

ESTUDIO DE LA ACTIVACION Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE Mo SOPORTADOS EN ALUMINA MODIFICADA CON Nb

STUDY OF THE ACTIVATION AND CHARACTERIZATION OF Mo ON Nb MODIFIED ALUMINA CATALYSTS

A. R. Romero, J. Ramírez y L. Cedeño *

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

Resumen

Recientemente se ha encontrado que el sulfuro de niobio es una fase activa interesante para hidrodesulfuración. Sin embargo, en soportes tradicionales como alúmina o sílice se presenta una fuerte interacción que dificulta su sulfuración. En este trabajo, el Nb fue usado como dopante del catalizador convencional para hidrotrotamiento, Mo/Al₂O₃. La activación del catalizador fue realizada a presión atmosférica con dos mezclas sulfurantes: H₂S/H₂ y H₂S/N₂. La actividad en HDS de tiofeno de Mo-Nb/Al₂O₃ se incrementó cuando fue sulfurado con H₂S/H₂ a 400 °C. Los cambios en actividad pueden ser atribuidos a la mejor dispersión del Mo por modificación de la superficie catalítica. Se observó una mayor reducibilidad y sulfuración de las especies de Mo debido a la presencia del Nb.

Palabras clave: hidrodesulfuración, niobia-alumina, tratamiento de sulfuración, reducción a temperatura programada, sulfuración a temperatura programada.

Abstract

Niobium sulfide has been recently found to be an interesting new active phase for hydrodesulfurization. However for conventional supports such as alumina or silica strongly interact with the active cation preventing its sulfurization. In this paper, niobium was used as a dopant of a conventional hydrotreatment catalyst, Mo/Al₂O₃. The activation of the catalysts was performed under atmospheric pressure with different H₂S-based streams: H₂S/H₂, and H₂S/N₂. Thiophene HDS activity over Mo-Nb/Al₂O₃ catalyst was increased when it was sulfurated with H₂S/H₂ at 400°C. The changes in catalytic activity can be associated to a better Mo dispersion due to surface modification. The reduction and sulfidation of Mo species were enhanced by the presence of Nb.

Keywords: hydrodesulfurization, niobia-alumina support, sulfurization treatment, temperature-programmed reduction, temperature-programmed sulfiding.

1. Introducción

En la última década ha tomado importancia el estudio de la incorporación de Nb en catalizadores para reacciones de hidrotrotamiento (Weissman, 1996 y Da Silva y col., (1997) debido a sus propiedades catalíticas, las cuales representan una alternativa para el mejoramiento de los procesos de hidrodesulfuración (HDS).

Una característica importante es el incremento en el número y fuerza de sitios ácidos de Lewis, así como la formación de sitios ácidos de Bronsted al adicionar óxido

de niobio a la alúmina (Jehng y Wachs, 1990). Weissman (1996) preparó catalizadores para hidrotrotamiento (HDT) de NiMo soportado en niobia/alúmina y encontró que para la HDS de gasóleos, la remoción de azufre se incrementa cuando se aumenta la cantidad de niobia, pero empieza a disminuir cuando se tiene más de un 5% peso de Nb₂O₅. Estos cambios en la actividad son atribuibles a una interacción fuerte niobia-alúmina, así como a los cambios de acidez del soporte cuando se le agrega niobia, específicamente al incremento en la acidez de Bronsted.

*Autor para la correspondencia E-mail: caero@servidor.unam.mx

Tel (52) 56225369. Fax: (52) 56225366.

Gaborit y col. (2000) obtuvieron que los sulfuros de niobio soportados en carbón o alúmina, presentan mayor actividad en HDS e hidrogenación (HYD) que un catalizador de Mo y que se puede modificar favorablemente la actividad y selectividad al incorporar Nb como un dopante de catalizadores para HDT, debido a las propiedades ácidas de las entidades NbS_x . Pero se presenta el problema de una difícil activación de las fases activas. Kurdi (1988) evaluó que los catalizadores de niobia soportados en sílice y alúmina sólo se sulfuran en forma significativa a altas temperaturas y bajo estas condiciones ocurre la sinterización del sulfuro de niobio, lo que provoca bajas actividades catalíticas, debidas a las interacciones entre el soporte y la niobia.

