

El efecto del fósforo en las reacciones de hidrodesulfuración

May Lozano Marcos*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: uammay@hotmail.com

Recibido:

27/febrero/2020

Aceptado:

03/octubre/2020

Palabras clave:

HDS,
carbón,
fosforo

Keywords:

HDS,
carbon,
phosphorus

RESUMEN

Mediante este trabajo se analiza la naturaleza de la fase activa y se examina la ecuación química que tradicionalmente se ha utilizado en hidrodesulfuración (HDS) y la nueva propuesta. Mediante la nueva propuesta que explica la fase activa de la HDS, donde se cambia completamente el concepto que se tenía sobre el efecto de la deposición de compuestos de carbón sobre los catalizadores, se determina el efecto del fósforo. Se explica por qué el níquel, el hierro y el cobalto se utilizan experimentalmente específicamente en hidrodesulfuración y por qué el fósforo conduce a una mejor actividad en HDS al doparse sobre los metales activos. Mediante este trabajo, cuando se analizan los conceptos del comportamiento de los organometálicos (M-CS), se pueden explicar el efecto del fósforo y el aumento de la actividad de las reacciones de HDS.

ABSTRACT

This work analyzes the nature of the active phase and examines the chemical equation that has traditionally been used in hydrodesulfurization (HDS) and the new proposal. Through the new proposal that explains the active phase of the HDS, where the concept of the deposition of carbon compounds on the catalysts is completely changed, the phosphorus effect is determined. It explains why nickel, iron and cobalt are used experimentally specifically in hydrodesulfurization and why phosphorus leads to a better activity in HDS by doping on active metals. Through this work, when analyzing the concepts of organometallic behavior (M-CS), the effect of phosphorus and the increase in the activity of HDS reactions can be explained.

Introducción

En la actualidad existen muchos estudios que tienen el objetivo de mejorar la calidad de los combustibles, y uno de los procesos donde se podría mejorar es en la hidrodesulfuración (HDS) de la industria petrolera. En los últimos años se han desarrollado nuevas tecnologías en la síntesis de gasolinas y ha sido necesaria la utilización de catalizadores másicos, soportados que mejoran la actividad, la selectividad y la tolerancia al azufre (Abdulkadir y Khalid, 2019; Saeedeh y Masoud, 2013; Khan y Sayed, 2011).

El proceso catalítico de hidrotratamiento (HDT) tiene gran importancia y este tiene el objetivo principal remover compuestos orgánicos con heteroátomos (S, N, O y metales) y aromáticos del crudo, en presencia de hidrógeno y un catalizador. En las reacciones de HDS se utilizan catalizadores basados en cobalto-molibdeno soportados en α -alúmina (Gates et al., 1979). Por lo que en los últimos años ha existido gran interés en los procesos de HDT, y se están estudiando nuevos catalizadores que tengan mejor actividad, selectividad y tolerancia al azufre (Gates et al., 1979).

Se han introducido nuevos elementos a los catalizadores de hidrotratamiento para mejorar su rendimiento. Por ejemplo, la adición de un segundo promotor a estos catalizadores es una manera de lograrlo, y el fósforo es uno de los promotores que se ha utilizado mucho. El entendimiento de la estructura de los catalizadores de hidrotratamiento es limitado, pues no se ha investigado claramente la acción de los promotores secundarios. Una de las razones principales es que los equipos de laboratorio tienen baja capacidad de detección y no pueden trabajar en condiciones con altas presiones y temperaturas (Maity et al., 2005; Saih et al., 2001).

El efecto del contenido de fósforo sobre el catalizador de NiW/Al₂O₃ fue investigado por Atanasova et al. (Atanasova et al., 1997). Su estudio con tiofeno HDS mostró que la actividad aumenta al incrementarse el contenido de fósforo en el catalizador y alcanza un máximo de 2 a 3 % en peso de P₂O₅. Se concluyó que ion fosfato puede modificar la naturaleza del níquel en el catalizador, pues en el catalizador modificado con fosfato aumenta la cantidad de níquel octrahédrico (Atanasova et al., 1998; Eijisbouts et al., 1991). El fósforo aumenta la cantidad de un compuesto PNi-Mo o forma Mo-P y se crean compuestos similares al Ni-fosfato (Gishti et al., 1984). El fósforo aumenta el tamaño de la losa de MoS₂, así como el número de apilamientos (Zeuthen et al., 1991), pero otros han informado de una disminución en la longitud de MoS₂ con la adición de fósforo (Ramírez et al., 1992).

