

CARACTERIZACION DE CATALIZADORES NiMo MODIFICADOS CON TITANIA PARA HIDROTRATAMIENTO

CHARACTERIZATION OF TITANIA MODIFIED NiMo CATALYSIS FOR HYDROTREATING

L. Cedeño-Caero^{*1,2}, A. Rodríguez¹, C. Martínez¹, R. Cuevas¹ y J. Ramírez-Solís¹

¹UNICAT, Fac. de Química, UNAM. Cd. Universitaria 04510, México D.F.

²Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152 Col. San Bartolo Atepehuacan 07730, México D. F.

Resumen

En el presente trabajo se presentan los resultados de la caracterización de catalizadores NiMo soportados en alúmina modificada con diferentes contenidos de titania (3, 6 y 11% en peso). Los soportes recubiertos de titania fueron preparados por impregnación con isopropóxido de titanio y posteriormente fluidizados con aire saturado con vapor de agua. Se estudió el grado de reducibilidad de los catalizadores en su forma oxidada (por TPR), en su forma sulfurada (por TPR-S) y el grado de activación por sulfuración a temperatura programada (TPS). Además, los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopía UV de reflectancia difusa (DRS), área específica y distribución de tamaño de poros. Los resultados obtenidos mostraron que el catalizador de NiMo soportado sobre alúmina recubierta con un 3% de titania, presenta la mayor cantidad de especies reducibles y presenta una mayor sulfuración, atribuible a una mayor cantidad de Ni octaédrico y por lo tanto, una menor pérdida en la red de la alúmina como Ni tetraédrico.

Palabras clave: catalizadores Ni-Mo/TiO₂-Al₂O₃, DRS, TPR, TPR-S, TPS.

Abstract

In the present work we present the results of characterization of NiMo catalysts supported on alumina covered with variable amounts of titania (3, 6 and 11 wt.%). The titania covered supports were prepared by impregnating the alumina support with titanium isopropoxide and then fluidizing the solid sample with an air stream saturated with water. The catalysts in their oxidic form were characterized by BET surface area, porosity, UV-vis Diffuse Reflectance (DRS), temperature-programmed reduction (TPR) and temperature-programmed sulfiding (TPS), and in their sulfided form by TPR-S. Sulfidation and reducibility of the catalysts were better for the catalyst supported on alumina covered with 3 wt. % titania, in agreement with the DRS results which show an increase in the ratio of octahedral to tetrahedral Ni. The incorporation of titania to the alumina support leads to a decrease of inactive NiAl₂O₄ spinel.

Keywords: catalysts Ni-Mo/TiO₂-Al₂O₃, DRS, TPR, TPR-S, TPS.

1. Introducción

Los catalizadores más usados en la industria de hidrotreatmento (HDT) son de Mo soportado en alúmina con Ni o Co como promotor, los cuales son activos en su forma sulfurada. Durante los últimos años dadas las drásticas restricciones ambientales, se ha buscado que estos catalizadores sean más activos y selectivos, lo cual implica que cumplan con una reducción drástica del contenido de azufre y de aromáticos. Es

bien conocido que la modificación del soporte puede cambiar la interacción con la fase activa y consecuentemente la actividad catalítica. Recientemente se ha mostrado gran interés por la titania como soporte, dada la mayor actividad que se obtiene para hidrodesulfurización (HDS) de tiofeno (Ramírez y *col.*, 1989) atribuible a una mejor dispersión de la fase activa y al efecto de la interacción sulfuro de molibdeno-soporte (Ng y Gulari, 1985; Okamoto y *col.*, 1989).

*Autor para la correspondencia. E-mail: caero@servidor.unam.mx
Tel. (52)56225369 Fax: (52)56225366

Sin embargo la titania cuenta con varias desventajas para su aplicación industrial, como son; baja área específica y baja estabilidad de la fase anatasa a alta temperatura. Por lo tanto, últimamente se ha estudiado el uso de óxidos mixtos conteniendo titania como soportes de catalizadores de HDT. Zhaobin y col. (1990, 1991) han estudiado el efecto del método de preparación sobre la morfología de titania-alúmina y Damyanova y col. (1995) han estudiado estos soportes en catalizadores de NiMo para la reacción de HDS de tiofeno, obteniéndose catalizadores más activos que el soportado sólo sobre alúmina. Estos catalizadores modificados presentan una mayor reducibilidad de las especies de Mo, la cuál se incrementa con el contenido de titania en el soporte y es consistente con el incremento en la actividad para HDS.

En el presente trabajo se estudió el efecto de la incorporación de la titania en catalizadores de NiMo, sobre sus propiedades estructurales y superficiales. Buscando un recubrimiento superficial de la alúmina con titania, la hidrólisis del precursor de la titania se llevó a cabo en un lecho fluidizado con aire saturado de vapor de agua. Los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopia UV de reflectancia difusa (DRS), área específica y distribución de tamaño de poros. Se evaluó el grado de reducibilidad de los catalizadores en su forma oxidada (por TPR) y en su forma sulfurada (por TPR-S), y el grado de activación (sulfuración) por sulfuración a temperatura programada (TPS).