Allali y col. (1995) evaluaron la actividad de Nb soportado en carbón, sulfurando con diferentes mezclas: N_2/H_2S (15%), H_2/H_2S (15%) y H_2S (puro), y obtuvieron la mayor HDS de tiofeno cuando el catalizador fue sulfurado con N_2/H_2S (15%) a 400 °C, debido a diferencias en el grado de sulfuración de las especies de Nb.

Dada la gran importancia en desarrollar mejores catalizadores para la HDS y debido a los problemas de sulfuración que presenta el Nb, en este trabajo se estudiaron las condiciones de activación de catalizadores de Mo soportados en alúmina dopada con Nb, con el objetivo de obtener un catalizador que actúe más eficientemente en las reacciones de HDS.

Para explicar las diferencias obtenidas en actividad catalítica de estos catalizadores, en la reacción de HDS de tiofeno, los soportes y catalizadores fueron caracterizados por: difracción de rayos-X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR), TPR de los catalizadores sulfurados (TPR-S) y desorción de piridina seguida por FT-IR y se evaluaron sus propiedades texturales: área BET, volumen de poro y diámetro promedio de poro.

2. Metodología experimental

Se prepararon soportes $Nb(X\%)/Al_2O_3$ (donde $X=2, 4$ y 6% en peso de Nb) por el método de impregnación incipiente usando una solución alcohólica de etóxido de niobio (reactivo analítico, Aldrich). Se usó como soporte una alúmina comercial (γ -alúmina, Gilder, $188\text{ m}^2/\text{g}$). El secado se llevó a cabo a 100 °C y la calcinación a 500 °C durante 16 horas. Los catalizadores Mo/Al_2O_3 y $Mo-Nb/Al_2O_3$ se prepararon por el método de impregnación incipiente de heptamolibdato de amonio (reactivo analítico, Aldrich), con una carga de 2.8 átomos de Mo por nm^2 de alúmina impregnada con un 4% de Nb o de alúmina comercial. Posteriormente, se secaron y calcinaron a las mismas condiciones que los soportes.

Los catalizadores calcinados fueron activados a 400 °C durante 4 horas, con dos mezclas sulfurantes: $H_2S(5\%)/H_2$ y $H_2S(15\%)/N_2$ (mezclas especiales de PraxAir).

La reacción de HDS de tiofeno se llevó a cabo en un reactor diferencial de flujo continuo a temperatura constante (400 y 350 °C). Los productos de la reacción fueron analizados en un cromatógrafo HP-5890, con una columna capilar Ultra I de 30 m.

Las muestras sulfuradas provenientes de reacción o de su activación, se redujeron con flujo de $H_2(70\%)/Ar$ (mezcla PraxAir) hasta 1000 °C a 10 °C/min, para obtener los termogramas de TPR-S (Scheffer y col., 1990). Bajo condiciones similares se obtuvieron los termogramas de TPR para las muestras calcinadas. Las propiedades texturales de los soportes y catalizadores se obtuvieron en un equipo Micromeritics Accusorb 2700. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un equipo Philips con filtro de Fe y radiación CuK ($\lambda=1.5418\text{ \AA}$), con ángulo 2θ de 5 a 70° y una rapidez de giro de 2°/min.

Tabla 1. Propiedades texturales de soportes y catalizadores.

Muestra	Area BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño promedio de poro (Å)
Nb(6%)/Al ₂ O ₃	182	0.34	74
Nb(4%)/Al ₂ O ₃	176	0.34	78
Nb(2%)/Al ₂ O ₃	160	0.32	79
Mo-Nb(4%)/Al ₂ O ₃	147	0.27	72
Mo/Al ₂ O ₃	195	0.37	76

Para la determinación de acidez superficial se prepararon pastillas de 10 mg/cm², en una celda especial con ventanas de CaF₂. Las muestras fueron calentadas a 400 °C por 24 horas en una línea de alto vacío ($P = 4 \times 10^{-5}$ Torr) y después de la adsorción al equilibrio de un pulso de piridina (4 mm de Hg), se realizaron las desorciones a diferentes temperaturas (20, 150, 250 350 y 450 °C) y alto vacío. Se tomó el espectro de IR en un equipo Nicolet FT-IR modelo 510.

