

COMPARACION DE CARBUROS DE Fe-Mo Y Co-Mo SOPORADOS SOBRE CARBÓN ACTIVADO CON UN CATALIZADOR COMERCIAL Co-Mo EN LA HIDRODESULFURACION DE TIOFENO.

Esneyder Puello Polo^{a*}, Carmen Cabello^b, Joaquin L. Brito^c.

^a *Línea de Investigación en Oxi/Hidrotratamiento Catalítico, Grupo de Catálisis y Materiales, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad del Atlántico. Antigua vía Puerto Colombia Km 7. Barranquilla, Colombia.*

^b *Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J. J. Ronco (CINDECA-CCT CONICET La Plata – Universidad Nacional de La Plata, Argentina).*

^c *Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies. Centro de Química, IVIC. Apto 21827. Caracas, Venezuela.*

Email: ^a snypollqco@yahoo.com, ^b ccabello@quimica.unlp.edu.ar, ^c joabrito_ivic@hotmail.com

Resumen

En este trabajo se comparó dos carburos de Fe-Mo y Co-Mo soportados sobre carbón activado con un catalizador comercial de CoMo/Al₂O₃, en la actividad catalítica de hidrodeshulfuración (HDS) de tiofeno. La síntesis de los carburos se llevó a cabo utilizando el método carbotérmico con H₂ a 973K. Los carburos se caracterizaron por DRX, BET y XPS. Por DRX se comprobó la presencia de Fe₃Mo₃C, Co₆Mo₆C₂, Co y Fe, mientras que las áreas específicas fueron 246 y 548 m²/g para el carburo de Fe-Mo y Co-Mo, respectivamente. XPS mostró para ambos carburos tres tipos de señales de molibdeno asignables a Mo^{δ+} (0 ≤ δ ≤ 2), Mo⁴⁺ y Mo⁶⁺, para el carburo de Fe-Mo se observó Fe³⁺ y para el carburo de Co-Mo una señal asignable a Co²⁺. Por otro lado, XPS reveló que los carburos obtenidos retienen azufre sobre la superficie después del proceso de carburación como SO₄²⁻ y S²⁻. Los ensayos de HDS de tiofeno mostraron que indistintamente del heteroátomo en el carburo las actividades catalíticas resultaron muy cercana a la del catalizador comercial en el orden: Co-Mo comercial (99.4%) > carburo CoMo/C.A (99.1%) > carburo FeMo/C.A (98.1%).

Palabras claves: hidrodeshulfuración; Carburos de Fe-Mo y Co-Mo; Carbón Activado; sulfuros superficiales.

1. Introducción

El hidrotratamiento (HDT), es un proceso de refinación esencial que merece una consideración interesante dentro de la industria petrolera¹⁻⁵. Se emplea, generalmente, para preparar las alimentaciones que van a ir a las unidades de conversión (reformado catalítico y FCC) o para mejorar la calidad de los productos finales, es decir, la mayor parte de los productos de destilación del petróleo que produce una refinería se han sometido a un proceso de hidrotratamiento antes de su comercialización⁵.

Este interés mundial en combustibles ultra limpios también se debe a la necesidad de nuevas tecnologías con control de emisiones para motores de combustión interna, especialmente para diésel, y a su aplicación en nuevos vehículos con celdas de combustible que requerirán combustibles literalmente sin azufre⁶. Hasta ahora, las especificaciones ambientales han sido alcanzadas utilizando catalizadores convencionales (Ni(Co)Mo-S/Al₂O₃) con ciertas modificaciones al proceso de hidrotratamiento^{7,8}, las cuales elevan los costos de operacionales que hasta cierto punto podrían ser compensadas con el uso de nuevos catalizadores capaces de eliminar azufre, nitrógeno, oxígeno y al mismo tiempo mejorar otras especificaciones como número octanos/cetano, las cuales son esenciales para obtener combustibles de alta calidad^{2,6,7}.

