

HIDRODESULFURACIÓN DE UNA CARGA REAL (GPV) CON FOSFUROS BIMETÁLICOS SOPORTADOS EN SÍLICA**VACUUM GAS OIL HYDRODESULFURATION BY BIMETALLIC PHOSPHIDES SUPPORTED ON SILICA**

L. R. Elliard Pérez^{1*}, J. G. Sandoval-Robles¹, J. M. Domínguez-Esquivel²,
R. García-Alamilla¹, J. A. Melo-Banda¹ y J. Ancheyta²

¹*Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Juventino Rosas esq.
Jesús Urueta. Cd. Madero, Tamaulipas.*

²*Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central L. Cardenas 152 Mexico D.F. 07730*

Recibido 9 de Febrero 2006; Aceptado 30 de Mayo 2006

Resumen

Se sintetizaron fosfuros bimetálicos de Co-Mo y Co-W soportados en SiO₂ con 6 y 20% peso de metales, mediante impregnaciones sucesivas, y posteriormente reducidos a temperatura programada. Se obtuvieron las fases deseadas de CoMoP/SiO₂ y CoWP/SiO₂ de acuerdo a los patrones de difracción de rayos X reportados en la literatura. Se prepararon materiales mesoporosos con área específica alta, teniendo mayor diámetro de poro los materiales de cobalto-molibdeno, promoviendo así una mayor actividad de hidrosulfuración de moléculas de mayor tamaño. Un incremento en la cantidad de metales origina una disminución en el área específica debido al depósito de los compuestos metálicos sobre las paredes del catalizador. Todos los catalizadores presentaron acidez, hacia sitios ácidos débiles, incrementándose el número total de sitios ácidos al aumentar la concentración de fósforo en los catalizadores. Los materiales de cobalto-molibdeno fueron los más activos en la hidrosulfuración de un gasóleo pesado de vacío, obteniendo una remoción de azufre ligeramente menor a la de un catalizador comercial. Se comprobó que la relación Co/(Co+Mo)=0.3 es la más adecuada.

Palabras clave: hidrosulfuración, fosfuros bimetálicos, gasóleo pesado de vacío.

Abstract

Bimetallic Co-Mo and Co-W phosphides supported on silica, with 6 and 20 wt% metals were synthesized, by means of successive impregnations, and later reduced at programmed temperature. The phases of CoMoP/SiO₂ and CoWP/SiO₂ were obtained according to X-ray diffraction patterns reported in the literature. Mesoporous materials with high specific area were obtained. Cobalt-molybdenum materials exhibited greater pore diameter, which promotes higher hydrodesulfurization activity of bigger molecules. All the catalysts showed acidity, with weak acid sites distribution, with an increase of total number of acid sites due to the increasing phosphorus concentration of catalysts. The cobalt-molybdenum materials were the most active in heavy vacuum gas oil hydrodesulfurization, with sulfur removal slightly lower than that of a commercial catalyst. The optimal Co/(Co+Mo) ratio of 0.3 was also corroborated.

Keywords: hydrodesulfurization, vacuum gas oil, bimetallic phosphides.

1. Introducción

La contaminación del aire es causada en gran medida por procesos de combustión de fracciones de petróleo, además de procesos industriales, siendo los primeros los que más daño provocan, ya que cada día es mayor la cantidad de vehículos automotores que circulan en todo el mundo.

Este problema se ha incrementado con el aumento en el procesamiento en las refineras de crudos pesados con mayor cantidad de heteroátomos y fracciones pesadas, con los que se producen combustibles. La hidrosulfuración (HDS) se usa para reducir el contenido de azufre de las corrientes del petróleo, y es uno de los procesos más importantes dentro de la

* Autor para la correspondencia: E-mail: jgsandor@yahoo.com.mx
Tel 833 2158544

refinación (Prins y col., 1989; Topsøe y Clausen, 1986; Vrinat y col., 1994; Leerenay y col., 1998; Rodríguez y col., 1999). Las restricciones medioambientales han ocasionado una mayor atención en los procesos como la HDS. La obtención de nuevos materiales catalíticos es benéfica a los procesos existentes de hidrotratamiento en la refinación, permitiendo la obtención de combustibles más limpios y de mayor calidad.