Por otra parte, en el estudio de Sajkowski (Sajkowski (Sajkowski et al., 1990) se sugirió que el fósforo aumenta la actividad de hidrotratamiento debido a una interacción débil entre el metal activo y el soporte McMillan (McMillan et al., 1986). A pesar del hecho de que estas observaciones y estudios explican un poco la influencia de los fosfatos en la HDS, la estructura detallada de los catalizadores que contienen fósforo aún no es clara.

A partir de la revisión de estudios y publicaciones recientes sobre hidrodesulfuración, se propuso una nueva reacción para explicar los sitios activos que son responsables de la actividad catalítica. La mejora de la actividad de HDS por la presencia de compuestos carbonosos (en la superficie del catalizador) llevó a la conclusión de que se están formando nuevos sitios más activos (May, 2017). En ese estudio se hace la propuesta de un nuevo tipo de reacción. En esta reacción se forma un nuevo sitio catalítico (CS) en presencia de compuestos carbonosos.

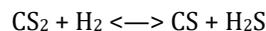
Metodología

Se muestra la reacción de HDS propuesta a continuación (May, 2017): La nueva propuesta permite comprender las reacciones en el catalizador estabilizado (después del pretratamiento) en la reacción HDS:

Desulfuración



Reactivación



donde CS= es el nuevo sitio catalítico activo y CS₂= el sitio desactivado.

Lo anterior significa que los átomos de CS₂ en MoS₂ reemplazan a los átomos de azufre. Lo que concuerda con los estudios de HDS (Chianelli y Berhault, 1999). En la composición de catalizador sugerida por Chianelli et al. MoS_{2-x} C_x (Chianelli y Berhault, 1999), para compuestos formados por carbono con azufre, x no permite valores de 0 o 2, solo es posible la opción de x = 1, lo que conduce a la composición de MoSC. Exactamente, como lo propuesto en el artículo referido (May, 2017). Cuando x = 0, el resultado es MoS y cuando x = 2, el resultado es MoC (el azufre y el carbono se separan).

En ese estudio se llegó a entender que los promotores usados en HDS (Ni, Co, etc.) forman de sitios activos de CS. Además, a partir del análisis de la ecuación de Chianelli (MoS_{2-x} C_x), se calcularon las posibles estructuras resultantes y se encontró que el sistema con composición de MoCS es el sitio activo en la hidrodesulfuración (May, 2017).

En el estudio referido (May, 2017) se ilustró en 2 figuras el mecanismo detallados de la hidrodesulfuración de dibenziotofeno sobre molibdeno (Figura 1 y 2).

Donde se observa la formación de los sitios CS₂ que es el sitio desactivado (Figura 1) y el sitio CS= que es el nuevo sitio catalítico activo (Figura 2).

