



Modificación de la acidez del sólido mesoporoso INT-MM1 y su actividad para el hidrotreamiento de cortes medios

Carlos José Valero, Omar Ocanto y Yilda Romero

PDVSA-Intevep. Gerencia General de Refinación e Industrialización. Gerencia Técnica de Investigación Estratégica. Laboratorio de preparación de catalizadores. Los Teques, AP 76343 - República Bolivariana de Venezuela.

(*) valerocj@pdvsa.com

Recibido: 23/06/2016

Revisado: 11/11/2016

Aceptado: 18/02/2017

Resumen

En este trabajo se estudió la modificación del sólido mesoporoso INT-MM1 con la deposición de Al_2O_3 a través del método de precipitación homogénea. Se contrastaron las propiedades del material con las técnicas de Adsorción de N_2 , DRX y la acidez resultante por TPD- NH_3 y adsorción de piridina seguida de IRFT. El método empleado no modifica sustancialmente las características estructurales y de textura. La acidez aumenta con la cantidad de metal depositado siendo los sitios ácidos débiles del tipo Lewis los de mayor importancia en cantidad. Los catalizadores NiMoW/MM1 fueron probados en reacciones de hidrodesulfurización e hidrodesaromatización usando un reactor Batch con alimentación sintética representativa de un corte medio de refinería.

Palabras claves: Hidrotreamiento; sólido mesoporoso; acidez; precipitación homogénea; INT-MM1

Abstract

Acidity and activity modification of the INT-MM1 mesoporous solid for the hydrotreatment of medium cuts. In this work, modification of mesoporous solid INT-MM1 with Al_2O_3 deposition through homogeneous precipitation method was studied. The material properties were contrasted with N_2 adsorption and DRX techniques and the resulting acidity by TPD- NH_3 and pyridine adsorption followed of FTIR. The used method does not substantially change the structural and texture characteristics. The acidity increases with the amount of metal deposited, being weak acids sites kind Lewis of most relevance in quantity. The NiMoW/MM1 catalysts were tested in hydrodesulfurization and hydrodearomatization reactions with a batch reactor using synthetic feed, representative of refinery medium cut.

Key words: Hydrotreatment; mesoporous solid; acidity on solids; homogeneous precipitation; INT-MM1

Introducción

La reserva probada de crudo venezolano está constituida en su mayoría por el tipo pesado-extrapesado por lo que sus propiedades deben ser mejoradas para lograr su transporte y procesamiento. Uno de los enfoques adoptados para este propósito es la producción de *syncrudes* (crudos sintéticos). Pese al tratamiento realizado en su producción, los contaminantes remanentes en el *syncrude* impactan negativamente las unidades de procesamiento dentro de las refinerías y por ende en la calidad de sus productos. Particularmente para el combustible diesel las especificaciones de calidad son rígidas, consecuencia de regulaciones medioambientales y de los requerimientos tecnológicos de nuevos diseños de motores de combustión interna. Estas regulaciones varían de acuerdo al país o región, pero con una clara tendencia hacia la disminución de los contenidos de azufre y aromáticos con incremento en el índice de cetano¹. Para alcanzar la calidad de producto requerida, es necesaria la aplicación de mayor severidad de hidropesamiento comparada al tratamiento convencional. Tales condiciones llevan a una rápida

desactivación del catalizador con ciclos de vida más cortos y menor rendimiento.

Una vía por la cual se ha intentado la optimización de los procesos de hidrotreamiento (HDT) es incrementar la actividad de los catalizadores y, en este particular, se ha estudiado el cambio del tipo de soporte debido a que su naturaleza juega un papel importante en las reacciones de HDT. Este influye indirectamente en el efecto ejercido por los promotores y en la dispersión y morfología de la fase activa. Por su parte la textura del soporte, puede influir en la etapa de activación del catalizador y en las especies resultantes². El efecto ejercido por el soporte se atribuye a las diversas interacciones que se pueden establecer con la fase activa, que se manifiesta como una modificación de las habilidades donador-aceptor de electrones de los sitios activos³. Así, en principio, podrían ajustarse las funciones catalíticas a través de la modificación de la interacción metal-soporte.

