

Influencia del Ce en la hidrodesulfuración de tiofeno utilizando precursores catalíticos de heteropolioxomolibdatos de níquel tipo Anderson soportados sobre alúmina

Influence of Ce in the thiophene hydrodesulfurization using catalytic precursor of alumina supported Anderson-type nickel heteropolyoxomolybdates

Andrés Polo Hernández¹, Esneyder Puello-Polo^{2*}, Carlos Díaz-Uribe³

¹Químico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-Tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales, Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia

²Ph.D. Químico, Docente Investigador, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-Tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales, Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia

³Ph.D. Químico, Docente Investigador, Grupo de Investigación en Fotoquímica y Fotobiología, Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia
Email: esneyderpuello@mail.uniatlantico.edu.co

Recibido 22/05/2016
Aceptado 10/10/2016

Cite this article as: A.Polo, E. Puello-Polo, C. Diaz-Uribe, "Influence of Ce in the thiophene hydrodesulfurization using catalytic precursor of alumina supported Anderson-type nickel heteropolyoxomolybdates", *Prospectiva*, Vol 15, N° 1, 74-82, 2017

RESUMEN

El efecto del soporte modificado con cerio en precursores catalíticos de NiMo tipo Anderson sobre la hidrodesulfuración de tiofeno fue investigada. Los sólidos fueron caracterizados por área específica (S_{BET}), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja (FTIR). El soporte modificado con cerio se impregnó con una solución acuosa del heteropolioxomolibdato tipo Anderson de Ni. La presencia de $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y alúmina en fases gamma y gibbsita se verificó por DRX, mientras que el FTIR permitió asignar las características vibracionales de la estructura tipo Anderson, debido a los estiramientos y flexiones de los grupos funcionales presentes. Los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ y $\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraron mayor área específica ($149\text{-}66\text{ m}^2/\text{g}$) que los precursores catalíticos $\text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ y $\text{NiMo}_6\text{-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($76\text{-}36\text{ m}^2/\text{g}$). Los catalizadores provenientes de alúminas modificadas con cerio presentaron mayor actividad HDS que los obtenidos con alúmina no modificada, lo cual está asociado a la formación de mayor número de sitios activos.

Palabras clave: Cerio; Soporte modificado; Heteropolioxomolibdato tipo Anderson; Hidrodesulfuración de tiofeno.

ABSTRACT

The effect of the support modified with cerium in alumina supported Anderson type NiMo catalytic precursors on thiophene hydrodesulfurization (HDS) was investigated. The solids were characterized by surface area (S_{BET}), X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). The support catalytic modified with cerium by one-pot and impregnation methods were impregnated with an aqueous solution of nickel Anderson type heteropolyoxomolybdate. The presence of $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and alumina gibbsite or gamma phases was verified by XRD, whereas FTIR analysis could be assigned to the characteristic vibrations of Anderson-type structure due to stretching and bending of the functional groups present. The $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ and $\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports showed higher values of surface area ($149\text{-}66\text{ m}^2/\text{g}$) than the $\text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ and $\text{NiMo}_6\text{-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalytic precursors ($76\text{-}36\text{ m}^2/\text{g}$). The catalysts derived from cerium-modified alumina showed higher HDS activity than those obtained from unmodified alumina, which was associated with the formation of the largest number of active sites.

Key words: Cerium; Modified support; Anderson type Heteropolyoxomolybdate; Thiophene hydrodesulfurization.

1. INTRODUCCIÓN

Ante el reto ambiental que enfrenta la industria petrolera por las exigencias en términos legislativos y comerciales, respecto a la cantidad de azufre permitido en los combustibles [1-3], el proceso de Hidrodesulfuración (HDS) ha tomado mayor importancia y con él, las investigaciones orientadas al diseño de nuevos catalizadores que posean propiedades fisicoquímicas superiores a los de uso convencional, con el fin de encontrar nuevas alternativas que satisfagan las normas ambientales sobre emisiones de óxidos de azufre (SO_x) y disminuyan el impacto económico que origina la presencia de azufre en el petróleo [4-8]. Motivo por el cual se han propuesto nuevas opciones que permitan obtener mejores resultados tales como: nuevas técnicas de síntesis, naturaleza de la fase activa y modificación del soporte [9].

La γ -alúmina es uno de los materiales cerámicos mesoporosos más importante y ampliamente utilizado en HDS [10-12], debido a que posee alta área específica, sitios ácidos de Brønsted y Lewis, y excelente distribución de volumen y tamaño de poros [13-19]. Estudios recientes, han demostrado que por medio de la inserción de átomos como el cerio (Ce) en el soporte del catalizador modifica sus características fisicoquímicas, dando lugar a mejoras en las propiedades catalíticas (actividad, estabilidad térmica y tiempo vida útil) [20,21]. Por otro lado, se ha reportado que la adición de cerio a concentraciones bajas a la alúmina le provoca cambios texturales que incrementan su acidez Lewis (factor determinante en HDS, donde se tratan moléculas azufradas de alta basicidad) [22]. La posibilidad de generar las especies redox Ce^{3+} y Ce^{4+} que puedan favorecer la oxidación o reducción del metal activo y promotores presentes en el catalizador; así como también, la posible formación de compuestos intermetálicos del tipo Ce-Metal [23, 24]. Además, la utilización de heteropolioxoaniones tipo Anderson como precursores catalíticos genera mejores resultados en procesos de HDS, debido a que presentan propiedades redox y ácidas asociadas al heteroátomo, disponibilidad de sitios de diferente reactividad en la estructura, preservación de la estructura en solución, relación metálica definida y uniformidad en la interacción con los soportes gracias a su ordenamiento regular [25]. Es por ello, que el propósito de este trabajo fue evaluar el efecto de la carga de Ce y el método de síntesis del soporte modificado con Ce en la actividad catalítica de hidrodesulfuración de tiofeno utilizando catalizadores a base de NiMo soportados sobre la alúmina modificada.