Tradicionalmente los catalizadores empleados en hidrotratamiento son sulfuros bimetálicos soportados en alúmina de molibdeno y tungsteno, con níquel y cobalto como promotores y a menudo contienen fósforo como un promotor secundario. Algunos desarrollos recientes en catalizadores de hidrotratamiento incluyen la introducción de novedosas composiciones de carburos y nitruros de metales de transición, el uso de metales nobles y el uso de zeolitas.

Últimamente se empezaron a utilizar los fosfuros monometálicos de metales de transición como nuevos catalizadores para hidrotratamiento, principalmente los fosfuros de níquel, molibdeno y tungsteno, los cuales mostraron gran actividad. Estos catalizadores son miembros de una clase de compuestos conocidos como fosfuros de metales de transición con propiedades metálicas o de semiconductores y con características físicas típicas de compuestos intermetálicos. Existen pocos reportes del uso de estos compuestos como catalizadores heterogéneos.

El presente trabajo es un estudio de la preparación de fosfuros bimetálicos de cobalto-molibdeno y cobalto-tungsteno y su caracterización física, así como su evaluación en el hidrotratamiento de un gasóleo pesado de vacío. Estos catalizadores fueron soportados en sílica, ya que la utilización de alúmina podría ocasionar la formación de fosfatos de aluminio, que afectarían la evaluación de la actividad de los fosfuros.

2. Desarrollo experimental

Se sintetizaron fosfuros bimetálicos de cobalto-molibdeno y cobalto-tungsteno soportados en SiO_2 , con diferente relación atómica metal/fósforo mediante Reducción a Temperatura Programada (RTP), con un contenido metálico de 6% y 20% en aquellos donde la relación atómica de fósforo es 1.0 (ver Tabla 1). Los óxidos precursores se obtuvieron mediante impregnaciones sucesivas de soluciones de las sales precursoras al soporte, seguido de un secado a 110°C por 3 h, después de cada impregnación. Las sales precursoras usadas para la síntesis de los catalizadores fueron heptamolibdato de amonio (Aldrich, 99.98%), nitrato de cobalto (Aldrich, 98%), metatungstato de amonio e hidrogenfosfato de amonio (Aldrich, 99%) y como soporte SiO_2 (Aldrich, $300 \text{ m}^2/\text{g}$). Cada material se llevó de temperatura ambiente a 500°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) y se calcinó a esta temperatura por 5 h en aire. El sistema se enfrió y se purgó con N_2 , se calentó de temperatura ambiente a 250°C ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) en flujo de N_2 ($30 \text{ ml}/\text{min}$), después de 250°C a 500°C ($2^\circ\text{C}/\text{min}$), donde se cambió el flujo de N_2 por H_2 ($300 \text{ ml}/\text{min}$) para llevar el material a la temperatura de reducción 750°C con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Los materiales se redujeron 2 h, para posteriormente enfriarse hasta temperatura ambiente en flujo de N_2 ($30 \text{ ml}/\text{min}$) para su posterior pasivación con un flujo de O_2/N_2 al 1% por 2 horas.

2.1 Caracterización

Las mediciones de difracción de rayos X fueron realizadas en un difractómetro Bruker Analytical modelo D8 Advance, fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha_1$ (1.5406\AA), con contador de centelleo y un monocromatizador de haz incidente. La muestra fue comprimida en un portamuestra plano, el cual giraba durante las mediciones. Los difractogramas se compararon con el banco de datos de las fichas de la Joint Committee of Powder Diffraction Standards.

Las mediciones de áreas específicas y distribución de tamaño de poro se determinaron mediante los métodos BET y BJH respectivamente en un equipo Autosorb 1 Quantachrome, mediante la fisisorción de nitrógeno a 77 °K. Los sitios ácidos se determinaron por termodesorción programada de amoníaco en un equipo In Situ Research Instruments RIG-100-19, calentando la muestra hasta 500°C en flujo de helio, para posteriormente adsorber el amoníaco a temperatura ambiente y proceder a la termodesorción programada hasta 700°C. Para las titulaciones potenciométricas con butilamina, se utilizó como solvente acetonitrilo y un potenciómetro digital Corning 320 y un electrodo Ag/AgCl.