Los sistemas mesoporosos tales como la familia M41S, SBA, etc., han sido ampliamente estudiados como soportes para catalizadores de HDT^{4,5}; sus propiedades texturales permiten

la incorporación de alto contenido metálico y favorece la dispersión de las especies activas. La desventaja de su uso radica en el costo de producción industrial y propiedades mecánicas pobres. PDVSA-Intevep S.A ha desarrollado el material INT-MM1⁶, el cual es un tamiz mesoporoso a base de sílice, con alta área específica y buena estabilidad térmica e hidrotérmica. Posee un volumen de poro atribuido a canales tortuosos de diámetro uniforme (entre 1,5 y 10 nm), con una distribución estrecha de tamaño de poro (≤ 3 nm) y ordenamiento cristalino de corto alcance. Adicionalmente presenta alta concentración de grupos hidroxilos superficiales, los cuales pueden facilitar la incorporación de fases metálicas dispersas. Por ser una sílice mesoestructurada carece de acidez significativa, no obstante, esta propiedad puede ser modificada a través de la incorporación de otros elementos ya sea por sustitución isomórfica de los átomos de silicio en la estructura del sólido o bien por métodos de deposición superficial o *grafting*.

La precipitación homogénea es considerada un método económico para la preparación de partículas de óxido metálico monodispersas que proporciona control de las propiedades químicas y morfológicas a través de las variables de síntesis⁷. Su característica esencial es la precipitación provocada por un incremento uniforme del pH de la solución logrado por la descomposición térmica de la urea, originando de esta manera la nucleación y crecimiento de partículas metálicas de tamaño y forma uniforme.

El objetivo de este trabajo fue estudiar las características obtenidas por la modificación superficial del sólido INT-MM1 con la incorporación de aluminio a diferentes concentraciones, usando el método de "*grafting*" y evaluar su potencialidad de uso como soporte de catalizadores para hidrot ratamiento de cortes medios.

Parte experimental

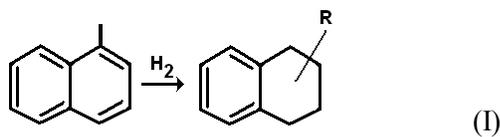
El material mesoporoso INT-MM1 fue preparado de acuerdo al procedimiento presentado por Lujano y col.⁶ La modificación de la superficie del soporte con aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) se realizó usando el método de precipitación homogénea^{8,9}. Se usaron tres concentraciones diferentes del precursor de aluminio (MM1-X con X = %p Al), en orden de observar su efecto en la acidez final del soporte.

Las propiedades texturales del soporte antes y después de la incorporación del aluminio se determinaron por medio de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K en un equipo Micromeritics modelo TriStar. Previo a los experimentos las muestras se desgasificaron a 300 °C en vacío por 6 h. La distribución de tamaño de poro del soporte inicial y modificado se evaluó aplicando el método BJH a la rama de desorción de la isoterma de adsorción de N_2 . El área específica (A_{BET}) se calculó aplicando la ecuación de BET al rango de presión relativa $0,06 < P/P_0 < 0,2$. Los patrones de