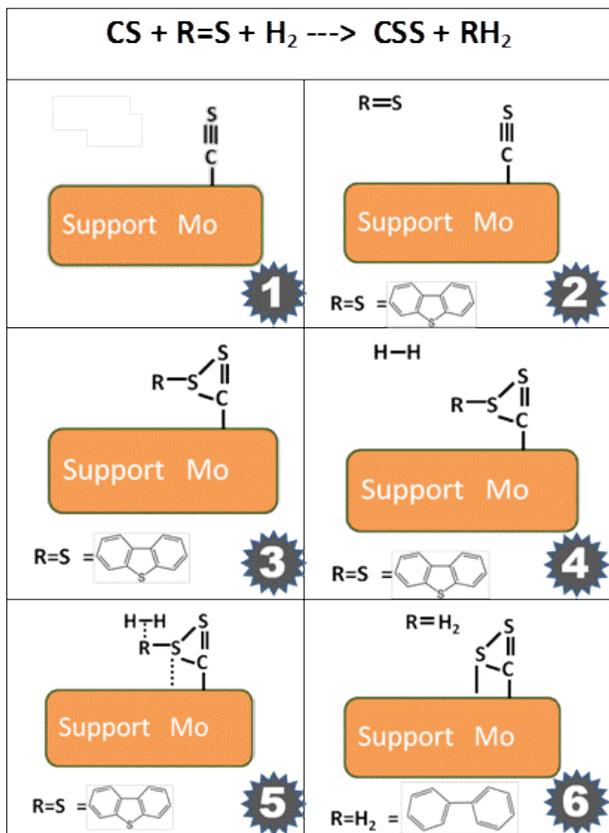


Figura 1. Mecanismo de reacción CS + R=S + H₂ → CS₂ + RH₂ (Obtenida de: May, 2017).

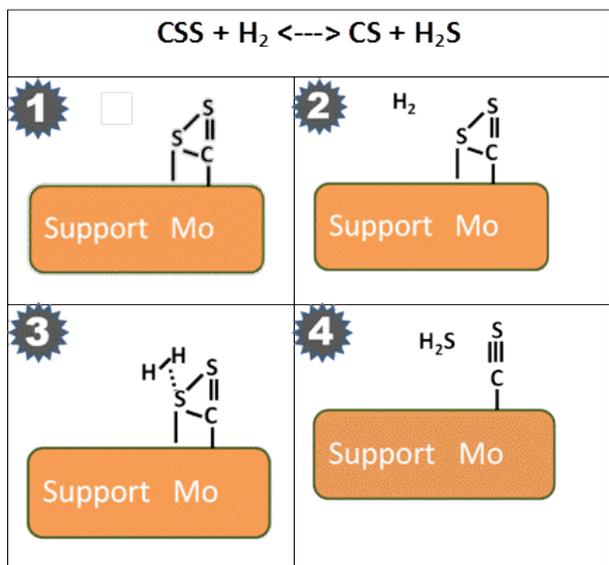


Figura 2. Mecanismo de reacción de CS₂ + H₂ ↔ CS + H₂S (Obtenida de: May, 2017).

Resultados y discusión

Identificación del efecto del fósforo en las reacciones de hidrodesulfuración

La pregunta a responder es como afecta el fósforo (P) las reacciones de hidrodesulfuración cuando el catalizador esta formado por metales como el Mo, Ni y otros metales. Si se toma en cuenta que con el molibdeno el sitio activo podría ser MoCS, entonces antes hay que entender el comportamiento de los grupos -CS en la química de las reacciones. Una forma práctica de entenderlos es primero estudiando el comportamiento de los organometales y las interacciones de estos con los metales.

Efecto del metal en los organometales

El descubrimiento del Ni(CO)₄ y de Fe(CO)₅ condujo al desarrollo de la química de los organometálicos y de sus derivados (Basolo y Pearson, 1968). La molécula del monóxido de carbono esta enlazada con un par solitario de electrones situados en un orbital híbrido sp en el carbón. Este orbital molecular puede donar un electrón al átomo del metal para formar un enlace sigma. Los orbitales vacíos π* antienlace del monóxido de carbono están disponibles para aceptar los electrones del metal y formar un enlace por retrodonación. La existencia del orbital π* tiene dos efectos: 1) que refuerza el enlace de M-CO y 2) La presencia de una densidad electrónica adicional del orbital π* en el monóxido de carbono tiende a debilitar el enlace del C-O (Basolo y Pearson, 1968). El monóxido de carbono en forma de gas tiene el enlace más fuerte C-O, que cuando esta unido a un metal metal-CO (basado en estudios de las frecuencias de alargamiento en infrarrojo) (Basolo y Pearson, 1968).

