

Síntesis y activación *in situ* de catalizadores másicos de hidrodesulfuración a base de sulfuros de Co, Mo y W

Rafael Huirache Acuña^{1*}, Gabriel Alonso Núñez², Francisco Paraguay Delgado³, Carlos E. Ornelas³, Gilles Berhault⁴

¹Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Morelia, 58060 (México).

²Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, KM. 107, Carretera Tijuana-Ensenada, C.P. 22860, Ensenada, B. C. (México).

³Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., CIMAV, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chih., 31109, (México).

⁴Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, CNRS Université Lyon I, 02 Av. A. Einstein, 69100 Villeurbanne (Francia).

*rafael_huirache@yahoo.it

Introducción

La industria de la refinación del petróleo está enfrentando un reto para cumplir las nuevas y cada vez más estrictas especificaciones para la producción de combustibles con niveles de azufre menores (10 ppm). Los catalizadores actuales empleados en la etapa de hidrotreamiento del petróleo es cada vez más difícil que puedan cumplir con las nuevas normas, por lo que es necesario realizar investigación para el desarrollo de catalizadores más activos. Por esta razón, el estudio y desarrollo de materiales catalíticos para reacciones de hidrodesulfuración (HDS) se ha convertido en un importante tema de estudio en catálisis ambiental en todo el mundo. En el 2001, Soled y colaboradores [1], desarrollaron y patentaron el catalizador más activo disponible hasta el momento para procesar crudos con alto contenido de azufre, NEBULA (New Bulk Activity), el cual es un catalizador trimetálico másico que está formado básicamente de sulfuros de Ni, Mo y W. Motivados por lo anterior en este trabajo se presenta la síntesis de manera "*in situ*" de catalizadores trimetálicos de sulfuros de Co, Mo, W utilizando como precursores tiomolibdotungstos de alquilamonio promovidos con cobalto con el objetivo de estudiar sus propiedades morfológicas, estructurales, catalíticas y su selectividad en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT).

Experimental

Los precursores se obtuvieron por reacción de sales de $(R_4N)_4MoWS_8$ (donde R= H, metil, propil) y $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ en solución acuosa con relación molar de $Co/[Co+(Mo+W)] = 0.3$. La activación se realizó de manera "*in situ*" durante la reacción de HDS de DBT en un reactor tipo batch a 3.1 MPa y 350 °C durante 5 h. Los catalizadores fueron etiquetados como CoMoW-H, CoMoW-Metil y CoMoW-Propil de acuerdo a la cadena alquílica utilizada en la síntesis de los precursores. La caracterización de los catalizadores obtenidos se realizó por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (JEOL JSM 5800 LV), Difracción de Rayos-X (Philips X Pert MPD), Microscopía Electrónica de Transmisión (Philips CM200) y área superficial específica BET (Quantachrome AUTOSORB-1).

Resultados y Discusión

Las propiedades de los catalizadores varían dependiendo del precursor utilizado en la síntesis. Los catalizadores obtenidos presentan una buena actividad catalítica con respecto a la de sistemas catalíticos bimetalicos de CoMo(W) activados a condiciones similares en la reacción de HDS de DBT [2, 3]. Debido al método de activación, los valores de área superficial específica son relativamente elevados tratándose de catalizadores másicos (46.29-215.85 m²/g). No se observa un efecto positivo del carbón al incrementar la cadena alquílica en el precursor como fue mencionado por Chianelli y Berhault en estudios previos [4], puesto que la actividad catalítica disminuye al incrementar el tamaño de la cadena alquílica. Este efecto podría estar relacionado con la formación de "carbón en exceso" durante la activación el cual podría reducir los sitios activos accesibles. El reemplazamiento de azufre por carbón estructural puede verse como un proceso limitado a los bordes de las capas. Los átomos de

azufre del interior no son reemplazados fácilmente por carbón. Por lo tanto, es probable que en el sistema catalítico estudiado, una cierta cantidad de carbón estructural esté incluido en fase activa estable, sin embargo, después del reemplazamiento de todos los átomos disponibles de azufre, solo carbón en exceso estaría presente [6, 7].

En la HDS de DBT se obtienen tres productos principales: Bifenil (BF) por medio de la trayectoria de desulfurización directa (DSD), mientras que por la vía de la hidrogenación (HID), se obtienen el ciclohexilbenceno (CHB) y el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT). La relación entre HID y DSD se puede obtener en términos de la selectividad experimental por medio de la ecuación (1):

$$HID/DSD = ([CHB] + [THDBT])/[BF] \quad (1)$$

Todos los catalizadores muestran una marcada preferencia por la trayectoria de desulfurización directa. Este efecto es característico de catalizadores de HDS promovidos con cobalto [5].

Tabla 1. Constante de velocidad de reacción (k), % conversión de DBT, área superficial específica y selectividad a 5 h de reacción.

Catalizador	k (mol/g*s)	% DBT convertido	Area superficial específica (m ² /g)	HID/DSD
CoMoW-H	16x10 ⁻⁷	65.2	46.29	0.49
CoMoW-Metil	14 x10 ⁻⁷	61.5	65.98	0.44
CoMoW-Propil	4.6x10 ⁻⁷	15.2	215.85	0.31

Importancia

En este estudio se han generado bases científicas respecto a la síntesis y activación *in situ* de catalizadores másicos trimetálicos de sulfuros de Co, Mo y W en los que se observó un marcado efecto de la cadena alquílica del precursor en las propiedades catalíticas, morfológicas, estructurales y texturales de los catalizadores obtenidos.

Referencias

- Soled, S. L., Miseo, S., Krikak, R., Vroman, H., Ho, T. H., Riley, K. L. US Pat. 6, 299, 760 B1, 2001.
- Espino, J., Alvarez, L., Ornelas, C., Rico, J. L., Fuentes, S. Berhault, G., y G. Alonso. *Catalysis Letters* 90, 71-80 (2003).
- Nava, H., Ornelas, C., Aguilar, A., Berhault, G., Fuentes, S. y Alonso, G. *Catalysis Letters*, Vol. 86, No. 4, 257 (2003).
- Chianelli, R. R., Berhault, G. *Catalysis Today* 53, 357 (1999).
- Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Núñez, G. *Applied Catalysis A: General* 308, 134-142 (2006).
- Alonso, G., Berhault, G., Aguilar, A., Collins, V., Ornelas, C., Fuentes, S., Chianelli, R.R. *J. Catal.* 208, 359 (2002).
- Huirache-Acuña, R., Albiter, M.A., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Núñez, G. *Applied Catalysis A: General* 308, 134 (2006).