difracción de los sólidos se obtuvieron en un difractor de rayos X para polvo cristalino marca PANalytical modelo X'pert pro, provisto de una fuente de Cu que operó a 45 kV y 40 mA. Los mismos fueron tomados a una velocidad de paso 0,03 °/s en el rango 2θ : 0-90°. La acidez de los sólidos se cuantificó utilizando un TPD/TPR Micromeritics AutoChem II. El análisis se inició con el pre-tratamiento de la muestra a 300 °C por 2 horas en aire para luego bajar la temperatura a 50 °C. Luego se cambió el tipo de corriente gaseosa a amoníaco a un flujo de 5 ml/min durante 30 min. Paso siguiente se desalojó el exceso de amoníaco pasando una corriente de Helio y se realizó la termo-desorción calentando desde 50 °C a 5 °C/min hasta alcanzar los 550 °C. El amoníaco desorbido junto con el gas portador fue analizado por un detector de conductividad térmica, obteniéndose así el espectro de TPD. Por otra parte, se determinó la relación entre los sitios ácidos Lewis y Brønsted de los soportes con la técnica de adsorción de piridina seguida de espectroscopia IRFT en un espectrómetro de Perkin-Elmer 1750 realizando 100 barridos. Se preparó una pastilla autosoportada de aproximadamente 15 mg y se colocó en una celda que permite tratamientos *in situ* a diferentes temperaturas. La muestra fue pre-tratada a 550 °C por 4 horas en vacío ($\sim 10^{-9}$ torr), para luego ser expuesta a vapores de piridina por 30 min. Pasado este tiempo se procedió a calentar la celda a 200 °C conectada a una bomba de vacío luego de lo cual se grabaron los interferogramas en la región entre 1650 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

La preparación de los catalizadores se realizó impregnando el soporte INT-MM1 modificado con aluminio, usando la técnica de humedad incipiente. Para ello se disolvieron las cantidades adecuadas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ de manera de obtener los porcentajes de Ni 3 %, Mo 12 % y W 1 % en peso en una cantidad de agua equivalente al volumen poroso del soporte. Posteriormente los catalizadores fueron secados y calcinados para obtener los óxidos correspondientes.

Las pruebas de reactividad se realizaron en un reactor por cargas con agitación a 350 °C, 6,9 kPa, usando una alimentación modelo compuesta de m-naftaleno, 4,6-DMDBT, mezcla de parafinas-aromáticos y m-xileno como solvente en una proporción en peso de 2:0, 5:22, 5:75, respectivamente. Se usó 0,2 g de catalizador en forma de polvo (102-95 μm) en orden de minimizar las limitaciones difusionales. Previo a la prueba de reactividad, los catalizadores se activaron *ex situ* mediante la reacción entre los óxidos metálicos y H_2S . Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases equipado con detectores FID y quimioluminiscencia de azufre (SDC). La reacción de hidrodesaromatización (HDA) se siguió determinando la selectividad a la hidrogenación del m-naftaleno de acuerdo a la reacción I:



Los porcentajes de selectividad HDA y de hidrodesulfurización (HDS), se calcularon usando las ecuaciones 1 y 2 respectivamente.

$$\%Selectividad(HDA) = \frac{\sum [m-tetrahydronaftaleno]}{[m-Naftaleno]_i - [m-naftaleno]_f} \times 100 \quad (1)$$

$$\%HDS = \frac{[4,6-DMDBT]_i - [4,6-DMDBT]_f}{[4,6-DMDBT]_i} \times 100 \quad (2)$$

Donde $\Sigma[m-tetrahydronaftaleno]$ se refiere a la sumatoria de las concentraciones de los diferentes isómeros estructurales de la molécula y 4,6-DMDBT es la molécula 4,6-dimetil-dibenzotiofeno.

Resultados y discusión

Caracterización de los soportes

Las propiedades texturales de los soportes con concentración de aluminio variable se evaluaron de los datos obtenidos de la adsorción de N₂ a 77 K. Las isotermas de adsorción-desorción y la distribución de tamaño de poro se muestran en la figura 1. Las mismas presentan un comportamiento tipo IV según nomenclatura IUPAC sin histéresis¹⁰, sugiriendo que los canales en el material están formados por un sistema uniforme de poros abiertos (entrada y salida), por otro lado, los sólidos presentan aproximadamente entre el 22-46% de microporosidad que contribuye al área específica total de los materiales. Todos los materiales presentan distribución monomodal similar en el tamaño de poro, centrada en ~2,5 nm. La tabla 1 muestra los datos recolectados de área específica (A_{BET}), volumen de poro (V_p), diámetro de poro promedio y el porcentaje en peso de aluminio en el sólido determinado por la técnica de fluorescencia de rayos-X (FRX). El soporte INT-MM1 original muestra un área BET mayor que los soportes modificados y tal como se esperaba esta disminuyó después de la deposición del aluminio debido a la sinterización del soporte por efectos térmicos y a la obstrucción de los canales microporosos, no obstante, se puede observar que el proceso no modifica dramáticamente la textura del sólido original.