2. METODOLOGÍA

2.1 Síntesis de soportes y precursores catalíticos

2.1.1 Preparación de γ -alúmina mesoporosa ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Se mezcló en agua desionizada bajo agitación constante a 85°C , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ y $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ con una relación en masa de 1:10,9:0,54:0,1. Se ajustó el pH a 5 con hidróxido de amonio y se mantuvo durante 2h dando lugar a la formación de un gel, que posteriormente se secó a 110°C por 12 h (sólido color café) que luego se calcinó a 600°C por 5h (sólido blanco) [26, 27].

2.1.2 Preparación de γ -alúmina dopada con cerio al 1% y 3% ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$)

Para la síntesis de 6g de alúmina dopado con cerio, se mezclaron en agua desionizada $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una relación en peso para los dopados al 1% de 1:10,9:0,54:0,1:0,013 y 1:10,93:0,5405:0,1093:0,013 para los dopados al 3%. Con hidróxido de amonio se ajustó el pH a 5, se mezcló todo bajo agitación constante a 85°C y se mantuvo durante 2h. Se formó un gel que posteriormente se secó a 110°C por 12 h (sólido color café oscuro) que fue calcinado a 600°C por 5h (sólido color beige).

2.1.3 Preparación de γ -alúmina impregnada con cerio al 1% y 3% ($\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Una vez obtenida la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, esta se modificó con cerio por impregnación húmeda, tomando 3,9576 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e impregnándola a exceso de volumen de poro con 40 mL de solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a las concentraciones de Ce deseadas (1% y 3%), agitando constantemente a 80°C hasta sequedad del disolvente. Por último, el sólido obtenido se secó a 105°C por 12h [28].

2.1.4 Síntesis de heteropolioxomolibdatos de níquel tipo Anderson ($(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

La síntesis se llevó a cabo por coprecipitación de soluciones acuosas que contenían 10,330 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de y 2,835g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente, bajo agitación constante con el pH ajustado entre 5 y 6. Posteriormente se filtró y lavó con agua destilada, se secó a 105°C por 12 h [25, 29, 30].

2.1.5 Síntesis de precursores catalíticos ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$)

Se tomaron 3 g de los diferentes soportes sintetizados y se impregnaron a exceso de volumen de poro con 40 mL de solución acuosa de $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a la concentración de Mo al 15%, agitando constantemente a 50°C hasta sequedad del solvente. Por último, el sólido obtenido se secó a 105°C por 12h.

2.2 Caracterización de precursores catalíticos

Con el fin de establecer con claridad los factores que determinan la actividad catalítica se realizó la caracterización de los precursores catalíticos, el área específica se determinó por el método de Brünauer-Emmett-Teller (S_{BET}) basado en la absorción física de N_2 a la temperatura de 77K utilizando un sorptómetro marca Quantasorb (Quantachrome); antes de las medidas las muestras fueron desgasificadas a 300°C por 16 horas en vacío de 10-30 Torr. La identificación fases cristalinas de los materiales sintetizados se realizó por difracción de rayos X (DRX), en polvo utilizando un Rigaku Miniflex II con radiación CuK alpha operado a 30KV y 15mA; el ángulo de barrido fue de 20= 5-75° a tamaño de paso de 0.02° y una velocidad de adquisición de 0.08°/s. Los grupos funcionales presentes en los precursores oxidicos, se determinaron por espectroscopía infrarroja (FTIR) utilizando Shimadzu FTIR MODELO AFFINITY-1 dentro de un rango de barrido entre 400 y 4000 cm^{-1} .

2.3 Medidas de actividad catalítica de hidrosulfuración de tiofeno

0,5g de cada precursor catalítico ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Ce}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$) se activó por sulfuración, haciéndole pasar 0,33 mL/min de CS_2 (2%vol)/n-heptano y 70 mL/min de hidrogeno durante 3h en un reactor de flujo continuo lecho fijo a 300°C y presión atmosférica. Posteriormente, se determinó la actividad catalítica utilizando una mezcla tiofeno (2%vol)/n-heptano a un flujo de 0,33 mL/min en presencia de 70mL/min H_2 . Durante el transcurso de reacción, se realizó monitoreo de tiofeno tomando muestras a 30 min, 90 min y 180 min (estado estacionario), y fueron analizadas por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo Agilent Technologies 7890B con detector FID y columna HP-5 170°C, con N_2 como gas de arrastre.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de soportes y precursores catalíticos

3.1.1 Área específica (BET) de soportes y precursores catalíticos de Ni-Mo

En la tabla 1 se reportan los valores de área específica de los precursores catalíticos y de los soportes, calculados con el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Las alúminas dopadas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ 1% y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ 3% reportaron valores de área muy cercanos a la alúmina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizada, mientras que las alúminas impregnadas Ce 1%/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y 3%/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, resultaron ser inferiores en un 45%-55% respecto a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este comportamiento, en las alúminas impregnadas era de esperarse, debido al bloqueo de poros por la deposición

Tabla 1. Área específica (BET) de soportes y precursores catalíticos de Ni-Mo.

Table 1. BET surface area of supports and Ni-Mo catalytic precursors.