2.2 Actividad catalítica

El comportamiento de los catalizadores sintetizados se evaluó con la HDS de gasóleo pesado de vacío (GPV), proporcionado por la Refinería Francisco I. Madero, el cual contiene 1.85 % peso de azufre. La reacción de HDS se llevó a cabo en un reactor intermitente de acero inoxidable de 400 ml, a una presión de 80 kgf/cm² con H₂ y temperatura de 350°C

durante 3 h. El contenido de azufre en los productos de reacción se determinó en un equipo analizador de fluorescencia de dispersión de rayos X.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

3.1.1 Difracción de rayos X

Los resultados de difracción de rayos X mostraron que se obtuvieron las fases de NiMoP y CoWP de acuerdo a los patrones de difracción reportados en la literatura (Stinner y col., 2002). Se observó que el incremento en la cantidad de metales no afecta la obtención de la fase característica en cada material, aunque a contenidos bajos de metales, el análisis es más complejo. Se pudo apreciar también la presencia de fases de los fosfuros monometálicos en los catalizadores.

En la Fig. 1, se muestra el difractograma para los catalizadores de CoMoP/SiO₂ muestran los picos característicos de las fases CoMoP, CoP y MoP en la escala de 2 theta.

Tabla 1. Catalizadores sintetizados

Catalizador	Clave	Rel. Molar Co:Mo(W):P	Contenido metálico (% peso)	
CoMoP/SiO ₂	CMP-A1	0.6:1.4:0.5	6	
	CMP-A2	0.6:1.4:1.0	6	
	CMP-A3	0.6:1.4:2.0	6	
	CMP-A20	0.6:1.4:1.0	20	
	CMP-B1	1.0:1.0:0.5	6	
	CMP-B2	1.0:1.0:1.0	6	
	CMP-B3	1.0:1.0:2.0	6	
	CMP-B20	1.0:1.0:1.0	20	
	CoWP/SiO ₂	CWP-A1	0.6:1.4:0.5	6
		CWP-A2	0.6:1.4:1.0	6
		CWP-A3	0.6:1.4:2.0	6
		CWP-A20	0.6:1.4:1.0	20
CWP-B1		1.0:1.0:0.5	6	
CWP-B2		1.0:1.0:1.0	6	
CWP-B3		1.0:1.0:2.0	6	
CWP-B20		1.0:1.0:1.0	20	

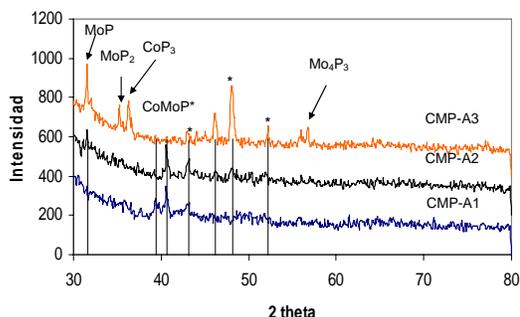


Fig. 1. Diffractograma de catalizadores de la serie A.

3.1.2 Fisisorción de nitrógeno

En la Tabla 2 se muestran los resultados de las propiedades texturales de los fosfuros de Co-Mo soportados en sílica, series A y B, en donde se observa que el material CMP-A2 presentó un área específica de 478.8 m²/g, y diámetro promedio de poro y volumen de poro más grandes que los obtenidos con los catalizadores con la serie B.

Se puede observar que un incremento en el contenido de fósforo provoca un aumento considerable en el área específica en ambas series, sin embargo, para los contenidos de fósforo más altos, el valor del área tiende a disminuir. Los materiales con 20% peso de metales (CMP-A20 y CMP-B20) presentaron una disminución drástica en el área específica, lo cual puede atribuirse a un depósito excesivo de los mismos en las paredes de los poros del soporte.

Tabla 2. Propiedades texturales de fosfuros de cobalto-molibdeno

Catalizador	Área Específica (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (Å)	Volumen total de poros (cc/g)
CMP-A1	404.6	-	-
CMP-A2	478.8	72	0.861
CMP-A3	363.7	-	-
CMP-A20	131.9	-	-
CMP-B1	202.0	-	-
CMP-B2	359.8	51	0.461
CMP-B3	164.8	-	-
CMP-B20	191.2	-	-

3.1.3 Titulación Potenciométrica con n-butilamina

Por medio de la titulación potenciométrica con n-butilamina se obtuvo el número total de sitios ácidos (NTSA), así como la máxima fuerza (MFA) ácida de algunos de los catalizadores. En la Tabla 3 se puede observar que se presenta un incremento tanto en la MFA como en el NTSA conforme el contenido de fósforo en los catalizadores es mayor.

