminar y el tamaño del anión para estas hidrotalcitas [4]. La Figura 1.b muestra los patrones de DRX de los precursores catalíticos. Estos difractogramas fueron diferentes a las observadas por las hidrotalcitas sintetizadas debido a la calcinación. La estructura hidrotalcita colapsó, mostrando la aparición de nuevas fases.

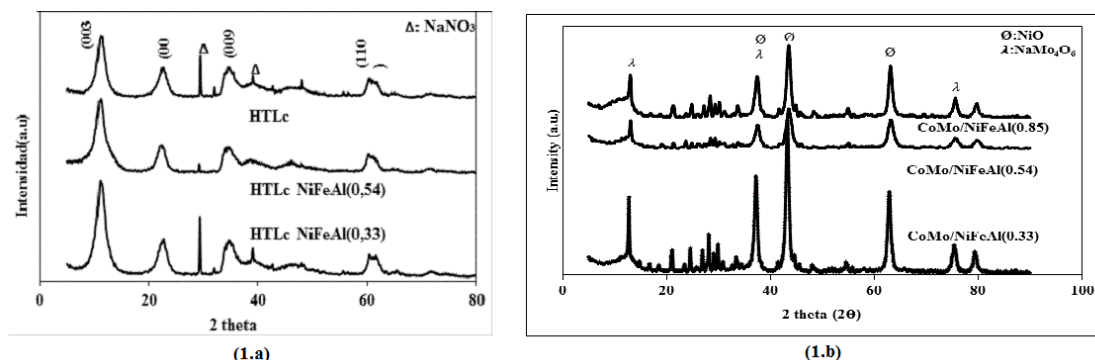


Figura 1. Difractograma de rayos-X de los: a) HTLc NiFeAl, b) precursores catalíticos CoMo/NiFeAl. Durante el proceso de calcinación, se determinó la presencia de óxido de níquel NiO (JCPDS:98-002-8834) a: 36, 44, 64, 75 y 79 ° (2θ) y una sal NaMo₄O₆ (JCPDS:98-005-7450).

3.1.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (EI-TF)

La Figura 2.a muestra los espectros EI-TF de todas las muestras: hidrotalcita NiFeAl sintetizadas. Los espectros fueron similares, mostrando una banda ancha alrededor de 3400 cm⁻¹ correspondiente al modo de vibración de estiramiento de los grupos hidroxilos y moléculas de agua dentro de la interlamina de la hidrotalcita [6]. La banda 1630 cm⁻¹ es atribuida a los modos de vibración δ-OH en el espacio interlaminar. Por otro lado, la banda de 1350 cm⁻¹ corresponde al modo de vibración asimétrica ν₃ del anión CO₃²⁻ localizado en las láminas de la hidrotalcita [7]. De la misma manera, se muestran los espectros EI-TF de los precursores catalíticos CoMo/NiFeAl en la **Figura 2.b**. Una banda alrededor de 3400 cm⁻¹ es atribuida a los enlaces de hidrógeno del H₂O y también a las vibraciones de estiramiento de los enlaces de hidrógeno en los grupos OH⁻ [6]. Las bandas entre 900 y 800 cm⁻¹ son asignadas a las vibraciones Mo-O-Mo y a la fase MoO₃ y probablemente también a la presencia de los enlaces Mo-O [6].