Material	Área específica BET (m^2/g)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	149
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ 1%	146
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ 3%	144
Ce 1%/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	82
Ce 3%/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	66
$\text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	61
$\text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ 1%	76
$\text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ 3%	71
$\text{NiMo}_6\text{-Ce}$ 1%/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	69
$\text{NiMo}_6\text{-Ce}$ 3%/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	36

de especies de cerio durante la impregnación [31]. La poca variación en los valores de área específica de las alúminas dopadas con cerio se asocia posiblemente al cerio que haga parte de la red cristalina de la alúmina. Los precursores catalíticos, tanto impregnados como dopados con cerio, la disminución de área específica es mayor, por la presencia de la fase Anderson sobre los soportes y/o a la deposición al interior de los poros [32].

3.1.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

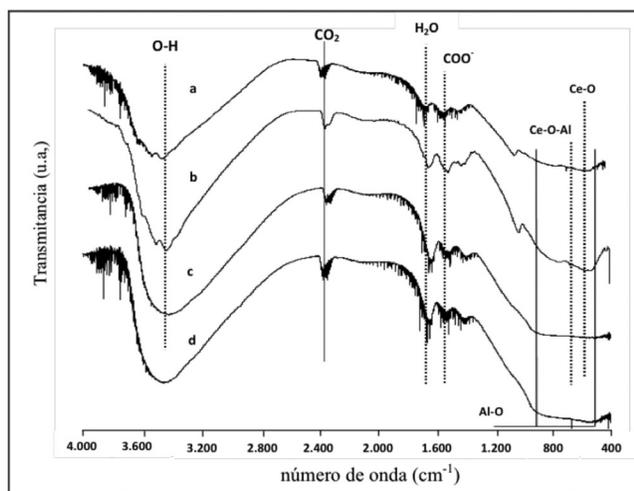
La figura 1 presenta los espectros FTIR de los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ 1%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ 3%, Ce 1%/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Ce 3%/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ identificados con las letras a, b, c y d respectivamente. Todos los espectros presentan bandas alrededor en 3500 cm^{-1} -3200 cm^{-1} asignadas a los estiramientos de grupos O-H de la alúmina, mientras que en el rango de frecuencia más baja se observan entre 500 cm^{-1} -470 cm^{-1} y 890 cm^{-1} -800 cm^{-1} procedentes de los modos de tensión y las vibraciones del enlace Al-O. Las bandas entre 1680 cm^{-1} -1570 cm^{-1} indican presencia de humedad en los materiales por contacto con el aire, lo cual concuerda con la naturaleza hidrofílica que poseen de los sólidos sintetizados [33, 34].

Alrededor de 544 cm^{-1} se reportan bandas que indica la presencia del enlace Ce-O que revelan la presencia de óxidos de cerio, y los espectros 1a y 1b presentaron además bandas entre 660 cm^{-1} -670 cm^{-1} , características del enlace tipo puente Ce-O-Al asociado al aluminato de cerio. La aparición de bandas entre 3370 cm^{-1} -2270 cm^{-1} en todos los espectros se debe al CO_2 aportado por el ambiente durante la medición [21, 35, 36] y las bandas que se aprecian entre 1600 cm^{-1} -1480 cm^{-1} están asociadas a los modos vibracionales de tensión de grupos carboxilatos generados posiblemente en el medio de síntesis (glucosa en medio ácido), que se encuentran enlazados con átomos de aluminio

presentes en la superficie. Los polioxomolibdatos se caracterizan por la presencia de tres clases diferentes de vibraciones del enlace Mo-O: enlace Mo-O₂ dióxido terminal, enlace puente Mo-O-Mo y enlace puente Mo-O-Ni. Además del contra-cation NH₄⁺ y moléculas de agua que se encuentran coordinados por átomos de oxígeno del polioxomolibdato [34]. Es así como en los espectros FTIR de los precursores catalíticos presentados en la figura 2, Se observan en el rango entre 1000 cm⁻¹-800 cm⁻¹ debido a los estiramientos simétricos y anti-simétricos del enlace terminal Mo-O₂ dióxido terminal, mientras que a frecuencias entre 750-550 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de las uniones puentes Mo-O-Mo, lo cual nos indica la presencia de óxidos Mo en los precursores. A frecuencias bajas de 450 cm⁻¹ se observan vibraciones características del enlace tipo puente Mo-O-Ni. Dos bandas anchas entre 3300 cm⁻¹-3200 cm⁻¹ y 1470-1370 cm⁻¹ asociados respectivamente a los estiramientos y las flexiones del enlace N-H, procedente de los grupos NH₄⁺, además bandas entre 1700 cm⁻¹ y 1600 cm⁻¹ procedentes de las flexiones del enlace O-H, producto de las aguas de cristalización de ambos grupos coordinados por átomos de oxígeno al polioxomolibdato [34, 37-39]. La ausencia de bandas relacionadas a las especies de cerio presentes en los precursores catalíticos se deba a la deposición del polioxomolibdato en la superficie de los soportes modificados.

Figura 1. Espectros FTIR de los soportes: (a) Al₂O₃-Ce1%, (b) Al₂O₃-Ce3%, (c) Ce1%/Al₂O₃ y (d) Ce3%/Al₂O₃.

Figure 1. FTIR vibrational spectra of supports: (a) Al₂O₃-Ce1%, (b) Al₂O₃-Ce3%, (c) Ce1%/Al₂O₃ and (d) Ce3%/Al₂O₃.



3.1.3 Difracción de rayos X (DRX) de los soportes y precursores catalíticos

Las señales de difracción de los soportes γ -Al₂O₃, Ce 1%/ γ -Al₂O₃, Ce 3%/ γ -Al₂O₃ son presentados en la

Figura 2. Espectros FTIR de los precursores catalíticos: (a) NiMo₆/Al₂O₃-Ce 3% y (b) NiMo₆-Ce 3%/Al₂O₃.