3. Resultados y discusión

Los soportes impregnados fueron caracterizados por sus propiedades texturales, con el propósito de seleccionar la cantidad de Nb necesaria para dopar el soporte, los resultados se muestran en la Tabla 1.

Estos resultados muestran que los soportes modificados (Nb(X%)/Al₂O₃) presentan adecuadas propiedades texturales: áreas específicas de 160 a 182 m², con un volumen de poro del orden de 0.34 cm³/g y un diámetro promedio de poro de 74 a 79 Å y que estos resultados no son significativamente alterados por la incorporación de Nb. Además, considerando que en trabajos previos la cantidad óptima de Nb en catalizadores de NiMo/Al₂O₃ para HDS de dibenzotiofeno (Gaborit y col., 2000) y gasoil (Weissman, 1996) fue de 5% y para catalizadores de Mo/TiO₂ es de 4% (Cedeño y col., 2003), se seleccionó el Nb (4%)/Al₂O₃

como el soporte del catalizador de Mo. En la Tabla 1 se presentan también las propiedades texturales de éste catalizador, siendo éstas similares a las del soporte correspondiente, considerando que la incorporación de los precursores de las fase activas disminuyen el tamaño de poro y bloquean microporos, por lo que se obtiene una menor área específica y volumen de poros.

Los soportes fueron caracterizados por DRX y los resultados muestran la presencia de γ -alúmina y pentóxido de niobio. Para los catalizadores no se presenta ninguna especie de Mo en los difractogramas y dado que el contenido de Mo es del orden del 13 % (en peso), este resultado puede ser atribuido a la presencia de pequeños cristallitos de MoO₃ bien dispersos en la superficie.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de HDS de tiofeno a 350 y 400 °C. Para los catalizadores de Mo soportados en Nb/Al₂O₃ se puede observar que el catalizador sulfurado con la mezcla H₂S/H₂ presenta una actividad considerablemente mayor que cuando se sulfura con H₂S/N₂. Allali y col. (1995) infieren de sus resultados de actividad con Nb soportado en carbón, que para Mo/Al₂O₃ las mejores condiciones de activación serían con la mezcla N₂/H₂S, lo cual sería factible despreciando las interacciones de las fases activas con el soporte. Sin embargo en este caso, la mezcla H₂S/H₂ resulta ser mejor agente sulfurante, por lo que esta fue la mezcla seleccionada para la activación de los otros catalizadores.

Debido a que esta diferencia puede ser atribuida a un mayor grado de sulfuración-reducción de las especies de Mo, inducidas por la presencia del Nb y/o un cambio en la interacción Mo-soporte, se determinó también la actividad de Mo/Al₂O₃ y Nb/Al₂O₃ y los resultados se presentan en la Tabla 2.

Los valores individuales de actividad para estos catalizadores muestran que hay un efecto sinérgico entre el Nb y el Mo para el catalizador Mo-Nb/Al₂O₃. Mientras que la adición de actividades de Mo/Al₂O₃ y Nb/Al₂O₃ representan un valor de 27.98, el catalizador Mo-Nb/Al₂O₃ obtiene un incremento en actividad del 20%, por lo que la diferencia en actividades puede ser atribuida a la presencia de Nb, más que a un cambio en la interacción Mo-soporte. Con el propósito de fundamentar ésta aseveración se realizaron caracterizaciones adicionales para interpretar estos resultados.

Considerando que el incremento en actividad obtenido en catalizadores para HDT modificados con Nb ha sido atribuido a cambios en la acidez superficial, ésta fue evaluada a los catalizadores. La Fig. 1 muestra los espectros de piridina adsorbida sobre los catalizadores a 25 y 150 °C.

