

CARBÓN ACTIVADO MODIFICADO COMO SOPORTE PARA CATALIZADORES PROTOTIPO DE HDS

MODIFIED ACTIVATED CHARCOAL AS SUPPORT OF PROTOTYPE HDS CATALYSTS

S. Robles Andrade*, R. Silva Rodrigo, R. García Alamilla, C. E. Ramos Galván,
G. Carrizales Martínez, G. Sandoval Robles y A. Castillo Mares

*División de Estudios de Postgrado, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero J. Rosas esquina
con Jesús Urueta s/n, Colonia Los Mangos, 89440 Ciudad Madero, Tam., México.*

Recibido 10 de Febrero 2006; Aceptado 5 de Julio 2006

Resumen

Con el propósito de mejorar sus propiedades adsorbentes, ácidas y texturales, dos tipos de carbones activados (CA) comerciales (lignita y cascara de coco) fueron sometidos a un tratamiento térmico en aire, y luego químico con soluciones de HNO₃ 30 y 80 °C, para ser utilizados como soportes de catalizadores para hidrotreatar destilados ligeros y pesados del petróleo. Posteriormente, se les depositó Ni y Mo con una relación atómica Ni/(Ni+Mo) = 0.3. A dichos soportes se les determinó el área específica y volumen total de poros mediante adsorción física de nitrógeno, su acidez total por titulación con n-butil amina y por deshidratación de 2-propanol, y a los materiales NiMo/CA se les midió su actividad en la hidrodesulfurización (HDS) de tiofeno y en el hidrotreamiento (HT) de un gasóleo atmosférico. Ambos carbones presentaron buena estabilidad térmica. Se encontró una correlación lineal entre la acidez total medida por titulación con n-butil amina y por deshidratación de 2-propanol con la concentración de HNO₃. El tratamiento ácido a 80 °C resultó más efectivo sobre las propiedades texturales y catalíticas de los materiales NiMo/CA modificado. Se obtuvieron resultados alentadores en el HDT del gasóleo atmosférico.

Palabras clave: carbón activado, catalizadores, hidrodesulfuración.

Abstract

With the purpose of improving their adsorbent, acid and textural properties, two commercial activated carbons (CA), lignite and coconut shell, were submitted to a thermal treatment at 300-500°C, and then treated with HNO₃ solutions at 30 and 80°C in order to be used as supports of prototype catalysts to hydrotreat light and heavy petroleum distillates. Modified carbons were loaded with Ni and Mo to have an atomic ratio of Ni/(Ni+Mo) = 0.3 by means of the incipient wetness method. Specific surface area and total pore volume of the materials were determined using the low temperature N₂ adsorption technique, and their total acidity by n-butylamine potentiometric titration and the 2-propanol dehydration reaction test. Catalytic activity of the NiMo/CA materials was measured in the hydrodesulfurization (HDS) of thiophene and atmospheric gas oil. Both charcoals showed good thermal stability. A correlation between the total acidity measured by n-butylamine potentiometric titration and by 2-propanol dehydration, and the HNO₃ solution concentration was observed. NiMo/Modified charcoals at 80°C showed in the HDS of thiophene a more positive effect than those treated at 30°C. Promising results were obtained in the hydrotreatment (HT) of the atmospheric gas oil.

Keywords: activated charcoal, catalysts, hydrodesulfurization.

1. Introducción

Uno de los materiales alternativos que está siendo investigado como soporte de catalizadores para procesos de hidrotreamiento es el carbón activado,

modificado mediante tratamientos térmicos y químicos con el propósito de mejorar su estabilidad térmica, así como su porosidad y su naturaleza química superficial, para tener un mejor desempeño en la eliminación de heteroátomos, como el azufre y el

* Autor para la correspondencia: E-mail: seroan@hotmail.com
Tel/Fax: (833)215-8544

nitrógeno, presentes en los destilados ligeros y pesados del petróleo, y de este modo, satisfacer las normas ambientales para la calidad de los combustibles derivados del petróleo. Haghseresht (1999), Pradhan (1999) y Aksoylu y col. (2000), encontraron que de entre varios agentes oxidantes el ácido nítrico resultó ser el más apropiado para modificar las propiedades texturales y la química superficial de los carbones activados; también observaron que un incremento en la severidad de la pre-oxidación de dichos carbones (mayor concentración de HNO_3), mejoró significativamente su estructura de poro.