Figure 2. FTIR vibrational spectra of catalytic precursors: (a) NiMo₆/Al₂O₃-Ce 3% and (b) NiMo₆-Ce 3%/Al₂O₃.

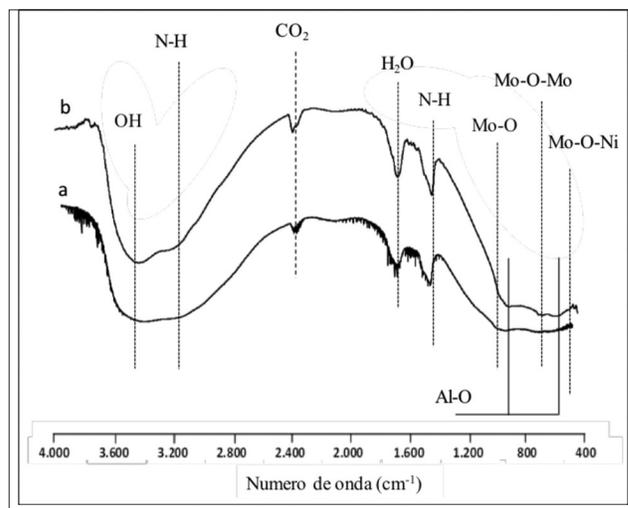


figura 3. En la figura, los picos de difracción anchos y de poca intensidad a $2\theta = 37,58; 45,88$ y $67,30$ se deben a la presencia de γ -Al₂O₃ (JCPDF-010-0425) [40]. Los sólidos Ce 1%/ γ -Al₂O₃ y Ce 3%/ γ -Al₂O₃ muestran una mezcla de fases, Al₂O₃ gamma (JCPDF-010-0425), gibbsita con $2\theta = 18,20; 20,22; 40,46$ (JCPDF-96-901-5977), CeO₂ a $2\theta = 28,65$ (JCPDF-065-5923) y CeAlO₃ a $2\theta = 41,58$ (JCPDF-021-0175). La generación de la mezcla de fases de alúmina, puede ser debido a la falta de tratamiento térmico del sólido durante la calcinación por no completarse la transición total de fase gibbsita a gamma. Por otro lado, los picos de difracción para CeO₂ y Ce₂O₃ son anchos y poco intensos respecto al fondo mostrando su poca cristalinidad.

En la figura 4 se presentan los difractogramas de rayos X de los soportes γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃-Ce 1%, γ -Al₂O₃-Ce 3%. En todos los difractogramas, se aprecian señales de difracción anchas a $2\theta = 37,58; 45,88; 67,30$, características de γ -Al₂O₃ (JCPDF-010-0425); mientras que, γ -Al₂O₃-Ce 1% y γ -Al₂O₃-Ce 3% presentaron picos de difracción a $2\theta = 18,20$ y $20,22$ anchos y de baja intensidad respecto al fondo, asociados a alúmina en fase gibbsita (JCPDF-96-901-5977). Para la muestra γ -Al₂O₃-Ce 3% se aprecia un pico de difracción de muy baja intensidad debido a CeO₂ con $2\theta = 28,65$ (JCPDF-065-5923); no obstante, no se reportan señales de difracción de especies de CeAlO₃ y CeO₂ para γ -Al₂O₃-Ce 1% debido probablemente a la inserción de estas especies dentro de la red cristalina de la alúmina.

Los difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos NiMo₆-Ce 1%/ γ -Al₂O₃, NiMo₆-Ce 3%/ γ -Al₂O₃, NiMo₆/ γ -Al₂O₃-Ce 1%, NiMo₆/ γ -Al₂O₃-Ce 3% y NiMo₆/ γ -Al₂O₃ se muestran en la figura 5.

Figura 3. Difractogramas de rayos X de soportes impregnados con Ce. (▪) CeO_2 , (*) CeAlO_3 , (●) Al_2O_3 -gibbsita y (▲) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figure 3. X-ray diffraction patterns of support impregnated with Ce. (▪) CeO_2 , (*) CeAlO_3 , (●) Al_2O_3 -gibbsita and (▲) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

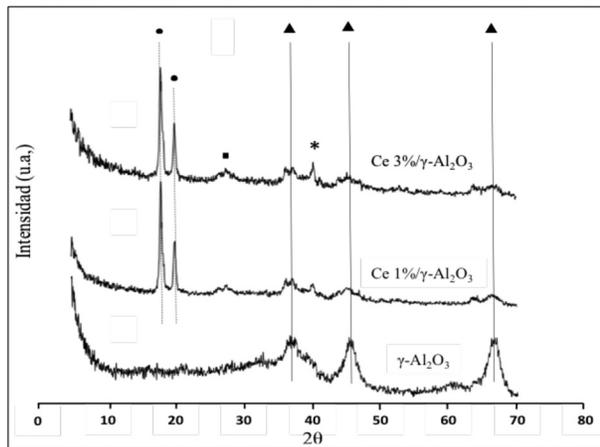
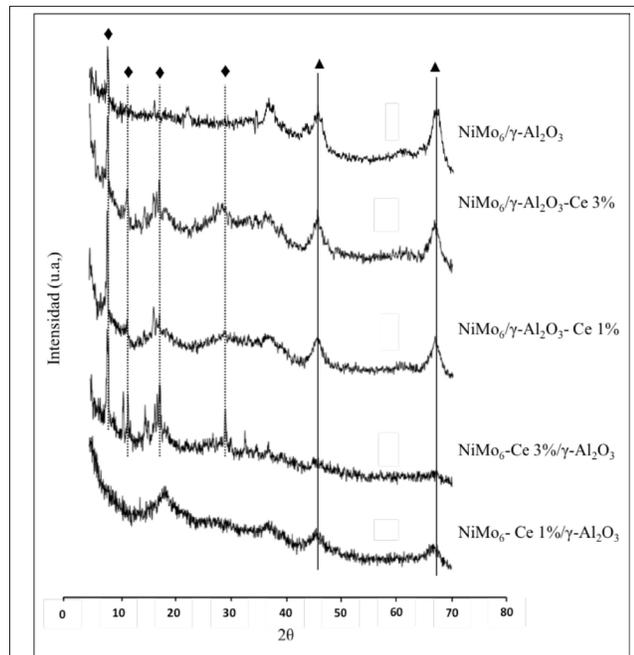