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes utilizados

Muestra	A _{BET} (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)	V _p _{micro} (cc/g)	V _p _{meso} (cc/g)	V _p _{total} (cc/g)	%Al (p/p)
INT-MM1	1021	21	0,28	0,33	0,61	-
MM1-3	819	22	0,17	0,27	0,44	2,7
MM1-5	746	22	0,17	0,24	0,41	5,1
MM1-8	729	21	0,19	0,19	0,38	7,7

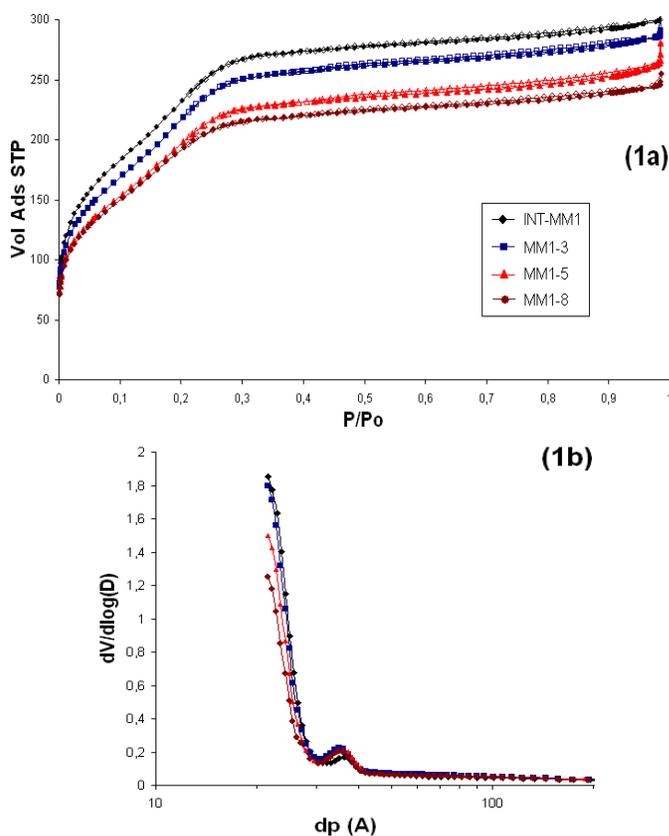


Fig. 1: Análisis textural **1a**) Isotermas de adsorción de N₂ **1b**) distribución de tamaño de poro de los soportes.

Los patrones de DRX a bajo ángulo de los soportes (figura 2), muestran un pico a aproximadamente 1,8 ° 2θ característico del sólido INT-MM1 y que da cuenta del ordenamiento a corto alcance que presentan este tipo de sólido mesoporoso⁶. El área de la señal disminuye con la cantidad de metal usado en el proceso de deposición superficial. No se observaron señales en los patrones de DRX entre 5-90 ° 2θ (no mostrados), consecuencia del pequeño tamaño obtenido de la fase de aluminio sobre la superficie. La alta dispersión del óxido metálico se obtuvo debido a que la urea disuelta en la solución ácida de la sal metálica, se descompone lentamente al incrementarse la temperatura hasta ~85 °C, esto libera iones amonio y carbonatos en solución incrementando gradualmente el pH. El aumento del pH da como resultado la nucleación y crecimiento de partículas de tamaño y forma uniforme de carbonatos oxi-básico del metal a escala nanométrica según las reacciones 2-6¹¹. Luego, el secado y la calcinación del material da como resultado el óxido metálico homogéneamente depositado sobre la superficie del soporte.