Tabla 3. Valores de MFA y NTSA de los catalizadores CoMoP

Catalizador	MFA (mV)	NTSA (meq NBTA/g cat)
CMP-A1	165	1.88
CMP-A2	325	2.85
CMP-A3	365	4.03
CMP-A20	353	3.44
CMP-B1	127	1.71
CMP-B2	284	2.26
CMP-B3	296	2.44
CMP-B20	245	2.10

3.1.4 Deshidratación de 2-propanol.

Las reacciones de deshidratación de 2-propanol, fueron realizadas con algunos de los materiales sintetizados. Las reacciones se realizaron a 100 °C, a presión atmosférica, usando 100 mg de catalizador y un tiempo de reacción de 60 min.

En la Tabla 4 se muestran los resultados para la deshidratación de 2-propanol, donde se puede apreciar la presencia de sitios ácidos fuertes y medios, y donde la distribución de la acidez media se incrementa con un mayor contenido de fósforo, lo cual se ve reflejado en la mayor selectividad hacia EDIP, así como una disminución en la selectividad hacia propileno en ambas series.

3.1.5 TPD de NH₃

Para el análisis se utilizaron un promedio de 100 mg de catalizador y se llevo a cabo hasta 600 °C. A continuación se

Tabla 4. Deshidratación de 2-propanol

Catalizador	Conversión Total	Selectividad		
		Propileno	Eter diisopropílico	Acetona
CMP-A1	3.887	93.954	6.046	0
CMP-A2	11.557	87.263	12.737	0
CMP-A3	12.982	84.602	15.398	0
CMP-B1	1.491	100	0.00	0
CMP-B2	13.872	90.816	9.184	0

muestra la distribución de sitios ácidos para los materiales de Co-Mo y Co-W

Para determinar la distribución del tipo de sitios ácidos, se usaron los rangos de temperatura de desorción propuestos por Yadav y col. (1999)

En ambas tablas se puede observar que existe una tendencia de distribución de sitios ácidos fuertes, incrementándose con un mayor contenido de fósforo. Estos resultados están de acuerdo con las titulaciones potenciométricas con butilamina.

3.1.6 Actividad Catalítica

Antes de efectuar las pruebas de actividad catalítica, se realizó un estudio del efecto de la velocidad de agitación en la remoción de azufre, con el fin de operar el reactor bajo régimen cinético, libre de limitaciones por difusión externa. Se encontró que la velocidad agitación óptima para el sistema de reacción usado es de 700 rpm, ya que a velocidades de agitación mayores, las mediciones del porcentaje de remoción de azufre permanecen constantes. Una vez definida la velocidad de agitación, se procedió a efectuar las pruebas de actividad a las condiciones de reacción ya mencionadas. Los resultados de remoción de azufre se detallan en la Tabla 3. Se puede apreciar claramente que para ambas series, un incremento en el contenido de fósforo provoca una reducción en el nivel de HDS. Las muestras con mayor contenido metálico (CMP-A20 y CMP-B20) tuvieron un comportamiento similar a las de menor contenido de metales (CMP-A2 y CMP-B2), ambas series con la misma proporción

de Co, Mo y P. Los catalizadores a base de W mostraron la misma tendencia en cuanto al incremento en el contenido de fósforo, aunque las remociones de azufre son bastante más bajas comparadas con los catalizadores a base de Mo.

El catalizador con mejor desempeño fue el CMP-A1 (13.8 % de HDS), que es el que contiene menor cantidad de fósforo. Este catalizador posee menor acidez comparado con los demás materiales, excepto el CMP-B1, sin embargo su área específica es del doble (404.6 vs 202.0 m²/g).

El catalizador CMP-A1 presentó una remoción de azufre menor que la del catalizador industrial (13.8 vs 18.0 %). Cabe mencionar que esto puede deberse al efecto del tipo de soporte de la muestra comercial (γ -Al₂O₃) así como a su mayor contenido de metálico (14.1 % peso).

Wang y col. (2002) sintetizaron fosfuros monometálicos de cobalto soportados en silica, y los probaron en una reacción de hidrodesulfuración con una mezcla simulada, donde obtuvieron una actividad en HDS de un 32%. Este valor es mayor que el de los fosfuros aquí sintetizados, sin embargo, esto puede ser debido, al tipo de carga utilizada en ese trabajo, la cual es una carga menos compleja que una carga real. Ordaz (2005) sintetizó fosfuros de cobalto máxicos y los probó en reacción de hidrotratamiento de GPV, obteniendo resultados de HDS de hasta un 31.66%, sin embargo, la condiciones de los materiales catalíticos en ese trabajo fueron distintas a las aquí empleadas. Los materiales CMP-A20 y CMP-B20 con mayor carga metálica que los

sintetizados con las mismas proporciones de metales-fósforo, tuvieron una remoción de azufre menor, lo que podría indicar que la disminución del área específica de los catalizadores mostrada en la Tabla 2, ocasionada por la formación de fosfatos y otros compuestos bloquea la superficie activa del catalizador.