Los carbones activados son excelentes adsorbentes debido a su extensa área específica, amplia distribución de micro y mesoporos y su alto grado de reactividad superficial atribuido a la presencia de grupos funcionales oxigenados, que juegan un papel importante debido a que pueden actuar como sitios de anclaje del metal precursor durante su impregnación y como sitios activos debido a sus propiedades ácido-base o redox; también presentan resistencia a la formación de coque y a la desactivación por venenos catalíticos, así como una alta actividad hidrogenante. La modificación de la naturaleza química superficial de los carbones activados, por lo común se realiza a través de tratamientos térmicos y químicos con agentes oxidantes como HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 , etc. (Orellana, 1996; Picio, 1996). En este trabajo, se propone que el tratamiento térmico y oxidante con ácido nítrico de los carbones activados aumenta el desarrollo de mesoporos y mejora su estabilidad térmica, lo cual se traducirá en un más alto desempeño en el hidrotratamiento de los destilados ligeros y pesados del petróleo. Se presentan los resultados de caracterización textural, de acidez total y de actividad de dos catalizadores de níquel y molibdeno soportados en carbón activado modificado (NiMo/CA), en la HDS de tiofeno y en la HDS y HDN de un gasóleo atmosférico.

2. Parte experimental

En la preparación de los soportes catalíticos se utilizaron dos tipos de carbones activados granulares comerciales de diferente origen, uno de lignita (L) y el otro de cáscara de coco (C). Las muestras de carbón fueron sometidas a un tratamiento térmico a 300, 400, 450 y 500°C en una mufla por 3 horas, determinando la pérdida de peso a cada temperatura (Bendezu y col., 1998). Enseguida, las muestras seleccionadas se trataron con soluciones acuosas de HNO_3 1.5, 3.0 y 6.0 M por 3 horas a 30 y a 80°C, según el caso; luego fueron filtradas, lavadas 4 a 5 veces con agua destilada y secadas en estufa a 120°C. Posteriormente, se les depositó Ni y Mo (4% y 14%, respectivamente) con una relación atómica $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.3$, utilizando sales de nitrato de níquel y de heptamolibdato de amonio, respectivamente, y el método de humedad incipiente. Las propiedades texturales de los soportes se evaluaron en un equipo Quantachrome, modelo Autosorb-1. La acidez total de las muestras se midió por titulación potenciométrica con n-butyl amina (n-BTA) en un equipo Orion modelo 420-A y también se evaluó mediante la prueba de deshidratación de 2-propanol, en un sistema de reacción de flujo continuo a 200°C.

Se midió la actividad catalítica de los materiales NiMo/CA en la reacción de HDS de tiofeno a 350°C y presión atmosférica, siendo antes presulfurados con una corriente de mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 10% Vol., a 400 °C por 2 horas utilizando 0.15 g de muestra y un flujo de H_2 de 2.4 L/h. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases Varian 3300 FID. La reacción de hidrotratamiento del gasóleo atmosférico (Refinería Francisco I. Madero) se llevó a cabo en una autoclave Nitto Koatsu con reactor de 0.4 L, durante 2 horas a 350 °C y 80 kg/cm², empleando 1 g de catalizador y 130 g del gasóleo. La cantidad de S y N en el gasóleo hidrotratado, se determinó en un Analizador Elemental Perkin Elmer CHNS/O modelo 2400.