Figura 4. Difractogramas de rayos X de soportes dopados con Ce. (▪) CeO_2 , (●) Al_2O_3 -gibbsita y (▲) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

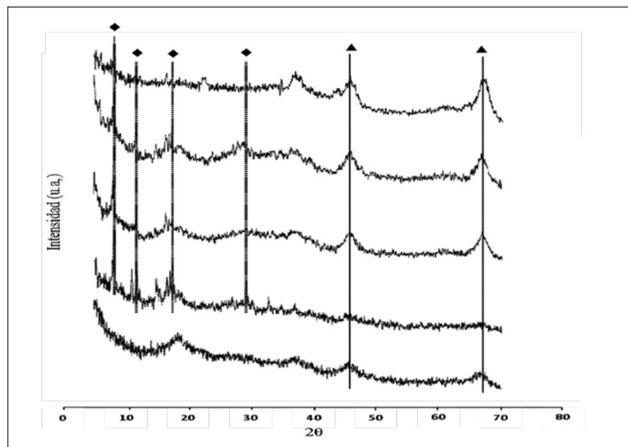
Figure 4. X-ray diffraction patterns of support doped with Ce. (▪) CeO_2 , (●) Al_2O_3 -gibbsita y (▲) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



En esta figura se observan dos señales de difracción anchas a $2\theta = 45,98; 66,98$ características de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDF-010-0425), y $(\text{NH}_4)_4[\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $2\theta = 8,16; 11,78; 17,48$ y $29,26$ (JCPDF-22-0506). Hay difractogramas que no se aprecia la presencia de polioxomolibdato posiblemente por el tamaño pequeño de los cristales y/o a la dispersión de estos sobre el soporte, mientras que los óxidos de cerio no se

Figura 5. Patrones de difracción de rayos X de precursores catalíticos. (♦) $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y (▲) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figure 5. X-ray diffraction patterns of catalytic precursors. (♦) $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and (▲) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



presentaron debido al anclaje de los polioxomolibdatos sobre el soporte modificado por cerio [38].

3.2 Evaluación catalítica de hidrodesulfuración de tiofeno

Se evaluó cada uno de los catalizadores y soportes sintetizados en la hidrodesulfuración de tiofeno hasta estado estacionario (3 horas).

3.2.1 Evaluación catalítica de soportes y precursores catalíticos impregnados con cerio

Al analizar los resultados obtenidos, se logró apreciar que los soportes presentan valores de conversión mucho más bajos que los obtenidos por los precursores catalíticos, lo cual concuerda con la literatura, teniendo en cuenta que la fase activa es Ni-Mo-S; sin embargo, se notó que los soportes modificados con cerio resultaron más activos que los no modificados, posiblemente por la formación de vacancias aniónicas [32]. Por otro lado, los precursores catalíticos con soportes impregnados con cerio exhiben mayores valores de conversión, mostrando que la presencia del cerio mejora la actividad catalítica, siguiendo el orden: $\text{NiMo}_6\text{-Ce } 3\% / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo}_6\text{-Ce } 1\% / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo}_6 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ce } 3\% / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ce } 1\% / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$. Este comportamiento en actividad catalítica de los precursores con soporte impregnado, puede ser por el favorecimiento del apilamiento de fase activa que contribuye a tener más sitios activos presentes al momento de la reacción catalítica [41].

3.2.1 Evaluación catalítica de soportes y precursores catalíticos dopados con cerio

El precursor $\text{NiMo}_6 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó menor

conversión catalítica (73%) que los precursores catalíticos soportados sobre alúmina dopada con cerio, esta conversión estuvo relacionada con la cantidad de cerio en el soporte, siguiendo el orden: $\text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce3\%} > \text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce1\%} > \text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce3\%} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce1\%} > \text{Al}_2\text{O}_3$.

Figura 6. Actividad HDS de tiofeno en estado estacionario de alúmina impregnada con Ce y precursores catalíticos soportados sobre alúmina impregnada con Ce: (◊) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (x) Ce 1% / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) Ce 3% / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (▲) $\text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (◆) $\text{NiMo}_6\text{-Ce 1\%}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (□) $\text{NiMo}_6\text{-Ce 3\%}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figure 6. Thiophene HDS activity at steady state of alumina impregnated with Ce and catalytic precursors supported on alumina impregnated with Ce: (◊) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (x) Ce 1% / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) Ce 3% / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (▲) $\text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (◆) $\text{NiMo}_6\text{-Ce 1\%}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (□) $\text{NiMo}_6\text{-Ce 3\%}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