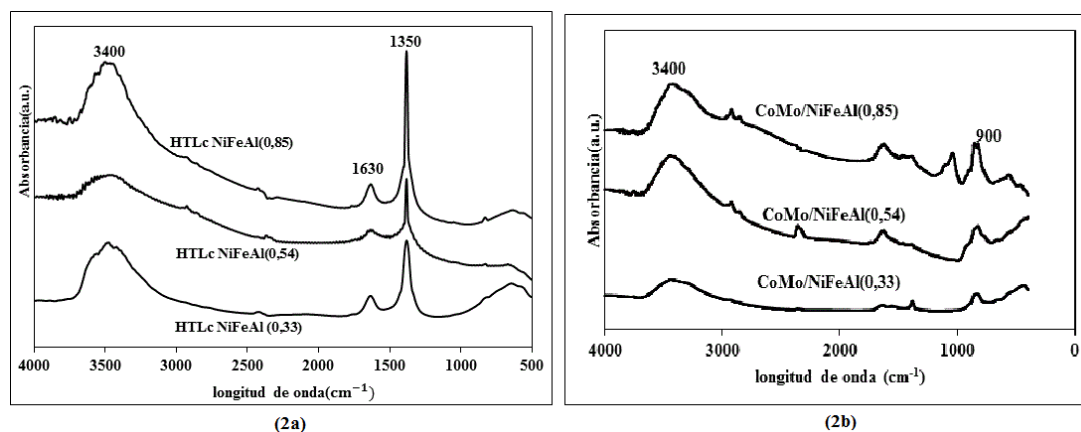


Figura 2. Espectro EI-TF de los: a) HTLc NiFeAl. b) Precursores catalíticos CoMo/NiFeAl.

3.1.3. Medidas de superficie (área específica BET, volumen y diámetro de poro)

En general, las hidrotalcitas presentaron una muy baja área específica (la mayoría inferiores a 46 m²/g) (**Tabla 1**), esto quiere decir que la estructura porosa no se formó o fue débilmente formada, posiblemente debido a que la temperatura de síntesis fue la temperatura ambiente. En relación al aumento del área específica después de la calcinación, algunos autores argumentan que el incremento de la porosidad, y por ende de la superficie específica, está relacionada con la formación de estructura mesoporosa debido a la expulsión de CO₂ y del H₂O (emisión de compuestos volátiles) durante la calcinación de la hidrotalcita [8]. Para los precursores catalíticos, el área específica disminuyó, cuando fueron impregnadas con Co y Mo y posterior calcinación, esto pudiera ser debido a la deposición de los óxidos metálicos sobre la superficie interna de los canales de los poros [9,10].

De acuerdo a los valores de diámetro y volumen de poro, estos sólidos son clasificados como materiales mesoporosos (2 a 50 nm) [11]. Ellos exhibieron un mayor diámetro de poro que el reportado para el catalizador referencia CoMo/ γ -Al₂O₃, lo cual favorece la difusión de los reactivos y el mejoramiento de la resistencia a la coqueificación en las reacciones de hidrotratamiento [12].

Tabla 1. Área específica BET, volumen y diámetro de poro de todos los sólidos sintetizados

Muestras	Área Específica BET (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g), P/Po=0,96	Diámetro de poro (nm)	
			Absorción BJH	Desorción BJH
Sistema NiFeAl(0,33)	2	0,004	ND	ND
HTLc				
Óxido	55	0,113	11,9	15,9
Precursor Catalítico	26	0,063	9,5	12,1
Sistema NiFeAl(0,54)	18	0,052	16,9	20,9
HTLc				
Óxido	86	0,163	7,6	7,1
Precursor Catalítico	42	0,117	12,7	12,6
Sistema NiFeAl(0,85)	0	ND	ND	ND
HTLc				
Óxido	36	0,124	14,7	14,6
Precursor Catalítico	31	0,112	17,6	17
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	204	0,502	10,12	7,9

3.2. Evaluación catalítica: HDS de tiofeno

El catalizador CoMo/NiFeAl(0,54) presentó la mayor conversión de tiofeno (100 %), incluso superior al valor reportado por el catalizador referencia CoMo/ γ -Al₂O₃, (Figura 3) (Tabla 2). Las caracterizaciones hechas a estos precursores catalíticos (medidas de superficie, DRX, y FT-IR) muestran características similares, por lo que no se observa diferencia entre ellos. Se detectó la presencia de NiO en los difractogramas en todos los precursores catalíticos. Se pudiera suponer que las hidrotalcitas Ni-Fe, presentan características específicas que promueven las propiedades catalíticas. La introducción de hierro conduce a la formación, después de la calcinación, de una mezcla de Ni(Fe)O_x y la fase espinela, lo cual resulta en variaciones estructurales de sus propiedades catalíticas [13].