3. Resultados y discusión

En el tratamiento térmico de los carbones activados, el de cáscara de coco mostró una relativamente mayor estabilidad térmica que el de lignita. En ambos materiales, no se observó pérdida de peso significativa después de un segundo tratamiento a 400 °C (Robles y col., 2003). La Tabla 1, presenta los resultados de análisis textural de las muestras de carbón activado originales de lignita y de coco (MOL, MOC, respectivamente) y de carbón con tratamiento térmico (LT400, CT400) y térmico-químico con ácido nítrico 6.0 M (LT6.0, CT6.0). En ambos materiales tratados a 400°C, se observó una disminución del 12% en el área específica y en el volumen total de poros con respecto a las muestras originales, parámetros que casi recuperan su valor luego de ser también tratados con ácido nítrico dichos materiales. Asimismo, se observó un aumento del 5% en tales parámetros en ambos sólidos al incrementar la concentración de la solución de ácido nítrico de 3.0 a 6.0 M. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Strelko & Malik (2002), quienes oxidaron un carbón activado comercial con ácido nítrico con el fin de introducir varios grupos funcionales superficiales, encontrando que el tratamiento con el ácido redujo el área específica y el volumen de poro; sin embargo, la superficie del carbón adquiere un carácter ácido que le proporcionan los

grupos carboxílicos los cuales resultaron en una mayor proporción.

La Fig. 1, muestra las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno para las muestras de carbón de lignita antes (MOL) y después del tratamiento térmico (LT400) y químico con ácido nítrico 6.0 M (L6MTQ). Se encontró que los soportes de carbón activado de lignita y de cáscara de coco (no mostrado aquí), presentan isothermas de adsorción de N₂ tipo II con histéresis tipo IV, que indica la presencia de mesoporos en forma de ranura formados por aglomerados de partículas (Leofanti y col., 1998); siendo mayor el desarrollo de mesoporos en el carbón de lignita que en el de coco, por efecto del tratamiento con el agente oxidante HNO₃

La Fig. 2 presenta la distribución del diámetro de poros de las muestras de carbón de lignita antes y después del tratamiento térmico y químico, bajo las mismas condiciones mencionadas para la figura anterior. Igualmente se encontró que este material muestra una más amplia distribución de tamaño de poros que el de cáscara de coco (no mostrado aquí), inherente a la muestra original del primero y también por efecto del tratamiento oxidante. Se espera que esta mayor distribución del diámetro de poros se vea reflejada en una mayor capacidad para hidrotratar destilados del petróleo.

Tabla 1. Propiedades texturales de carbones de lignita y de coco antes y después de los tratamientos térmico y químico.

Muestra	Area específica, m ² /g	Volumen total de poros, cc/g	Diámetro promedio de poros, Å
MOL	1152.88	7.816E-01	2.712E+01
MOC	1028.37	5.652E-01	2.199E+01
LT400	1014.79	6.383E-01	2.516E+01
CT400	914.27	4.995E-01	2.185E+01
LT6.0	1072.48	7.081E-01	2.641E+01
CT6.0	954.18	5.269E-01	2.209E+01

MOL = Muestra original de lignita;

MOC = Muestra original de coco

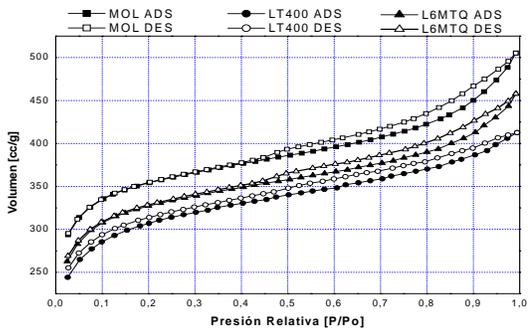


Fig. 1. Isothermas de adsorción de N₂ del carbón de lignita.

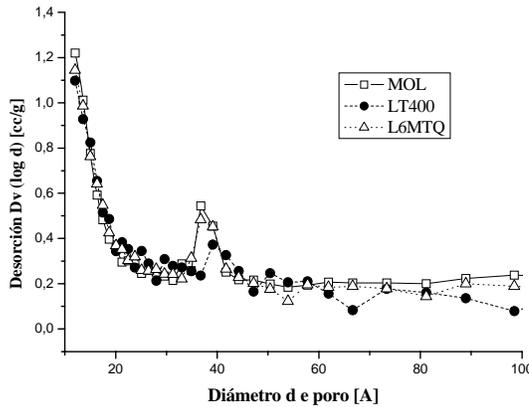


Fig. 2. Distribución del diámetro de poros del carbón de lignita.