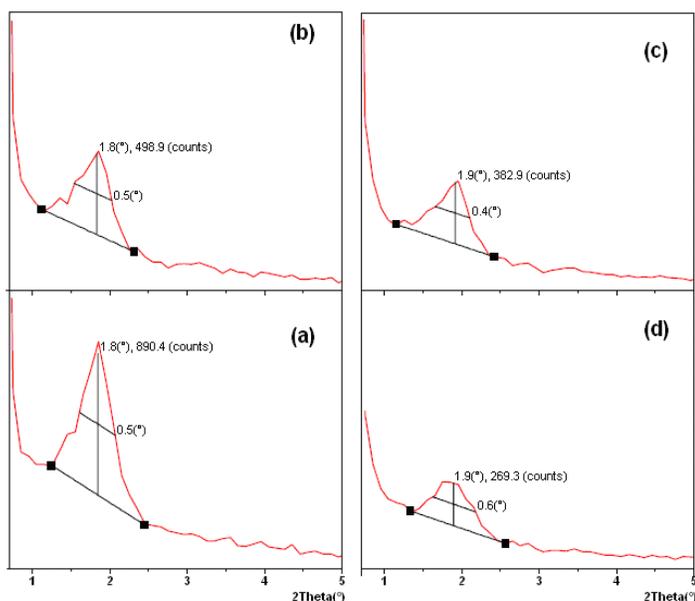


Fig. 2: Patrón DRX: (a) INT-MM1; (b) MM1-3; (c) MM1-5; (d) MM1-8; (e) INT-MM1; (f) MM1-8

El análisis de RMN-²⁷Al realizados a los soportes funcionalizados (figura 3), dan cuenta de la distribución homogénea del aluminio depositado al observarse mayoritariamente la señal a 50 ppm asignada a átomos de aluminio en coordinación tetraédrica, indicando interacción directa entre el aluminio y los grupos -OH superficiales del soporte para formar parte de la estructura¹². Por otro parte, a la mayor

concentración de aluminio estudiada se observa la aparición de la señal a 0 ppm debida a átomos de aluminio en coordinación octaédrica no estructural, resultado de la formación de agregados de óxidos de aluminio, pero aún de tamaño nanométrico.

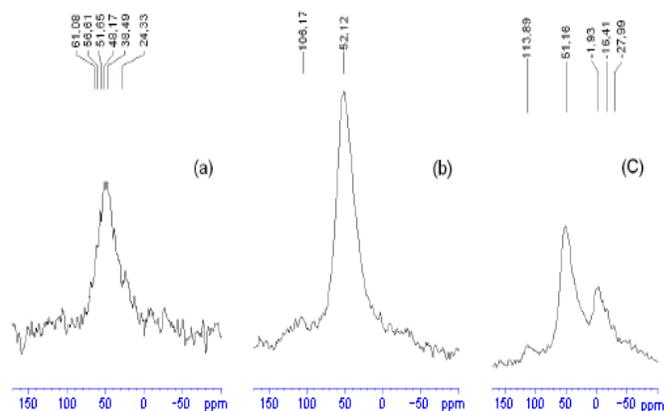


Fig. 3: Espectros RMN-²⁷Al: a) MM1-3; b) MM1-5, c) MM1-8.

La formación de enlaces Si-O-Al en sólidos basados en sílice es un medio de mejorar la acidez del material. Los análisis de desorción de NH₃ se realizaron con el propósito de comparar la acidez del INT-MM1 respecto a los soportes modificados con Aluminio. Los perfiles de TPD-NH₃ y su análisis se presentan en la figura 4 donde se muestra que la incorporación de aluminio incrementa significativamente el área respecto a su contraparte fresca.