Desde la década pasada, se están haciendo grandes esfuerzos para desarrollar nuevos catalizadores de hidrotratamiento y aunado a eso el agotamiento progresivo de las reservas de crudo liviano, ha llevado a la necesidad de valorizar crudos de baja calidad (pesados y extrapesados), no obstante el proceso de hidrodeshulfuración sigue sin alcanzar los límites permisibles de azufre, al utilizar los catalizadores convencionales^{3,4,7}. En este sentido, se explica el interés científico por el proceso de hidrodeshulfuración (HDS), principalmente en el diseño de nuevos catalizadores que sirvan como alternativa para satisfacer tales normas ambientales, y dentro de ellas se encuentran los carburos de metales de transición por sus propiedades fisicoquímicas similares a los metales nobles y resistencia al envenenamiento por azufre⁹.

2. Sección experimental

2.1 Síntesis de carburos de molibdeno soportados sobre carbón activado (Mo-C/C.A): Se preparó un precursor de Co-Mo y de Fe-Mo co-impregnando una solución acuosa de heptamolibdato de amonio al 20% en molibdeno y sulfato de cobalto o sulfato de hierro al 12% sobre carbón activado

microporoso ($899 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.57 \text{ cm}^3/\text{g}$, 7.95 \AA y $\text{pH}_{\text{pZC}} = 6.8$). Se colocaron muestras del precursor en un reactor de cuarzo con lecho de fibra de cuarzo calentando a $5 \text{ K}/\text{min}$ hasta 973 K pasándole $100 \text{ mL}/\text{min}$ de H_2 . Una vez alcanzada la temperatura final, ésta se mantuvo por 1 h e inmediatamente se enfrió hasta temperatura ambiente y se pasivó con $50 \text{ mL}/\text{min}$ de $\text{O}_2(1\% \text{ vol})/\text{Ar}$.

2.2 Técnicas de caracterización de las fases carburadas: Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por área específica B.E.T (ASAP 2010 de Micromeritics), Difracción de rayos X (DRX, SIEMENS 5005 D) y Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, VG- ESCALAB modelo 220 i-XL).

2.3 Pretratamiento y ensayos de actividad catalítica: se utilizó un sistema de reacción de flujo continuo a 2.5 MPa y 673K , a $0.367 \text{ mL}/\text{min}$ de alimentación y 0.3 g de carburo. Antes de la reacción de HDS se presulfuraron los catalizadores con una mezcla de 2.0% dimetilsulfuro en heptano por 2h y una vez terminado el pretratamiento se llevó a cabo la HDS con una carga de 2.0% p/p de tiofeno en heptano. El monitoreo de la concentración de tiofeno durante la reacción se hizo por cromatografía de gases (VARIAN Star 3400cx con columna CP SIL 5CB (30 m) y detector FID), tomando muestras cada 60 min . Las actividades catalíticas de hidrodesulfuración de tiofeno después de 6h de reacción (estado estacionario) fueron expresadas como moles de tiofeno convertidos a productos por gramos de catalizador por minutos ($\text{mol Th}/\text{g Cat} \cdot \text{min}$).

3. Resultados y discusión

3.1 Área específica por B.E.T: las áreas específicas de las muestras de Fe-Mo y Co-Mo carburadas resultaron menor que el área específica del soporte ($881 \text{ m}^2/\text{g}$), siendo 548 y $246 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Este comportamiento pudo ser debido a la gasificación presentada durante el tratamiento reductivo para generar el carburo, con mayor efecto en el sólido de Co-Mo donde el Co presenta tiene mayor propiedad hidrogenante que el Fe.

3.2 Análisis de difracción de rayos X: las figuras 1 (a y b) muestran el análisis por difracción de rayos X en polvo de las fases carburadas de hierro-molibdeno y cobalto-molibdeno soportadas sobre carbón activado, observándose en ambos casos la presencia de una mezcla de fases constituidas para el sólido de Fe-Mo la presencia de $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ (JCPDS¹⁰ N° 47-1191) con $2\theta = 42.11, 39.60, 46.05, 71.85, 35.09, 73.58, 32.12, 64.24, 49.06, 54.60$ y Fe (JCPDS¹⁰ N° 06-0696) con $2\theta = 44.67, 65.02, 82.33$, mientras que para el sólido de Co-Mo en $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$ (JCPDS¹⁰ N° 80-0339) con $2\theta = 42.30, 39.89, 46.39, 72.44, 35.34, 32.35, 87.71, 64.67, 69.49, 59.64, 49.39, 74.11, 78.75$ y Co metálico (JCPDS¹⁰ N° 15-0806) con $2\theta = 44.22, 51.52, 75.85$. En las figuras puede verse que los picos

de difracción de las especies carburadas se hacen menos intensos y ligeramente anchos con respecto al fondo para las muestras carburadas de Co, este fenómeno puede estar relacionado con la cristalinidad del sólido en particular.