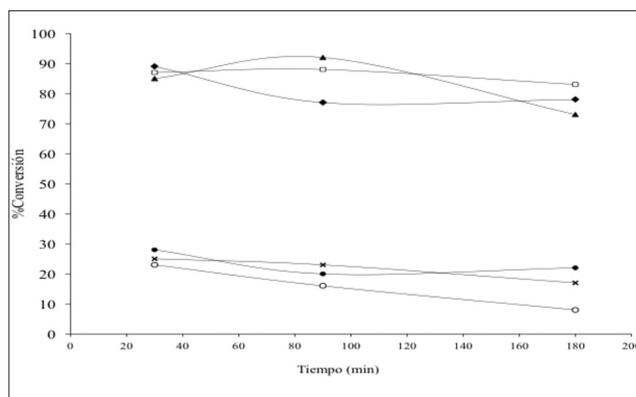
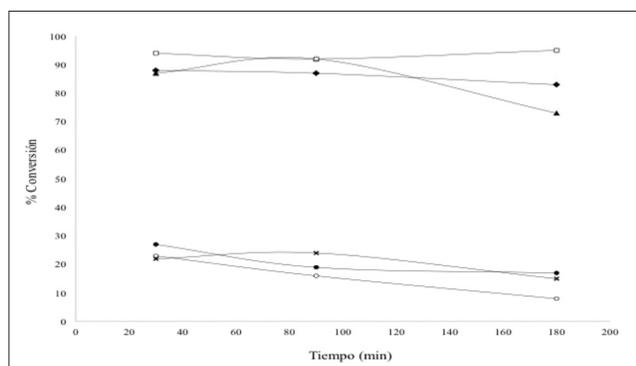


Figura 7. Actividad HDS de tiofeno en estado estacionario de alúmina dopada con Ce y precursores catalíticos soportados sobre alúmina dopada con Ce: (◊) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (X) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce 1\%}$, (●) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce 3\%}$, (▲) $\text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (◆) $\text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce 1\%}$, (□) $\text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce 3\%}$.

Figure 7. Thiophene HDS activity at steady state of alumina doped with Ce and catalytic precursors supported on alumina doped with Ce: (◊) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (X) Ce 1% / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) Ce 3% / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (▲) $\text{NiMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (◆) $\text{NiMo}_6\text{-Ce 1\%}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (□) $\text{NiMo}_6\text{-Ce 3\%}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Los resultados observados en las figuras 6 y 7, demuestran que la concentración de cerio es determinante en la promoción catalítica de la reacción HDS independientemente del método de síntesis, es decir, a mayor concentración de cerio mayor conversión. La promoción catalítica está asociada a diversas razones, como: 1. Utilizar bajos contenidos de cerio para modificar texturalmente la alúmina que incrementan la acidez Lewis del soporte lo que resulta en una mayor interacción entre las moléculas de tiofeno y los metales activos depositados en la superficie del catalizador [21, 24]. 2. Aumento de la estabilidad térmica de la alúmina impidiendo reducción de área superficial y por ende evitando la pérdida de centros activos de la superficie [42]; 3. Generación de un acoplamiento redox entre $\text{Ce}^{3+}\text{-Ce}^{4+}$ con la habilidad de promover la reducción u oxidación del óxido metálico o del metal activo [23]; 4. Generación de compuestos intermetálicos M-Ce que contribuyan a la reacción [24]. Al no observarse diferencia significativa entre valores de conversión de los catalizadores impregnados y dopados con cerio; correlacionamos con las áreas específicas (actividad intrínseca, tabla 2), y claramente se observa que los sólidos donde el cerio fue impregnado resultaron más activos, y que al aumentar su concentración aumenta su actividad catalítica. Este comportamiento indica, que estos precursores presentan mayor cantidad de sitios activos por unidad de área, posiblemente por la presencia de apilamiento mayor como lo han reportado otros autores [41].

Tabla 2. Actividad intrínseca de los precursores catalíticos y soportes modificados con cerio en la HDS de tiofeno.

Table 2. Intrinsic activity of catalytic precursors and support modified with cerium on thiophene HDS.

Sólido	% Conversión	Área m^2/g	Actividad intrínseca (mol de Th•conv/ $\text{m}^2\cdot\text{min}$) $\times 10^{-6}$
Al_2O_3	8	149	5,37
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce1\%}$	17	146	11,6
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce3\%}$	19	144	13,2
Ce1%/ Al_2O_3	15	82	18,3
Ce3%/ Al_2O_3	20	66	30,3
$\text{NiMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$	73	61	118
$\text{NiMo}_6\text{-Ce1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$	78	76	113
$\text{NiMo}_6\text{-Ce3\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$	80	71	222
$\text{NiMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce1\%}$	83	69	109
$\text{NiMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce3\%}$	95	36	134

4. CONCLUSIONES

- Los soportes modificados con cerio presentaron área específica entre 66-146 m^2/g , siendo los soportes impregnados los que presentaron menor valor.
- Los resultados de DRX revelaron la formación de una mezcla de alúmina en fase gibbsita y alúmina en fase gamma en los soportes impregnados con cerio, asociado a la falta de tratamiento térmico durante

el proceso de síntesis. Los soportes dopados con cerio presentaron alúmina en fase gamma. Se develó además, que los precursores catalíticos presentan las fases cristalinas del polioxomolibdato de níquel, tipo Anderson $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

- Los análisis de FTIR de los soportes dopados con cerio mostraron la presencia de óxidos de cerio y de aluminato de cerio, mientras los soportes impregnados reportaron la presencia de óxidos de cerio. Los espectros FTIR de los precursores catalítico reportaron las señales de Mo-O, Mo-O-Mo, Mo-O-Ni y N-H del grupo amino, características del polioxomolibdato de níquel, tipo Anderson $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

- Los catalizadores cuyos soportes estaban modificados por cerio independientemente del método de inserción, muestran mejores resultados de actividad relativa que el catalizador de uso convencional. Los catalizadores cuyos soportes fueron dopados con cerio fueron los de los de mayor actividad, comportamiento asociado a la presencia de especies de cerio tanto en la superficie como al interior de la red cristalina del soporte. Se determinó, además, que ha mayor concentración de cerio mayor actividad presentan los catalizadores.