2. Metodología experimental

2.1. Preparación de soportes modificados

Se utilizó como soporte catalítico una alúmina (gamma) comercial con las siguientes características; área específica de 197 m²/g, diámetro promedio de poro de 80

Å y 0.8 cm³/g de volumen de poro. Este soporte fue modificado con diferentes contenidos de titania, hasta lograr el recubrimiento de una monocapa superficial. Los soportes fueron modificados con un 3, 6 y 11% (en peso) de titania, por el método de impregnación de volumen de poro con la cantidad necesaria de isopropóxido de titanio disuelta en alcohol n-propílico. Posteriormente se humidifica el soporte en un lecho fluidizado con un flujo constante de aire húmedo (90% de H.R.) por 24 horas, después se elimina el exceso de solvente por 4h. a 100°C y finalmente se calcina a 500°C por 4 horas.

2.2. Preparación de catalizadores

Se prepararon catalizadores de Ni-Mo por impregnación simultánea de volumen de poro, con el mismo contenido de Mo (10% en peso) y Ni (3.4%), estos fueron secados a 100°C por 4 h y calcinados a 500°C por 4 h. Obteniéndose catalizadores con diferente contenido de titania; NiMo/Ti(X)/Al₂O₃ (X= 0, 3, 6 y 11% de TiO₂ en el soporte).

2.3. Caracterización de catalizadores

Los precursores de los catalizadores (en su forma oxidada) fueron caracterizados por TPR, TPS, medición de área específica, distribución de tamaño de poros y espectroscopia UV de reflectancia difusa (DRS). Los catalizadores activados o sulfurados fueron caracterizados por TPR-S.

El área específica y distribución de tamaño de poros se obtuvo a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ en un equipo Micromeritics Accusorb 2100E, por el método BET y de la histéresis en la desorción de N₂, respectivamente. Para la DRS se utilizó un equipo Varian DMS 100.

En un equipo convencional de TPR (Scheffer y col., 1990); consistente en un reactor de cuarzo, un horno con controlador de temperatura programada, un

espectrofotómetro UV-visible y un detector de conductividad térmica (TCD), se realizó la TPR, TPS y TPR-S de los catalizadores. El TPR y TPR-S se llevaron a cabo con un flujo continuo (25 mL/min) de una mezcla de H_2/Ar (30/70 v/v) a una velocidad de calentamiento de 10 K/min hasta 1273 K, en las condiciones de operación el TCD registro el consumo de H_2 y el UV la producción o consumo de H_2S . El TPS se llevó a cabo con un flujo continuo (10 mL/min) de una mezcla de H_2S/H_2 (15/85 v/v) a una velocidad de calentamiento de 10 K/min. En todos los casos las muestras fueron pretratadas *in situ*, para su limpieza y preparación.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados de área específica obtenidos para la alúmina y catalizadores (NiMo/Ti(X)/ Al_2O_3), además del diámetro promedio de poro obtenido, para una distribución monodispersa de tamaño de poro.

Los resultados anteriores muestran que las propiedades superficiales de los catalizadores son ligeramente modificadas al incorporar la titania a la superficie de la alúmina. El área (S_g) es prácticamente constante y la modificación importante es debida a la incorporación del Ni y Mo a la alúmina, esto se concluye al comparar el S_g de la alúmina con la del catalizador sin modificar (NiMo/ Al_2O_3 con $S_g=164$). Para los catalizadores con diferentes contenidos de titania, la variación de área es del orden del 10%. En cuanto al diámetro promedio de poro de los catalizadores se observa un decremento con el contenido de la titania. Estos resultados nos muestran en general, que las propiedades texturales de los catalizadores no se ven apreciablemente

influenciadas por la incorporación de la titania al soporte.

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos en las técnicas de temperatura programada; del TPR el grado de reducibilidad total (GRT) expresado como el porcentaje reducido del total de especies reducibles, del TPS el consumo de ácido sulfhídrico (C_S) por gramo de catalizador, este representa el grado de sulfuración del catalizador y del TPR-S, la producción de ácido sulfhídrico (P_S) durante la reducción con hidrógeno de los catalizadores sulfurados.

En general estos resultados presentan un máximo para la formulación con un contenido del 3% de titania en el soporte, lo cuál indica claramente que éste catalizador con la mayor cantidad de especies reducibles es a la vez el mejor sulfurado. Los termogramas correspondientes presentan un corrimiento en la temperatura máxima ($T_{m\acute{a}x}$) de las especies características, a un mayor contenido de titania una mayor $T_{m\acute{a}x}$, atribuible a la reducibilidad de la titania.