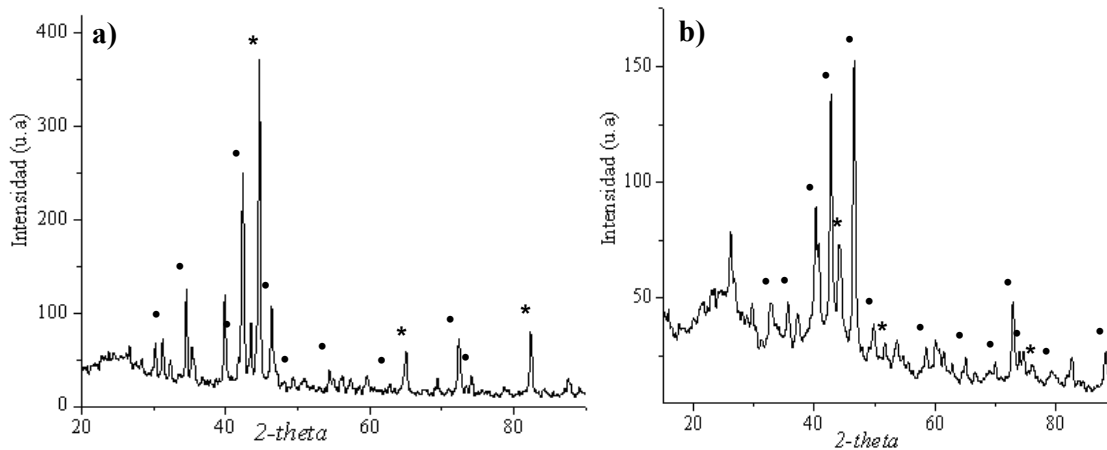


Figura 1. Fases carburadas sintetizadas por el método carbotérmico con hidrógeno a 973K y 5K/min. a) FeMo-C/C: $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ (●) y Fe(*); y b) CoMo-C/C: $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$ (●) y Co(*).

3.3 Análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X: la tabla 1 muestra el análisis por XPS^{11, 12} para molibdeno observándose tres tipos de señales y una de hierro para los carburados de Fe-Mo, y cobalto para el caso de los catalizadores de Co-Mo. Las señales XPS se asignaron a Mo^{6+} (228,2eV) atribuida a la fase de carburo ($0 \leq \delta \leq 2$), Mo^{4+} (229,3eV) a oxycarburo, Mo^{6+} (232,5eV) a MoO_3 , Fe^{3+} (713.1eV) a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y Co^{2+} (781.5eV) a CoMoO_4 . Las fases carburadas bimetalicas el promotor proviene de una sal de sulfato, lo que provocó en el sólido carburado final un pico correspondiente a S 2s (226.3eV) próximo a la región Mo 3d5/2 atribuible a especies S^{2-} que son corroboradas con la aparición de dos bandas en la región S 2p3/2 a 162 eV y 169 eV debidas a S^{2-} y SO_4^{2-} , respectivamente¹¹; es importante aclarar que la presencia de azufre en estas muestras no es debida a un tratamiento de activación/sulfuración cuya proporción en XPS varió según la secuencia Co-Mo > Fe-Mo

Tabla 1. Abundancia porcentual de las especies de molibdeno, promotor (Fe y Co) y azufre para las fases carburadas de Fe-Mo y Co-Mo.