- Los catalizadores impregnados presentan mayor actividad intrínseca con resultados entre 33 y 66 (10-6) mientras que los dopados con cerio entre 32 y 39 (10-6), por lo cual se asume que este tipo de catalizadores presentan un mayor número de centros activos expuestos en la superficie por m^2 en la superficie del catalizador.

AGRADECIMIENTOS

The authors are particularly grateful to Nayda P. Arias D. (XRD, UNAL), Daniel Viola and Brandon Martinez (FTIR, UA) and Celso Reyes O. (SBET and ICP, Quintal-Col.) for their technical assistance. E. P. P dedicated to Ofelia Polo (R. I.P.), Matthew and Elizney. APH dedicated to his family.

REFERENCIAS

[1] J.H. Arango, "Calidad de los combustibles en Colombia", Revista de Ingeniería Universidad de los Andes., 29, 100-108, 2009.

[2] Congreso de la Republica de Colombia, "Ley 1205 de 2008 constitución nacional de Colombia, por medio de la cual se mejora la calidad de vida a través de la calidad del diésel y se dictan otras disposiciones", Diario Oficial del Congreso de la República de Colombia., No 47050, 3-15, 2008.

[3] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, "Directive of the European parliament and of the council on the quality of petrol and diesel fuels and amending Directive 98/70/EC", Diario Oficial de

la Unión Europea., L 239, 1-29, 2015.

[4] X. Li, J. Bai, A. Wang, R. Prins, Y. Wang, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over bulk MoP", Journal of Catalysis., 287, 161-169, 2012.

[5] H. Bac Fana, Y. Hong Wang, "Effects of simulated acid rain on germination, foliar damage, chlorophyll contents and seedling growth of five hardwood species growing in China", Forest Ecology and Management., 126, 321-329, 2000.

[6] Ch. Meng-Cheng, K. Wang, L. Xie, "Deterioration mechanism of cementations materials under acid rain attack". Engineering Failure Analysis., 27, 272-285, 2013.

[7] C.I. Ceballos, K. Dávila, S. Dugarte, M. Gutierrez, C. Muñoz. (2012, Marzo) Planta de Hidrodeshulfuración para reducir la cantidad de compuestos azufrados presentes en crudo pesado. Tesis de Pregrado, Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes, Argentina.

[8] J. Paz Paredes, (2004, Junio) Construcción de una red neuronal artificial para la modelación de un reactor de hidrodeshulfuración de nafta. Tesis de Maestría, Departamento de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, México.

[9] I.V. Babich, J.A. Moulijn, "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", Fuel., 82, 607-631, 2003.

[10] R. Venkatesh and S.R. Ramanan, "Influence of processing variables on the microstructure of sol-gel spun alumina fibres", Materials Letters., 55, 189-195, 2002.

[11] S.D. Mo, Y.N. Xu, and W.Y. Ching, "Electronic and Structural Properties of Bulk $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", Journal of the American Ceramic Society., 80, 1193-1197, 1997.

[12] P.-L. Chang, Y.-C. Wu, S.-J. Lai, F.-S. Yen, "Size effects on ν - to α - Al_2O_3 phase transformation", Journal of the European Ceramic Society., 29, 3341-3348, 2009.

[13] Y. Ueki, T. Kunugi, N.B. Morley, M.A. Abdou, "Proceedings of the Ninth International Symposium on Fusion Nuclear Technology", Fusion Engineering and Design., 85, 1824-1828, 2010.

[14] P.G. Miney, P.E. Colavita, M.V. Schiza, R.J. Priore, F.G. Haibach, M.L. Myrick, "Growth and characterization of a porous aluminum oxide film formed on an electrically insulating support", Electrochemical and Solid-State Letters., 6, B42-B45, 2003.

[15] N.D. Kerness, T.Z. Hossain, S.C. Mcguire, "Impurity study of alumina and aluminum nitride