Para Mo-Nb/Al₂O₃ se puede apreciar además de los picos correspondientes a la acidez de Lewis (SAL), el pico a 1535 cm⁻¹ debido a la presencia de sitios ácidos de Bronsted (SAB). A temperaturas de desorción mayores (250, 350 y 450 °C) se presenta una disminución importante en la intensidad de las bandas de los SAB y SAL, mostrando un carácter débil en la acidez de Bronsted y de fuerza media para Lewis. Dado que en el catalizador de Mo/Al₂O₃ únicamente se presenta acidez de Lewis, la acidez de Bronsted existente en el catalizador Mo-Nb/Al₂O₃ es atribuida a la presencia de Nb.

Los cambios en la acidez superficial de soportes modificados, es un reflejo de cambios en la naturaleza de las especies

superficiales debido a una variación en la composición superficial (Jehng y Wachs, 1990).

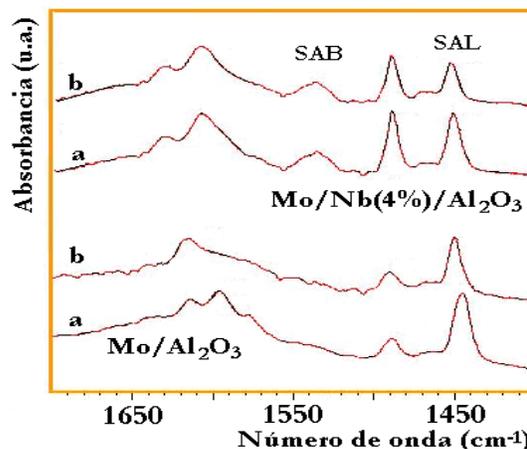


Fig. 1. Espectros de piridina adsorbida A 25(a) y a 150 °C (b).

Grupos hidroxilos enlazados a especies metálicas superficiales incrementan la electronegatividad del metal, resultando enlaces M-O fuertes, O-H débiles e incrementando la acidez de Bronsted. Weissman (1996) también ha reportado que la adición de niobia a la alúmina promueve un incremento en la acidez superficial, lo cual es deseable en HDT para remover impurezas de S y N y convertir aromáticos en compuestos nafténicos.

En la Fig. 2 se presentan los TPR de los catalizadores. En éstos se puede observar que la incorporación de Nb promueve la formación de especies Mo octaédrico o especies poliméricas (550-650 °C), las cuales pueden ser las responsables de la actividad catalítica (López y col., 1988). De acuerdo a estos resultados, Weissman (1996) propone que el incremento en la actividad obtenido, cuando se incrementa el contenido de Nb en el soporte de catalizadores NiMo, puede ser atribuido a cambios en la dispersión del Mo presente como polimolibdatos, sugiriendo que las interacciones niobia-alúmina, y no a las posibles niobia-Mo, son las responsables de los cambios de actividad.

Tabla 2. Actividad intrínseca ($\text{mol tiofeno}/\text{m}^2/\text{s} \times 10^{10}$) para HDS de tiofeno.

Catalizador	Mezcla sulfurante	Temperatura de reacción	
		400 °C	350 °C
Mo-Nb/Al ₂ O ₃	H ₂ S/N ₂	21.60	11.13
Mo-Nb/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂	33.43	20.13
Mo/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂	24.72	15.51
Nb/Al ₂ O ₃	H ₂ S/H ₂	3.26	--

Por otro lado, los resultados cuantitativos de TPR para estos catalizadores muestran que la incorporación de Nb promueve una mayor reducibilidad de las especies de Mo, el consumo de hidrógeno se incrementa de 61.6 a 85.2 milimoles de H₂ por gramo de catalizador.

Los resultados de actividad (Tabla 2) muestran que el catalizador de Mo-Nb/Al₂O₃ presenta mayor actividad que el de Mo/Al₂O₃, ambos sulfurados con la mezcla H₂S/H₂.