La Tabla 2, muestra los resultados de acidez total determinada por titulación con n-butyl amina y por deshidratación de 2-propanol de los carbones tratados a 400 °C y con ácido nítrico a 30 y a 80°C, respectivamente. En las muestras tratadas con el ácido a 30 °C, el carbón de lignita presentó incrementos más altos en la acidez total, al aumentar la concentración del ácido nítrico; además, en ambos carbones tratados con el HNO₃ a 80 °C, se observó una ligera disminución de la acidez determinada por titulación con n-butyl amina al aumentar la

concentración del ácido. La acidez de ambos tipos de carbones tratados a 80 °C resultó un 50% más baja que la de los tratados a 30 °C, lo cual indica que sólo el tratamiento más severo es capaz de descomponer una mayor cantidad de grupos oxigenados ácidos superficiales. En la deshidratación de 2-propanol sobre el carbón de lignita tratado con el ácido a 30 °C, la conversión total varió desde 0.92 hasta 2.42 en el intervalo de las soluciones ácidas. Sin embargo, los carbones de cáscara de coco presentaron una diferencia más alta en los valores de conversión, desde 0.83 hasta 5.39, este último para la muestra tratada con la solución 6.0 M del ácido nítrico. En los carbones de lignita y de cáscara de coco modificados a 30°C, se presentó una correlación lineal (incremento) entre la acidez total determinada por titulación con n-butyl amina y por deshidratación de 2-propanol, con la concentración de las soluciones de HNO₃.

La Fig. 3, presenta las curvas de titulación de acidez con n-butyl amina de los soportes de carbón activado de lignita con tratamiento químico con soluciones de HNO₃ 3.0 y 6.0 M a 80 °C (L3T80 y L6T80), respectivamente. Se observa que estas muestras de carbón son las que presentan una máxima fuerza ácida (MFA) más alta (200 y 225 mV, respectivamente) que las de carbón de coco. El perfil de las curvas de titulación de las primeras también indica una mayor distribución de sitios ácidos, correspondiendo en su mayor parte a sitios ácidos moderados y débiles (Cid y Pecchi, 1985).

Tabla 2. Acidez total y conversión de 2-propanol sobre los carbones activados de lignita y de cáscara de coco.

Material	Acidez total meq/g	Conversión %	Material	Acidez total meq/g	Conversión %
LT400	1.0	0.21	CT400	1.26	1.56
L3T30	1.5	0.92	C3T30	1.36	0.83
L6T30	1.93	2.40	C6T30	1.46	5.39
L3T80	0.83	---	C3T80	1.0	---
L6T80	0.80	---	C6T80	0.7	---

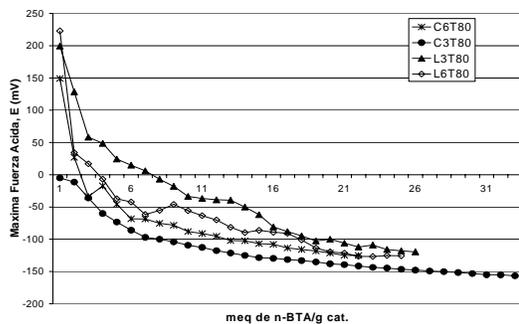


Fig. 3. Curvas de titulación potenciométrica de acidez de carbones de lignita y de cáscara de coco.