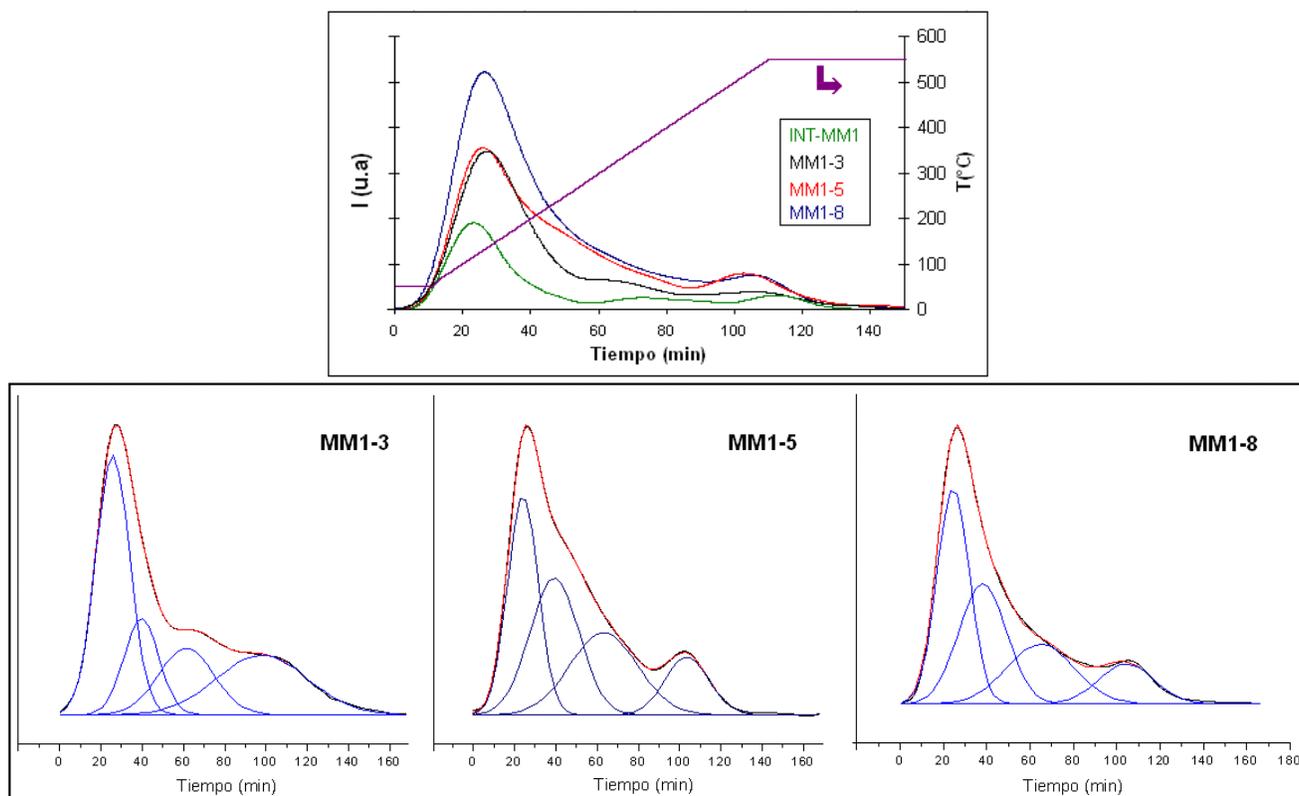


Fig. 4: Perfil de desorción de NH₃ de las muestras y análisis de señales.

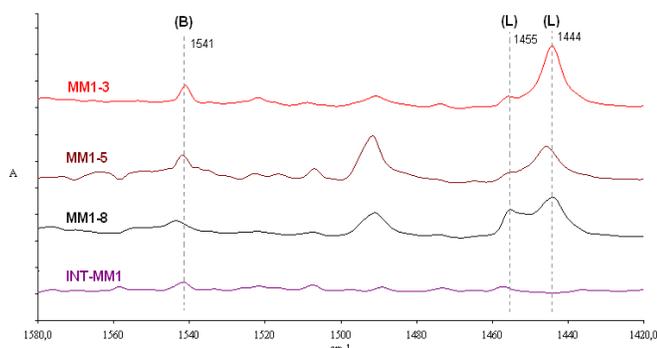
Tabla 2. Distribución de sitios ácidos de los sólidos modificados.