La disminución de la fuerza en el enlace del C-O en los organometalicos, refleja el aumento en densidad electrónica de los orbitales π. Esto es debido a que los orbitales π del metal, aumenta la densidad electrónica en los orbitales π de las ligaduras del M-CO y debilitan la unión C-O (basado en alargamiento en IR) del carbonilo (Basolo y Pearson, 1968).

Los organometalicos están preparados en una variedad de métodos, pero solamente el níquel, el hierro, y el cobalto parecen reaccionar directamente con el monóxido de carbono para dar los organometales (Ni(CO)₄, Co₂(CO)₈ y Fe(CO)₅ (Basolo y Pearson, 1968). Cuando la densidad electrónica aumenta en el metal, el orbital se hace más π sobre el C-O. Esto debilita el enlace del C-O llevando a un aumento en la densidad electrónica

en los orbitales vacíos π como el PR_3 (R=grupo alquil) y de NO, N_2 , CR_2 . El PCl_3 atrae electrones menos fuertemente que el grupo CO (Basolo y Pearson, 1968). Por lo que la densidad electrónica en los orbitales π de los carbonilos aumenta (M-CO) y el enlace del C-O se hace más débil. El azufre pertenece al grupo 16 de la tabla periódica (anfígenos o calcógeos) al igual que el oxígeno, por lo que se espera que los compuestos organosulfurados tengan algunas propiedades semejantes a los compuestos que contienen enlaces carbono-oxígeno. Desgraciadamente los compuestos metal-CS han sido poco estudiados. Hay que observar que la preferencia de formación de los organometales con Níquel ($Ni(CO)_4$), Cobalto ($Co_2(CO)_8$) y hierro ($Fe(CO)_5$) coincide con los metales que se utilizan en hidrodesulfuración.

Entonces en función de lo analizado anteriormente, y examinando que en la literatura los compuestos de metal-CS, tiene un comportamiento semejante a compuestos metal-CO y se puede deducir lo siguiente según se muestra en la figura 3. Durante las reacciones de hidrodesulfuración la presencia del fósforo, puede inducir que exista una disminución de la fuerza del enlace C-S, lo que provoca una marcada diferencia de actividad. Un enlace más débil permite una más fácil separación de los compuestos que interactúan con el sitio -CS. Lo anterior, esta de acuerdo con lo expuesto en la literatura donde la presencia de fósforo mejora las propiedades de hidrodesulfuración.

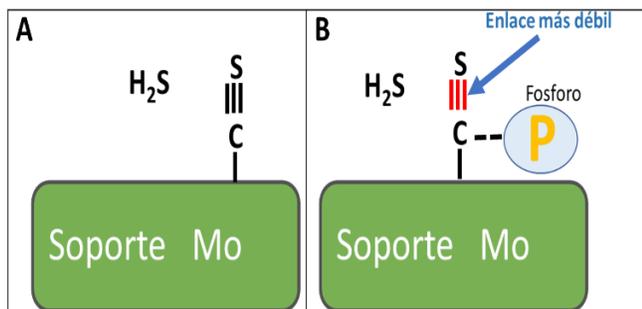


Figura 3. Ilustración del efecto del fósforo sobre el sistema MoCS.

Conclusiones

La propuesta explica la función de los promotores utilizados en HDS como: Ni, Co, Mo, y es la de permitir la formación de los sitios activos M-CS en el catalizador estabilizado, en forma más eficiente y con una mayor accesibilidad.

Por lo tanto, los metales Ni, del Co y Fe forman fácilmente organometales y llevan a la formación de las especies M-CS (especie activa) durante el pretratamiento mediante

la descomposición de agentes orgánicos que contienen azufre. Su función es la de formar los organometales: $Ni(CS)_4$, $Co(CS)_8$ y $Fe(CS)_5$ (el Ni forma fácilmente organometalicos (Basolo y Pearson, 1968)). Por lo que solo el níquel, el hierro y el cobalto parecen reaccionar directamente para dar los organometales (esto explica por qué estos metales son los más comúnmente utilizados en HDS).