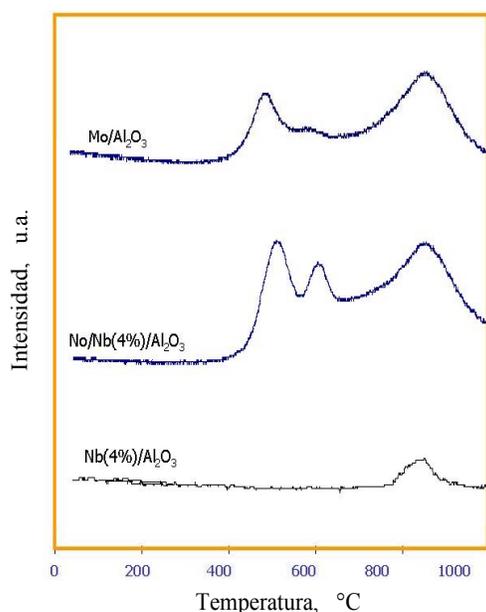


Fig. 2. TPR del soporte y catalizadores.

Mientras que si Mo-Nb/Al₂O₃ es sulfurado con N₂/H₂S presenta una disminución en su actividad del orden del 50% con respecto a cuando se usa la otra mezcla sulfurante. De igual forma, el efecto de la mezcla sulfurante se puede evaluar por

TPR-S después de reacción, los resultados se presenta en la Fig. 3. En este caso, aunque la cantidad de sitios activos es menor cuando el catalizador es sulfurado con H₂/H₂S, la reducción de estos sitios se presenta a una temperatura menor (a una T_{máx} de 250 °C para N₂/H₂S y de 180 °C para H₂/H₂S), lo cual indica una mayor facilidad de generación de vacantes y por lo tanto, una mayor reactividad de estos sitios. De acuerdo con estos resultados, los termogramas de TPR-S que se presentan en la Fig. 3 muestran que al incorporar Nb al catalizador de Mo el tamaño del primer pico de reducción (T < 350 °C) se incrementa. En la Tabla 3 se presentan los resultados cuantitativos de la integración del pico.

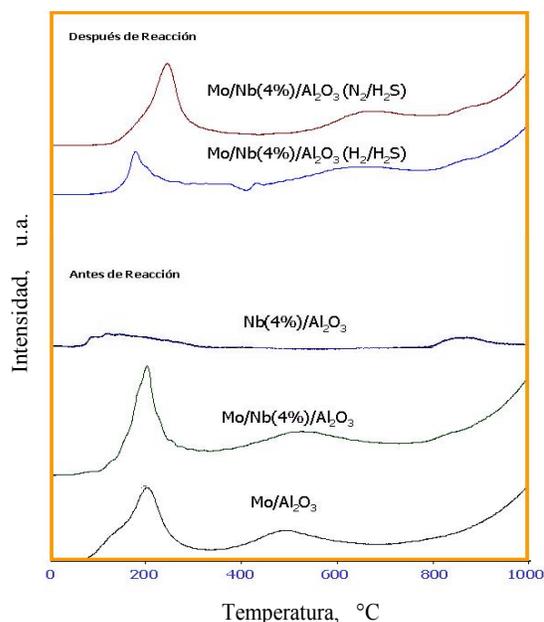


Fig. 3. TPR-S de los catalizadores, antes y después de reacción (señal UV).

Tabla 3. Resultados de consumo de H₂ (CH₂) y producción de H₂S (PH₂S) del primer pico de reducción (T<350°C) de TPR-S, evaluados antes y después de la prueba de actividad catalítica.

Catalizador	CH ₂ (milimol H ₂ /g)		PH ₂ S (milimol H ₂ S/g)	
	antes	después	antes	después
Mo-Nb/Al ₂ O ₃	29.6	25.2	12.64	4.40
Mo/Al ₂ O ₃	18.0	12.8	7.98	1.68

En este caso, aunque la cantidad de sitios activos es menor cuando el catalizador es sulfurado con H₂/H₂S, la reducción de estos sitios se presenta a una temperatura menor (a una T_{máx} de 250 °C para N₂/H₂S y de 180 °C para H₂/H₂S), lo cual indica una mayor facilidad de generación de vacantes y por lo tanto, una mayor reactividad de estos sitios. De acuerdo con estos resultados, los termogramas de TPR-S que se presentan en la Fig. 3 muestran que al incorporar Nb al catalizador de Mo el tamaño del primer pico de reducción (T< 350 °C) se incrementa. En la Tabla 3 se presentan los resultados cuantitativos de la integración del pico.