Muestra	Fuerza de sitio ácido ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)			Total	Tipo de sitio ácido (área relativa total)		
	Débil ($<200^\circ\text{C}$)	Medio ($200 < T < 450$)	Fuerte ($>450^\circ\text{C}$)		Brönsted (B)	Lewis (L)	B/L
INT-MM1	-	-	-	106	-	-	-
MM1-3	396	119	176	691	1,1	10,1	0,1
MM1-5	509	173	94	776	4,0	7,3	0,6
MM1-8	598	190	104	892	2,7	11,1	0,3

Se obtuvieron los picos correspondientes a los sitios ácidos débiles ($T < 200^\circ\text{C}$), de fuerza media ($200^\circ\text{C} < T < 450^\circ\text{C}$) y fuertes ($T > 450^\circ\text{C}$). Las concentraciones de los distintos sitios ácidos, expresados en μmol de NH_3 desorbidos por gramo de soporte se presentan en la Tabla 2. Las curvas son dominadas por la señal a 150°C . El material de partida no muestra acidez importante.

La acidez total se calculó de la suma de los diferentes sitios ácidos presentes en los sólidos una vez realizado el tratamiento de las líneas gaussianas de las curvas experimentales. La acidez total aumenta con la cantidad de aluminio depositado. Para todos los sólidos, los sitios ácidos débiles son de mayor importancia en cantidad.

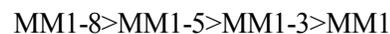
Para lograr distinguir los tipos de sitios ácidos se realizaron experimentos de adsorción de piridina seguida de espectroscopía IRFT. La figura 5 muestra los espectros obtenidos luego del tratamiento a 200°C . Se pueden distinguir dos zonas en las cuales se aprecian bandas características de la piridina adsorbida¹³: $1515\text{-}1565\text{ cm}^{-1}$ banda del ión piridinio (piridina asociada a un sitio Brönsted); $1435\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ banda de la piridina asociada a un sitio Lewis.

**Fig. 5:** Espectros IRFT de piridina adsorbida sobre los sólidos.**Tabla 3.** Actividad para las reacciones de HDA y HDS de los catalizadores sintetizados y muestra de referencia.

Muestra	% Conversión naftaleno	% Selectividad HDA	% HDS	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}^a$ ($200 < T < 450^\circ\text{C}$)
Comercial	75,4	1,6	78,8	-
Cat-MM1	59,2	0	75,8	Bajo
Cat-MM1-3	70,3	2,2	92,4	119
Cat-MM1-5	69,9	3,4	94,9	173
Cat-MM1-8	72,3	7,0	96,2	190

^aAcidez de fuerza media del soporte antes de ser impregnado con NiMoW

El sólido INT-MM1 solo presenta una pequeña adsorción de piridina sobre sitios ácidos Brönsted correspondiente a la interacción de la piridina con los grupos silanoles, mientras que cuando es modificado con la adición de aluminio la acidez tipo Lewis se hace presente. Se observan dos bandas en 1444 y 1455 cm^{-1} que se atribuyen a sitios Lewis en diferentes entornos químicos sobre los sólidos, además, la formación de estos sitios fue más pronunciada a medida que aumenta la cantidad de aluminio depositado sobre el soporte. La tendencia encontrada en la acidez total corresponde con la cantidad de aluminio añadido, donde predomina los sitios ácidos del tipo Lewis, a saber:



Medidas de actividad catalítica

La tabla 3 muestra los resultados de actividad de los catalizadores NiMoW soportados sobre el material INT-MM1 fresco y modificado con aluminio evaluados en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT y HDA del m-naftaleno. Para efectos de comparación también se muestra los resultados de un catalizador comercial del tipo NiMoP/ Al_2O_3 probado en idénticas condiciones. Se aprecia mejora tanto en la actividad como selectividad catalítica respecto al soporte original con la inclusión de aluminio. Esta sinergia ha sido reportada y se ha asociado a una gran dispersión obtenida debido a la naturaleza textural del soporte en conjunto con los sitios ácidos sobre el soporte¹³.