La Tabla 3, muestra los resultados de conversión total obtenida en la reacción de hidrodesulfurización de tiofeno y en el hidrotratamiento de un gasóleo atmosférico sobre los catalizadores NiMo/CA modificado. Con respecto a la primera reacción, se obtuvo una conversión mas alta de tiofeno cuando el catalizador de carbón de lignita se trató con el ácido nítrico 3.0 M a 80 °C (L3T80), en comparación con el sólido tratado a 30°C (L3T30); esto puede ser atribuido a que se desarrolló una mayor distribución de mesoporos a costa de la destrucción de una mayor cantidad de microporos por el ataque oxidante más energético del ácido a 80 °C. Se observó el mismo comportamiento con el de carbón de cáscara de coco, pero se registró un cambio más significativo con este último, lo cual indica un efecto más positivo de la temperatura de tratamiento sobre el CA de cáscara coco. Los dos materiales NiMo/CA modificados a 80°C, resultaron ser relativamente más activos que el catalizador industrial NiMo/Alúmina, lo cual puede tener relación con una mejor dispersión de los metales activos Ni y Mo sobre la superficie del carbón modificado que es 2-3 veces mayor que la de la alúmina.

En el hidrotratamiento del gasóleo atmosférico (Tabla 3), se observó casi el mismo comportamiento de la actividad (HDS) de los catalizadores NiMo/CA que en la hidrodesulfurización de tiofeno, aunque solamente con el material de carbón de lignita se registró una mayor actividad

catalítica que con el prototipo industrial; esto puede ser debido a que el primero tiene una mayor distribución de tamaño de poros que el de coco, y que su acidez superficial es la adecuada para que la interacción entre los metales y el carbón no sea demasiado fuerte, fenómeno también reportado por Orellana y col. (1996). Asimismo, en el caso de la HDN del gasóleo se observó un incremento de la actividad de los catalizadores preparados con los carbones activados tratados a 80°C, con respecto a los tratados a 30°C; siendo más notable el aumento con el material de cáscara de coco.

Tabla 3. Conversión total en la HDS de tiofeno a 350°C y en el HT de un gasóleo atmosférico sobre NiMo/CA a 350°C y 80 atm.

Material	Tiofeno	Gasóleo atmosférico	
	HDS, %/g	HDS, %/g	HDN, %/g
L3T30	37	45	19
L3T80	41	48	22
C3T30	21	18	16
C3T80	39	33	28
Cat. Ind.	35	39	17

Conclusiones

Con los dos tipos de carbones tratados a 30°C, se obtuvo una concordancia entre los resultados de acidez evaluados mediante los dos métodos mencionados, con respecto a la concentración del ácido nítrico. Los materiales con base en carbón activado modificados con el ácido a 80°C, mostraron un efecto más positivo en la actividad catalítica en la hidrodesulfurización de tiofeno, en relación a los tratados a 30°C. En el hidrotratamiento del gasóleo atmosférico, se encontró que el mejor catalizador en la HDS del mismo es el preparado con carbón activado de lignita, mientras que para la HDN es el carbón de cáscara de coco.

Referencias

- Aksoylu, A. E., Freitas, M. M. A., Pereira, M. F. R. y Figueiredo, J. L. (2000). Preparacao e caracterizacao de catalisadores de Pt e Pt-Sn suportados em carvao activado. *Actas XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 181-182.
- Cid, R. y Pecchi, A. (1985). Potentiometer method for determining the number and relative strenght of acid sites in colored catalysts. *Applied Catalysis A: 14*, 15-21
- Haghseresht, F. y Lu, G. A. (1999). Effects of acidic oxidation on the porosity of coal waste-derived chars. *Carbon 37*, 639-646
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. y Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today 41*, 207-219
- Orellana, F., Urizar, S. y Plaza de los Reyes, J. (1996). Hidrotratamiento sobre catalizadores CoMo-Carbón activado. *Actas XV Simposio Iberoamericano de Catálisis 2*, 1317-1320.
- Picio, L. (1996). *Actas XV Simposio Iberoamericano de Catálisis 2*, 733
- Pradhan, B. K. y Sandle, N. K. (1999). Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon 37*, 1323-1332
- Robles, S., Carrizales, G., García, R., Muñoz, J. J., Silva, R. y Castillo, A. (2003). Estudio de la influencia de un tratamiento fisicoquímico en carbones activados sobre su acidez total y propiedades texturales. *Memorias del XXIV Encuentro Nacional AMIDIQ*, 752-755.
- Strelko, V. y Malik, D. J. (2002). Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. *J. Colloid and Interface Science*, 250(1) 213-220.