Para una determinada relación molar Ni/Fe, se puede generar un mejoramiento observable en las actividades catalíticas, tal como sucedió con el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54). Las caracterizaciones efectuadas no permitieron explicar claramente este comportamiento, probablemente para esta relación molar Ni/Fe/Al se logró un mejoramiento de la dispersión del Co y Mo. Sin embargo, estos hechos son una prueba de la alta sinergia del Ni y Fe presentes en el soporte con los metales activos impregnados Co-Mo. Sin embargo, un mayor incremento del contenido de hierro conduce a una mayor formación de la espinela NiFe₂O₄, lo cual resulta en una menor actividad y mayor desactivación en la reacción por la sinterización de Ni⁰ [13, 14] esto pudiera explicar el comportamiento catalítico del catalizador CoMo/NiFeAl(0,85). La alta interacción de los metales (Mo, Co) con el

soporte de NiFeAl, y la posterior sulfuración, pudo crear las condiciones para la formación de partículas bimetalicas Ni y Co, el cual pudiera dar origen, a las fases sulfuradas activas NiS, NiS₂, Ni₃S₂ y Co₉S₈, y Ni₃Co₆S₈ [14].

De acuerdo a estudios previos relacionados con las especies de níquel sulfuradas, estas fases de níquel pudieran ayudar a adsorber y disociar las moléculas de hidrógeno. Las especies de hidrógeno resultantes pudieran reducir la fase de MoS₂ y formar sitios coordinadamente insaturados en los bordes de las láminas de MoS₂ favoreciendo la actividad catalítica [15]. En general, después de la sulfuración, probablemente hubo una mayor interacción entre los sulfuros de metales activos (Mo, Co, Ni y Fe), resultando en una alta actividad a la HDS, como sugieren trabajos anteriores [12].

El catalizador CoMo/NiFeAl (0,54) presentó una mayor actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno tanto por masa como por superficie en comparación con el catalizador convencional CoMo/ γ -Al₂O₃, lo cual pudiera ser atractivo para el hidrotreamiento de gasolina FCC.

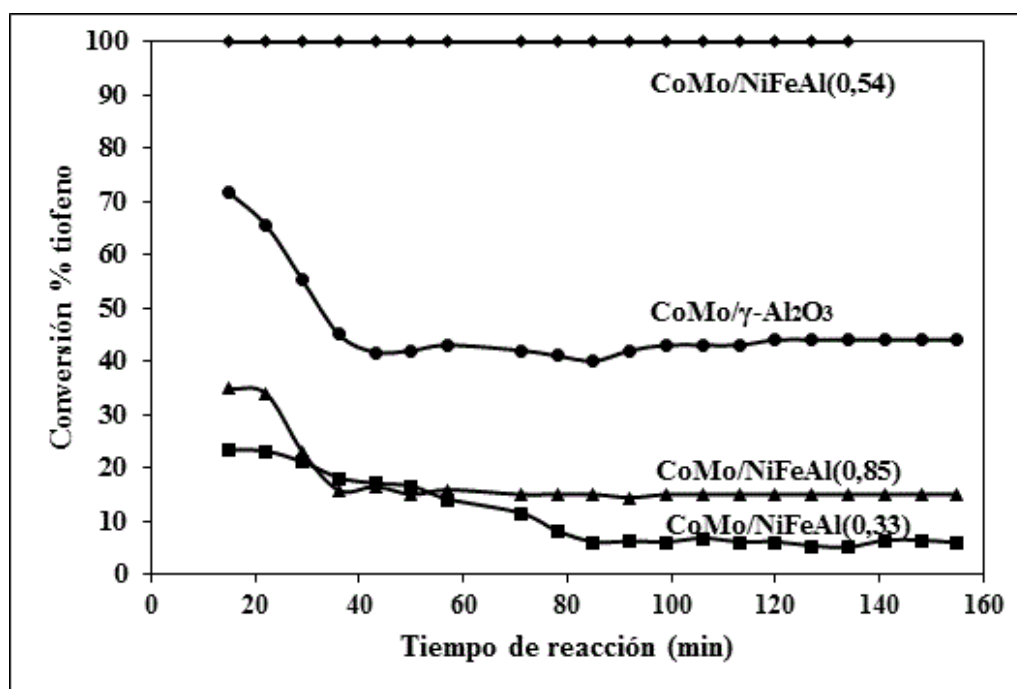


Figura 3. Conversión de tiofeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/NiFeAl. Condiciones de reacción: T= 325 °C, P= 1 Bar, H₂/alimentación=1800, 33939 ppm S/tiofeno, solvente: heptano

Tabla 2. Actividades catalíticas y conversión de tiofeno para la serie de catalizadores CoMo/NiFeAl. Condiciones de reacción: T=325 °C, P=1 Bar, H₂/alimentación=1800, 33939 ppm S/tiofeno, 6 vol. % tiofeno, solvente: heptano.