En la Fig. 2 se muestra la relación que existe entre la remoción de azufre y los °API de las muestras tratadas con los catalizadores CoMoP/SiO₂ de la serie A, donde se aprecia una caída en remoción de azufre y °API de las muestras al incrementarse el contenido de fósforo, lo que puede ser causa del depósito metálico o fosfatos sobre la superficie activa del catalizador, originando una menor actividad. Santillan y col. (2005), estudiaron el efecto del contenido de fósforo en carburos y nitruros en HDS de DBT y encontraron que para ambos materiales, un menor contenido de fósforo trae consigo una mayor conversión, siendo esto más significativo para los nitruros. Sun y col. (2004) sugiere que la actividad de estos catalizadores se debe a la formación de fosfosulfuros de los metales de transición.

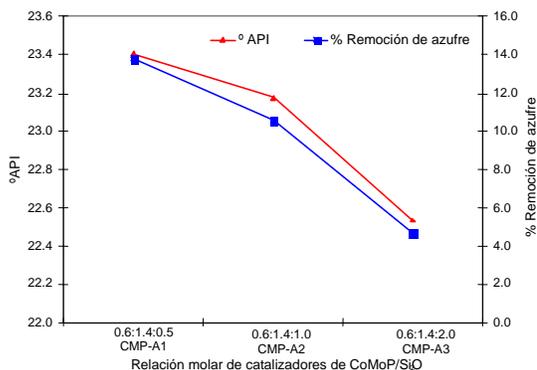


Fig. 2. %Remoción de S vs. ° API en GPV tratado CoMoP/SiO₂ (serie A).

En la Fig. 3 se muestra la misma relación, pero ahora con los materiales de la serie B, puede notarse, al igual que en la serie A, que se presenta una caída en remoción de azufre y grados API de las

muestras al incrementarse el contenido de fósforo en los catalizadores.

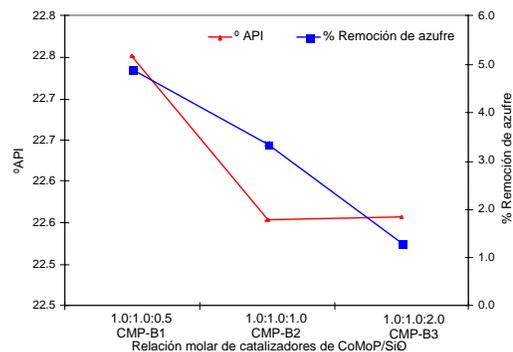


Fig. 3. %Remoción de S vs. ° API en GPV tratado CoMoP/SiO₂ (serie B).

En las Figs. 4 y 5 se observa un comportamiento similar entre los catalizadores de CoMo y CoW en relación a la disminución de la remoción de azufre con respecto a un mayor contenido de fósforo, pero también se observa un efecto inverso entre la remoción de azufre y °API en el gasóleo. El incremento en el contenido de fósforo genera un gasóleo más ligero, pero no beneficia a la remoción de azufre. Esto puede deberse al incremento de la acidez de los catalizadores que puedan ocasionar reacciones de desintegración, ya que de acuerdo a Ferdous y col. (2004) la acidez de los catalizadores no causa un gran efecto en la actividad en las reacciones de hidrodesulfuración, únicamente en las de hidrodesnitrificación.

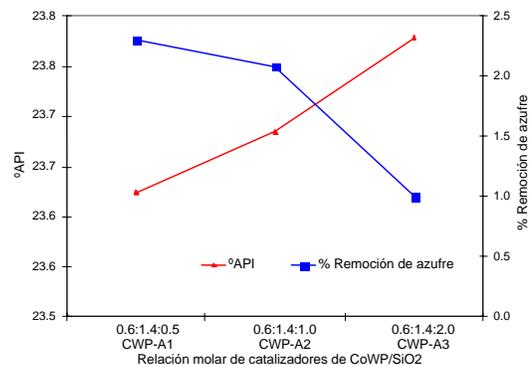


Fig. 4. %Remoción de S vs. ° API en GPV tratado CoWP/SiO₂ (serie A).