Cuando se agrega el fósforo (el fósforo es menos eficiente formador de enlaces π que el CS), la densidad electrónica de los enlaces π aumenta en los grupos M-CS (el aumento de la fuerza en el enlace del M-CS hace que su unión tienda a parecerse más al doble enlace) y el enlace del C-S llega a ser más débil. Esto permite una mejor actividad en HDS, por que el ligando del C-S es más débil y al mismo tiempo más reactivo (Kurt, 2001).

Lo anterior es uno de los requerimientos de la actividad catalítica (disminución de la barrera de activación para la reacción total (Kurt, 2001). En el caso de la reacción de HDS, el C-S es más pi-acido (pi-aceptador) que C-O ($C-N < C-O < C-S < C-Se$), conduciendo un enlace más fuerte que C-S con los metales. Probablemente esto permite que en la reacción de HDS el CS y los CS_2 permanezcan absorbidos en la superficie del metal, lo que no pasa en la reacción de "water-gas". Además, la presencia del fósforo conduce según se mostró a un enlace más fuerte entre el -CS y el metal dando una mejor estabilidad al catalizador. Lo más importante es que es una explicación novedosa nunca antes planteada en la ciencia de los catalizadores.

Referencias

- Abdulkadir T., Khalid A. (2019). Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis, *Energy Fuels*, 33, 2810–2838
- Atanasova P., Tabakova T., Vladov Ch., Halachev T., Agudo A.L. (1997) *Applied Catalysis A*, 161 105.
- Atanasova P., Halachev T., Uchetil J., Kraus M. (1988). *Applied Catalysis*, 38, 235.
- Basolo F. Pearson R.G. (1968). Mechanism of Inorganic Reactions, J. Willey and Sons, p 526-582.
- Chianelli R.R., Berhault G. (1999). Symmetrical synergism and the role of carbon in transition metal sulfide catalytic materials. *Catalysis Today*, 53, 357-366.
- Eijisbouts S., van Gestel J.N.M., van Veen J.A.R., de Beer V.H.J., Prins R. (1991). *Journal of Catalysis*, 131, 412.
- Gates B., Katzer J., Schuit, G. (1979). *Chemistry of catalytic processes*: McGraw-Hill.
- Gishti K., Iannibello A., Marengo S., Morelli G., Tittarelli P. (1984). *Applied Catalysis*, 12, 381.

Khan M. R., Sayed E. (2011). Sulfur Removal from Heavy and Light Petroleum Hydrocarbon by Selective Oxidation. *Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing: Science and Technology*, 243–261.

Kurt W. Kolasinski, (2001). *Surface Science, foundations of Catalysis and Nanoscience*, John Wiley & Sons, p.98.

Maity S.K., Ancheyta J., Rana M.S., Rayo P. (2005) Effect of phosphorus on activity of hydrotreating catalyst of Maya heavy crude, *Catalysis Today*, 109, 42–48.

McMillan M., Brinen J.S., Haller G.L. (1986). *Journal of Catalysis*, 97, 243.

May-Lozano M. (2017). Identifying the active sites in catalytic hydrodesulfuration, *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, Año 3 número 3. *Química de Materiales*, 372-375.

Ramírez J., Castaño V.M., Leclecq C., López-Agudo A. (1992). *Applied Catalysis A*, 83, 251.

Saeedeh I.M., Masoud M. (2013) Advent of Nanocatalysts in Hydrotreating Process: Benefits and Developments, *American Journal of Oil and Chemical Technologies*, Volume 1, Issue 2, April, Page: 13-21.

Saih Y., Ait Chaoui M., Ezzamarty A. Lakhdar M. (2001). Based CoMo sulphided catalysts supported on hydroxyapatite: Dimethyldisulphide (DMDS) hydrogenolysis". *Catalysis Communications*, Vol. 2 N° 2, pp. 81-87.

Sajkowski D.J., Miller J.T., Zajac G.W. (1990). *Applied Catalysis*, 62, 205.

Zeuthen P., Blom P., Massoth F.E. (1991). *Applied Catalysis*, 78, 265.