- ceramics: Microelectronics packaging applications", *Applied Radiation and Isotopes.*, 48, 5-9, 1997.
- [16] H. Lei, X. Wu, R. Chen, "Preparation of porous alumina abrasives and their chemical mechanical polishing behavior", *Thin Solid Films.*, 520, 2868-2077. 2012.
- [17] J. Sung Lee, H. Soo Kim, No-Kuk Park, T. Jin Lee, Misook Kang, "Low temperature synthesis of α -alumina from aluminum hydroxide hydrothermally synthesized using $[Al(C_2O_4)_x(OH)_y]$ complexes", *Chemical Engineering Journal.*, 230, 351-360, 2013.
- [18] J.M. Padilla Flores, (2009, Diciembre), Efecto de la adición de Ce^{3+} o La^{3+} a la Boehmita en catalizadores de $Pd/\gamma-Al_2O_3$ -Ce y $Pt/\gamma-Al_2O_3$ -La en la combustión de benceno y tolueno, Tesis de Doctorado, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad autónoma de México.
- [19] F. Marvin, L. Johnson, "Surface Area Stability of Aluminas", *Journal of Catalysis.*, 123, 245-259, 1990.
- [20] A. Martínez-Aria; M. Fernández-García, L.N. Salamanca, R.X. Valenzuela, J.C. Conesa, J. Soria, "Structural and redox properties of ceria in alumina-supported ceria catalyst supports", *The Journal of Physical Chemistry B.*, 104, 4038-4046, 2000.
- [21] G. Pérez, J. Arriolam, B. Espinosa, J. Mendoza, M. Hernández, S. Fuentes, E. Rubio, V. Rodríguez, "Modificación térmica-estructural en la combinación de óxidos de aluminio, cerio y zirconio, usados como soportes de catalizadores", *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias.*, 1, 24-37, 2010.
- [22] Z. Flores, (2005, Marzo). Estudio de catalizadores con base en molibdeno promovidos con cobalto soportados en tamices moleculares mesoporosos y su aplicación en la hidrosulfuración de tiofeno. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Venezuela.
- [23] N.E. Bogdanchikova, S. Fuentes, M. Avalos-Borja, M.H. Farías, A. Boronin, G. Díaz, "Structural properties of Pd catalysts supported on $Al_2O_3-La_2O_3$ prepared by sol-gel method", *Applied Catalysis B Environmental.*, 17, 221-231, 1998.
- [24] A. Trovarelli, "Catalytic properties of ceria and CeO_2 -containing materials", *Catalysis Reviews.*, 38, 439-520, 1996.
- [25] C.I. Cabellos, I.L. Botto, H.J. Thomas, "Anderson type heteropolyoxomolybdates in catalysis $(NH_4)_3[CoMo_6O_{24}H_6] \cdot 7H_2O/\gamma-Al_2O_3$ as alternative of Co-Mo/ $\gamma-Al_2O_3$ hydrotreating catalysts", *Applied Catalysis.*, 197, 79-86, 2000.
- [26] Á. Sifontes, G. Fragachán, J. Calderón, M. Mediavilla, R. Solano, J.L. Brito, L. Melo, "Synthesis of Al-oxides with high surface area and porosity employing carbohydrates as templates agents into aqueous medium", *Ciencia.*, 18(1), 65-75, 2010.
- [27] W. Lai, L. Pang, J. Zheng, J. Li, Z. Wu, X. Yi, W. Fang, L. Jia, "Efficient one pot synthesis of mesoporous NiMo- Al_2O_3 catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization", *Fuel Processing Technology.*, 110, 8-16, 2013.
- [28] S.D. Mo, Y.N. Xu, and W.Y. Ching, "Electronic and Structural Properties of Bulk $\gamma-Al_2O_3$ " *Journal of the American Ceramic Society.*, 80, 1193-1197, 1997.
- [29] L. Botto, A.C. Garcia, H.J. Thomas, "Spectroscopical approach to some heteropolymolybdates with the Anderson structure", *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, 53 (8), 1075-1063, 1992.
- [30] K. Nomiya, T. Takahashi, M. Shira, "Anderson-type heteropolyanions of molybdenum (VI) and tungsten (VI)", *Polihedron.*, 6, 213-218, 1987.
- [31] A. Sampieri, S. Pronier, S. Brunet, X. Carrier, C. Louis, J. Blanchard, K. Fajerweg, M. Breysse, "Formation of heteropolymolybdates during the preparation of Mo and NiMo HDS catalysts supported on SBA-15: Influence on the dispersion of the active phase and on the HDS activity" *Microporous and Mesoporous Materials.*, 130, 130-141, 2010.
- [32] L. Cedeño, R. Zanella, J. Ramírez, H. Mendoza, G. Hernández, P. Schacht, "Synthesis and characterization of Ce-stabilized titania for NiMo HDS catalysts", *Catalysis Today.*, 98, 83-89, 2004.
- [33] D.B. Parry, M.G. Samant, H. Seki, M.R. Philpott, K. Ashley, "In situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study of bisulfate and sulfate adsorption on gold, with and without the underpotential deposition of copper", *Langmuir* 9., 1878-1887, 1993.
- [34] H. Yang, M. Liu, J. Ouyang, "Novel synthesis and characterization of nanosized $\gamma-Al_2O_3$ from kaolin", *Applied Clay Science.*, 47, 438-443, 2010.
- [35] V. Vega-Garita, J. Matamoros-Quesada, J. Vega-Baudrit, "Síntesis de CeO_2 : propiedades del sol-gel y caracterización de las nanopartículas obtenidas". *Tecnología en Marcha.*, 27, 62-69, 2014.
- [36] N. Kaufherr, L. Mendelovici, M. Steinberg, "The preparation of cerium (III) aluminate at lower temperatures: IR, x-ray and electron spin resonance study", *Journal of the Less Common Metals.*, 107, 281-289, 1985.
- [37] M. T. Pope, A. Müller, "Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines", *Angewandte Chemie International Edition.*, 30, 34-48, 1991.

- [38] J. Julio, (2015, Junio). Síntesis y caracterización de carburos a base del heteropolioxoniótipo Anderson $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ soportados sobre alúmina para la hidrodeshulfuración de tiofeno, Tesis de Pregrado, Departamento de Química, Universidad del Atlántico, Colombia.
- [39] R.J. Parra, (2015, Junio). Carburos de Ni-Mo-W a partir de polioxometalatos tipos Anderson: síntesis caracterización y ensayo catalítico de hidrodeshulfuración de tiofeno, Tesis de Pregrado, Departamento de Química, Universidad del Atlántico, Colombia.
- [40] Power Diffraction File. Ed. Newtown Square, Philadelphia, USA. 1995.
- [41] P. Castillo-Villalón, J. Ramírez, R. Cuevas, P. Vázquez, R. Castañeda, "Influence of the support on the catalytic performance of Mo, CoMo, and NiMo catalysts supported on Al_2O_3 and TiO_2 during the HDS of thiophene, dibenzothiophene, or 4,6-dimethyldibenzothiophene", *Catalysis Today*, 259, 140–149, 2015.
- [42] M. Ozaw, M. kimura, A. Iisogai, "Thermal stability and characterization of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified with rare earths", *Journal of the Less Common Metals*, 162, 297-308, 1990.