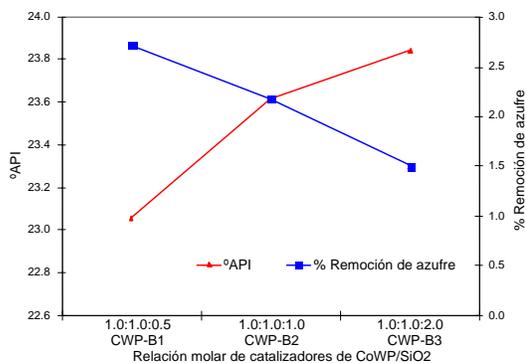


Fig. 5. %Remoción de S vs. ° API en GPV tratado CoWP/SiO₂ (serie B).

Conclusiones

En la síntesis se obtuvieron materiales mesoporosos, donde la acidez de los mismos se ve relacionada directamente con el incremento en la cantidad de fósforo presente en la muestra. Los catalizadores a base de CoMoP/SiO₂ presentaron el mejor comportamiento en la HDS de GVP, en particular para una relación $Co/(Co+Mo)=0.3$, lo cual concuerda con reportes de la literatura (Prins y col., 1989). La mejor HDS se obtuvo con concentraciones de fósforo bajas y se piensa que esto se debe a que un mayor contenido de fósforo, causa una disminución de actividad por el depósito del mismo, probablemente en forma de fosfato sobre los poros y superficie activa del catalizador, caso similar a lo que ocurre con los carburos y nitruros de CoMo reportado (Santillan y col., 2005). Los materiales de Co-W tuvieron remociones de azufre muy bajas.

Referencias

- Prins, R., De Beer, H.J. y Somorjai, G.A. (1989). Structure and function of the catalyst and the promoter in Co-Mo hydrodesulfuration catalysts. *Catalysis Review Science and Engineering* 31, 1-41.
- Topsøe, H. y Clausen, B.S. (1986). Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis* 25, 273-293
- Vrinat, M., Breyse, M., Geantet, C., Ramirez, J. y Massoth, F. (1994). Effect of MoS_s morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts. *Catalysis Letters* 26, 25-35.
- Leerenay, E., Sakanishi, K., Mochida, I. y Suzuka, T. (1998). Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on some acidic binary oxides. *Applied Catalysis A. General* 175, 237-243.
- Rodriguez, J.A., Dvorak, J., Jirsak, T., Li S. Y. y Hrbek J. (1999). Chemistry of thiophene, pyridine, and cyclohexylamine on Ni/MoS_s and Ni/S/Mo(110) surfaces: role of nickel in hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation processes. *Journal of Physical Chemistry* 103, 8310-8318.
- Stinner, C., Tang, Z., Haouas, M, Weber, Th. y Prins, R. (2002). Preparation and ³¹P NMR Characterization of nickel phosphides on silica. *Journal of Catalysis* 208, 456-466.
- Yadav, G. D. y Fair, J. J. (1999). Sulfated Zirconia and its modified versions of promising catalysts for industrial processes. *Microporous and mesoporous materials* 33, 1-48.
- Wang, X., Clark, P. y Oyama, S.T. (2002). Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of Several Iron Group Transition Metal Phosphides. *Journal of Catalysis* 208, 321-331,
- Ordaz, K. B. (2005). Tesis de maestría, División de Estudios de Posgrado e Investigación/ITCM,
- Santillan, V. L., Melo, B. A., Reyes, A. I., Sandoval, R. G., Domínguez, J. M., Montesinos, C. A. y Reyes, H. J.A. (2005). Supported (NiMo,CoMo)-carbide, -nitride phases: Effect of atomic ratios and phosphorus concentration on the HDS of thiophene and dibenzothiophene. *Catalysis Today* 109, 33-41.
- Sun, F., Wu, W., Wu, Z., Guo, J. Wei, Z., Yang, Y., Jiang, Z., Tian, F. y Li, C. (2004). Dibenzothiophene

- hydrodesulfurization activity and surface sites of silica-supported MoP, Ni₂P, and Ni-Mo-P catalysts. *Journal of Catalysis* 228, 298-310.
- Ferdous, D., Dalai, A.K. y Adjaye, J. (2004). A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorous. Part II. Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from Atabasca bitumen. *Applied Catalysis* 260, 153-162.