Este pico esta directamente relacionado con lo formación de los sitios activos para HDS o sitios de coordinación insaturados (CUS) o sitios activos activos para HDS (Scheffer y col., 1990; Cedeño y col., 2000). Por lo tanto, estos resultados muestran que el Nb promueve una mayor cantidad de sitios activos para HDS.

De igual forma, el efecto de la mezcla sulfurante se puede evaluar por TPR-S después de reacción, para el catalizador Mo-Nb que se presenta en la Fig. 3. En este caso, aunque la cantidad de sitios activos es menor cuando el catalizador es sulfurado con H₂/H₂S, la reducción de estos sitios se presenta a una temperatura menor (a una T_{máx} de 250 °C para N₂/H₂S y de 180 °C para H₂/H₂S), lo cual indica una mayor facilidad de generación de vacantes y por lo tanto, una mayor reactividad de estos sitios.

Conclusiones

Al incorporar Nb al catalizador de Mo/Al₂O₃ la actividad en HDS de tiofeno se incrementa, debido a que el Nb promueve un cambio en la dispersión del Mo presente, favoreciendo la formación de polimolibdatos y de especies activas más reducibles y sulfurables. Cuando el catalizador Mo-Nb/Al₂O₃ es activado con la mezcla H₂/H₂S se obtiene la mayor actividad catalítica, atribuible a un efecto sinérgico del Nb sobre el Mo, que promueve una mayor facilidad de generación de sitios activos para HDS.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Rogelio Cuevas por el apoyo en la realización de las pruebas de actividad catalítica y al IMP por al apoyo económico a través del programa FIES.

Referencias

- Allali, N., Marie, A., Danot, M., Geantet, C. y Breyse, M. (1995). Carbon-supported and alumina-supported niobium sulfide catalyst. *Journal of Catalysis* 156, 279-289.
- Cedeño L., Zanella R., Ramirez J. y Agudo A. L. (2000). TPR-S and TPS studies of CoMo and NiMo catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ mixed oxides. *Studies in Surface Science and Catalysis* 130, 2807-2812.
- Cedeño L., Romero A. y Ramirez J. (2003). Niobium sulfide as a dopant for Mo/TiO₂ catalysts. *Catalysis Today* 78, 513-518.

- Da Silva, C., Zotin, J., Faro, A. y Rocco, M. (1997). Actividade de HDS do tiofeno e HCC do cumeno em catalisadores do Mo suportados em niobia-alumina. *Trabalhos Tecnicos do 9º Congresso Brasileiro De Catalyse* 253-260.
- Gaborit, V., Allali, N., Geantet, C., Breysse, M., Vrinat, M. y Danot, M. (2000). Niobium sulfide as a dopant for hydrotreating NiMo catalysts. *Catalysis Today* 57, 267-273.
- Jehng, M. y Wachs, I. (1990). Recent catalytic applications of niobium-based materials. *Catalysis Today* 8, 37-41.
- López-Cordero, R., Lazaro, J., García-Fierro, J. y Lopez-Agudo A. (1988). Influencia de la preparación sobre los perfiles RTP y actividad para HDS de catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Actas del XI Simposio Iberoamericano de Catálisis* 3, 563-570.
- Passos, F., Aranda, D., Soares, R. y Schmal, M. (1998). Effect of preparation method on the properties of Nb_2O_5 promoted platinum catalyst. *Catalysis Today* 43, 3-9.
- Schmal, M., Aranda, D., Soares, R., Noronha, F. y Frydam, A. (2000). A study of the promoting effect of noble metal addition on niobia and niobia alumina catalysts. *Catalysis Today* 57, 169-176.
- Scheffer, B., Dekker, N., Mangnus, P. J. y Moulijn J. A. (1990). A temperature-programmed study of sulfided $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ HDS catalysts. *Journal of Catalysis* 121, 31-46.
- Weissman, J.G. (1996). Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: relationship between activity and support surface acidity. *Catalysis Today* 28, 159-166.