Catalizador	Actividad HDS de tiofeno (mmol/h/g)	Actividad HDS de tiofeno (mmol/h/m ²)	Conversión de tiofeno (%)
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	1565	7,7	43
CoMo/NiFeAl(0,33)	216	8,3	6
CoMo/NiFeAl(0,54)	3640	86,7	100
CoMo/NiFeAl(0,85)	546	18,2	15

4. Conclusiones

Las hidrotalcitas de Ni²⁺, Fe³⁺ y Al³⁺ fueron sintetizadas con éxito. Y fueron usadas como soportes de precursores catalíticos CoMo para la reacción de HDS de tiofeno. Los patrones de DRX de las muestras sintetizadas corresponde a la de la fase de hidrotalcita. Las áreas específicas (BET) de las hidrotalcitas y precursores catalíticos fueron bajas (inferior a 46 m²/g). El

precursor catalítico de mayor actividad fue el CoMo/NiFeAl(0,54) correspondiente al 100 % de conversión de tiofeno, seguido por el precursor CoMo/ γ -Al₂O₃ con una conversión de 43 %. Las caracterizaciones hechas no permitieron obtener una explicación clara de este comportamiento.

Agradecimientos

Los autores agradecen al FONACIT por el financiamiento a este proyecto Nro:2012001441, así como al PCP-Francia-Venezuela (Programa de Cooperación de Postgrado), Nro. de proyecto: 2013000444.

Referencias

1. F. Pelardy, M. Philippe, F. Richard, A. Daudin, E. Devers, D. Hudebine, S. Brunet; *C R Chim* 19 (2016) 1266-1275.
2. N. Al-zaqri, A. Alsalmeh, S. Adil, A. Alsaleh, S. Alshammari, S. Alresayes, R. Aloitaibi, M. Al-Kinany, M. Siddiqui; *J Saudi Chem Soc* 21 (2017) 965-973.
3. M. Dominguez-Crespo, E. Arce-Estrada, A. Torres-Huerta, L. Diaz-Garcia, M. Cortez de la Paz; *Mater Chem* 58 (2007) 864-873.
4. E. Oviedo, P. Ayrault, S. Brunet, C. Linares; *J Iran Chem Soc* 15 (2018) 1235-1242.
5. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari; *Catal Today* 11 (1991) 173-301.
6. C. Linares, M. Vasquez, R. Castillo, P. Bretto, R. Solano, A. Rincon; *Fuel Process Technol* 132 (2015) 105-110.
7. N. Comelli, M. Ruiz, N. Merino, I. Lick, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. Ponzi; *Appl Clay Sci* 80 (2013) 426-432.
8. K. Chelladurai, M. Rajamanickman ; *J Catal* 2014 (2014) 1-6.
9. P. Yuan, J. Liu, Y. Li, Y. Fan, G. Shi, H. Liu, X. Bao; *Chem Eng Sci* 111 (2014) 381-389.
10. C. Bartholomew; *Appl Catal A-Gen* 212 (2001) 17-60.
11. K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska; *Pure Appl Chem* 57 (1985) 603-619.
12. Y. Chen, L. Wang, Y. Zhang, T. Liu, X. Liu, Z. Jiang, C. Li; *Appl Catal A-Gen* 474 (2014) 69-77.
13. E. Bolshak, S. Abello, D Montané; *Int J Hydrogen Energ* 38 (2013) 5594-5604.
14. I. Bezverkhyy, S. Schneefeld, J. Skrzypski, J. Bellat; *Appl Catal A-Gen* 371 (2009) 199-204.
15. S. Amaya, G. Alonso-Nuñez, J. Cruz-Reyes, S. Fuentes, A. Echevarria; *Fuel* 139 (2015) 575-583.