Catalizador	Mo 3d5/2			M 2p3/2		S _{Total}
	Mo ^{δ+}	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺	M ^{δ+}	M ²⁺ y/o M ³⁺	
Carburo de FeMo/C.A	0,35	0,97	1,60	-	6,44	6,67
Carburo de CoMo/C.A	0,92	3,57	2,00	-	2,37	23,67

Siendo M= Fe y Co; $0 \leq \delta \leq 2$

3.4 Actividad catalítica de hidrodesulfuración de tiofeno: la tabla 2 muestra la comparación de las conversiones catalíticas de tiofeno de los carburos de Fe-Mo y Co-Mo con un catalizador comercial de CoMo utilizado en la empresa Argentina Yacimientos Petrolíferos Fiscales (YPF). Se observa poca diferencia entre los catalizadores preparados y el comercial alrededor de 99% de conversión, siendo mayor para el catalizador de Co-Mo en comparación con el Fe-Mo. La actividad catalítica no se correlacionó con el área específica, mientras que las especies superficiales obtenidas por XPS revelaron una mayor proporción de molibdeno y azufre para Co-Mo. El carburo de Fe-Mo presenta una mayor proporción de promotor (Fe³⁺) que posiblemente complique la actividad catalítica del centro activo (Mo) por la deficiencia en electrones, otro fenómeno encontrado es la alta cantidad de azufre superficial en el carburo de Co-Mo y al no encontrar diferencia apreciable entre las actividades de Co-Mo y Fe-Mo, se puede presumir que no todo el azufre es utilizado para hacer HDS y parte de este azufre estaría dentro del soporte por el “efecto sink” por el exceso de azufre con relación a la cantidad metálica¹³.

Tabla 2. Actividad catalítica de Fe-Mo y Co-Mo soportados sobre carbón activado en comparación con un catalizador comercial de Co-Mo YPF.

Catalizador	Mo total XPS	M ²⁺ y/o M ³⁺ XPS	S _{Total} XPS	%Conversión HDS tiofeno	Actividad catalítica (mol Th/g Cat•min)x10 ⁶
Carburo de FeMo/C.A	2,92	6,44	6,67	98,1	205,9
Carburo de CoMo/C.A	6,49	2,37	23,67	99,1	207,9
Catalizador comercial YPF	-	-	-	99,4	212,7

Siendo M= Fe y Co; $0 \leq \delta \leq 2$

4. Conclusiones

Después de realizado el trabajo se puede concluir que:

4.1 El análisis DRX reveló la presencia de carburos bimetálicos de Fe-Mo y Co-Mo soportados sobre carbón activado con áreas específicas de 548 y 246 m²/g.

4.2 El análisis XPS reveló la presencia de Mo⁶⁺ atribuida a la fase de carburo, Mo⁴⁺ a oxocarburo, Mo⁶⁺ a MoO₃, Fe³⁺ a Fe₂(SO₄)₃ y Co²⁺ a CoMoO₄.

4.3 Los catalizadores a base de carburos de molibdeno sintetizados presentan actividades catalíticas HDS comparables con el catalizador comercial en el orden: Co-Mo comercial (99.4%)> carburo CoMo/C.A(99.1%)> carburo FeMo/C.A (98.1%).

5. Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al apoyo técnico de: Se agradece a Fonacit, proyecto G-2000001537 por el financiamiento. Esneyder Puello Polo dedica este trabajo a mamá y MKAG.

6. Referencias

1. V. Babich, Fuel 82, 607 (2003).
2. J. R. Katzer, M. P. Ramage, and A. V. Sapre, Chemical engineering progress, 7 (2000).
3. Directive of the European Parliament and of the Council. Brussels COM (2001) 11.05.2001 241 final.
4. US EPA, Clean Air Act Tier 2, (1999).
5. R. T. Penning, Hydrocarb Process, 80 (2001).
6. C. Song, Catalysis Today, 86 (2003).
7. S. F. Venner, Hydrocarb Process, 79 (2000).
8. B. D. Alexander, G. A. Huff, V. R. Pradhan, W. J. Reagan, R. H. Cayton, US Patent 6,024,865.
9. E. Furimsky, Applied Catalysis A: General, 240 (2003).
10. Power Diffraction File. Ed. Newtown Square, Philadelphia, USA. 1995.
11. V. La Parola, G. Deganello, C. Tewell, A. Venezia, Applied Catalysis A: General, 235 (2002).
12. E. Puello, J. Brito. Catal. Today, 149 (2010).
13. J. Laine, F. Severino, M. Labady, J. Gallardo, Journal of Catalysis, 138 (1992).