En la última columna de la Tabla 2, también se presentan los resultados de DRS. Para obtener estos, se preparo NiO/ Al_2O_3 y MoO₃/ Al_2O_3 para identificar las bandas características de Ni; octaédrico, Ni(O), asociado a NiO en 395 nm. y tetraédrico, Ni(T), asociado a aluminato de níquel en 635 nm. Estos valores son similares a los reportados por Scheffer *y col.* (1987) en compuestos máxicos.

En este caso, en la Tabla 2, se presentan los resultados de la relación de intensidades entre las bandas de Ni(O) a Ni(T). El máximo valor de esta relación representa la mayor cantidad de NiO y por lo tanto, la menor cantidad de Ni en forma de aluminato de níquel.

Tabla 1. Propiedades texturales del soporte y catalizadores.

Catalizador	Área (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (Å)
NiMo/Ti(11)/Al ₂ O ₃	149	56
NiMo/Ti(6)/Al ₂ O ₃	167	65
NiMo/Ti(3)/Al ₂ O ₃	149	74
NiMo/Al ₂ O ₃	164	76
Alúmina	197	80

Tabla 2. Resultados de TPR, TPS, TPR-S y DRS.

Catalizador	GRT (%)	C _S (mmol de H ₂ S)	P _S (mmol de H ₂ S)	Ni(O)/Ni(T)
NiMo/Ti(11)/Al ₂ O ₃	17.1	0.0126	0.45	2.73
NiMo/Ti(6)/Al ₂ O ₃	17.5	0.0208	0.51	2.94
NiMo/Ti(3)/Al ₂ O ₃	24.1	0.0528	0.58	3.42
NiMo/Al ₂ O ₃	20.3	0.0486	0.45	2.50

Los resultados obtenidos muestran que, en el catalizador sin titanía se pierde una gran cantidad de Ni en la red de la alúmina, mientras que al incorporar titanía al soporte la cantidad de Ni(T) disminuye, obteniéndose el óptimo para el catalizador con 3% de titanía. Estos resultados muestran concordancia con el grado de sulfuración y de reducibilidad de los catalizadores. Damyanova y col. (1995), proponen la presencia de nuevas especies de Ni²⁺ en coordinación octahédrica, a las cuales se asocia el incremento de actividad catalítica.

Dado el método de preparación diferente, ellos obtiene la formulación óptima para un contenido del 17% de titanía. Nosotros proponemos que el método de preparación utilizado, nos permite obtener una superficie más homogénea, con una mejor dispersión de la titanía y con propiedades superficiales similares con sólo un 3% de titanía. Dado que para un contenido de 11% de titanía, se obtiene el recubrimiento de una monocapa teórica y para contenidos

mayores la superficie del soporte se presenta con titanía aglomerada.

Conclusiones

Los estudios realizados muestran que la adición de titanía en el soporte, para un contenido de 3% de titanía principalmente, promueve una mayor reducibilidad del catalizador y un mayor grado de sulfuración. Esto es atribuible, por un lado a que la presencia de la titanía facilita la reducción de Mo⁶⁺ a Mo⁵⁺ y a Mo⁴⁺ y por otro, a la menor pérdida del promotor (Ni) en la red de la alúmina, el cual es relevante para disminuir la temperatura de reducción de las especies de Mo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a PEMEX-Refinación, DGAPA-UNAM y a CONACYT, el financiamiento recibido para la realización de este trabajo.

Referencias

- Damyanova, S., Spojakina, A. y Jiratova, K. (1995). Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis* 125, 257-269.
- Ng, K. y Gulari, E. (1985). TiO₂-supported Mo and Co-Mo catalysts. I. *Journal of Catalysis* 92, 340-345.
- Okamoto, J., Maezawa, A. y Imanaka, T. (1989). Active sites of molybdenum sulfide catalysts supported on Al₂O₃ and TiO₂ for hydrodesulphurization and hydrogenation. *Journal of Catalysis* 120, 29-45.
- Ramírez, J., Fuentes, S., Díaz, G., Vrinat, M., Breyse, M. y Lacroix, M. (1989). Hydrodesulphurization activity and characterization of sulphided molybdenum and Co-Mo catalysts. *Applied Catalysis* 52, 211-224.
- Scheffer, B., Dekker, N., Mangnus, P. y Moulijn, J. (1987). An electron spectroscopy and X-ray diffraction study of catalysts. *Journal of Physical and Chemical* 91, 4752-4759.
- Scheffer, B., Dekker, N., Mangnus, P. y Moulijn, J. (1990). A temperature-programmed reduction study of sulfided Co-Mo/Al₂O₃ HDS catalysts. *Journal of Catalysis* 121, 31-46.
- Zhaobin, W., Qin, X., Xiexian, G., Sham, E., Grange, P. y Delmon, B. (1990). Titania-modified hydrodesulphurization catalysts. *Applied Catalysis* 63, 305-317.
- Zhaobin, W., Qin, X., Xiexian, G., Sham, E., Grange, P. y Delmon, B. (1991). Titania-modified hidrosulphurization catalysts. II. *Applied Catalysis* 75, 179-191.