Conclusiones

Se logró la modificación superficial del sólido MM1 por el método de precipitación homogénea de aluminio, sin alterar significativamente las principales características del sólido inicial. La acidez del soporte modificado, particularmente la acidez tipo Lewis, aumenta con la cantidad de aluminio añadido en el proceso. A concentraciones mayores de 5 % de aluminio añadido se evidencia la aparición de agregados metálicos.

La modificación de la acidez superficial del sólido MM1 incrementa la actividad de los catalizadores preparados hacia las reacciones de HDS y HDA estudiadas en este trabajo, por lo cual, mostró gran potencial para su uso como soporte de catalizadores de hidrotratamiento.

Referencias

1. M González. Tendencias en calidad de combustibles. PDVSA-Intevp. Inteligencia Tecnológica SIT-00415 (2009).
2. S Texier, G Berhault, G Pérot, F Diehl. Activation of alumina-supported hydrotreating catalysts by organo-sulfides or H₂S: Effect of the H₂S partial pressure used Turing the activation process. **Applied Catalysis A**, **293**, 105-119 (2005).
3. M Breyse, P Afanasiev, C Geantet, C., M Vrinat. Over-view of support effects in hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, **86**, 5-16 (2003).
4. R Nava, RA Ortega, G Alonso, C Ornelas B Pawelec, JLG Fierro. CoMo/Ti-SBA-15. Catalysts for dibenzo-thiophene desulfurization. **Catalysis Today**, **127**, 70-84 (2007).
5. R Silva-Rodrigo, C Calderón-Salas, JA Melo-Banda, JM Dominguez, A Vázquez-Rodríguez. Synthesis, characteri-zation and comparison of catalytic properties of NiMo- and NiW/Ti-MCM-41 catalysts for HDS of thiophene and HVGGO. **Catalysis Today**, **98**, 123-129 (2004).
6. J Lujano, N Valencia. Stable synthetic material and method for preparing same. United States Patent. US 6, 106, 802 (2000).
7. B Djuricic, D Pickering, D McGarry, P Glaude, P Tambuyser, K Schuster. The properties of zirconia powders produced by homogeneous precipitation. **Ceramics International**, **21**, 195-206 (1995).
8. KC Song, Y Kang. Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method. **Materials Letters**, **42**, 283-289 (2000).
9. KM Parida, B Naik. Synthesis of mesoporous TiO₂-xNx spheres by template free homogeneous co-precipitation method and their photo-catalytic activity under visible light illumination. **J. Colloid and Interface Science**, **333** 269-276 (2009).
10. JB Condon. Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory. Elsevier (2006).
11. C Bhattacharjee, D Purkayastha, S Bhattacharjee, A Nath. Homogeneous Chemical Precipitation route to ZnO nanosphericals. **Assam University Journal of Science & Technology: Physical Sciences and Technology**, **7(II)**, 122 (2011).
12. M Zimoswska, A Michalik-Zym, J Krysiak-Czerwenka, R Dula, RP Socha, K Panim, M Bazarnik, K Bahranowski, Z Olejniczac, L Litynska-Dobrzynska, EM Serwicka. A comparative study of direct versus post-synthesis alumin-ation of mesoporous FSM-16 silica. **Materials Research Bulletin**, **83**, 623-631 (2016).
13. CA Emeis. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. **Journal of Catalysis**, **141**, 347 (1993).
14. C Song. An Overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. **Catalysis Today**, **86**, 211-263 (2003).