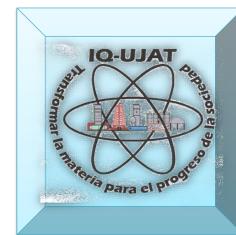


Síntesis de fosfuros bimetálicos de Re y Ru soportados en ZrO_2 para el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno



C93

Nati del Carmen Gómez Segovia¹, María Guadalupe Hernández Cruz^{1*}, Alida E. Cruz Pérez¹, Gloria Sánchez Cabrera², David S. García Zaleta¹, José M. Vázquez Rodríguez¹
¹Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez. ² Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Centro de investigaciones Químicas. Email: mguadalupe.hernandez@ujat.mx

INTRODUCCIÓN

La protección ambiental contra la contaminación por emisiones de SO_x y NO_x establece la necesidad de refinar las fracciones de petróleo antes de su uso en combustibles. De ahí la importancia del establecimiento de restricciones en materia de legislación ambiental rigurosas para limitar el contenido de azufre en los combustibles de uso automotriz e industrial [1]. Para abordar este problema ambiental se han desarrollado múltiples investigaciones que se centran en el diseño de materiales catalíticos que muestren altas eficiencias en el proceso de Hidrodesulfuración (HDS) catalítica, proceso de gran interés debido a la necesidad de reducir el contenido de azufre en el crudo y destilados de petróleo.

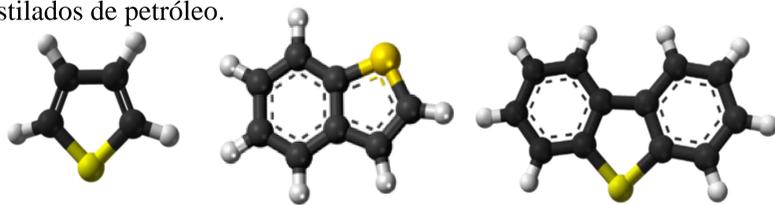


Fig. 1. Ejemplos de compuestos organoazufrados presentes en el crudo de petróleo: a) tiofeno; b) benzotiofeno y c) dibenzotiofeno

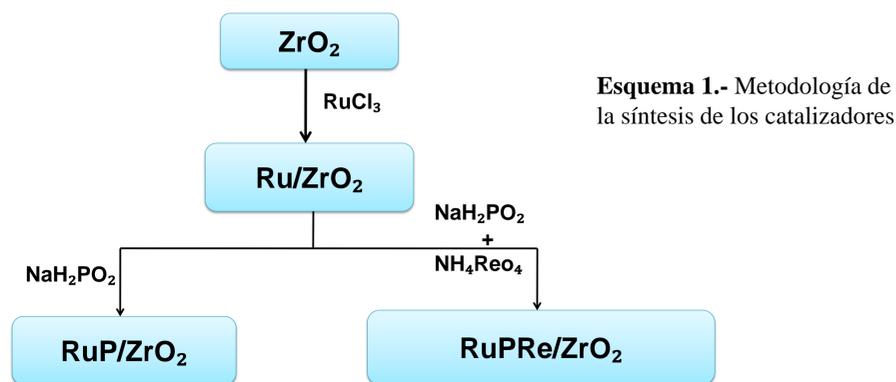
OBJETIVO

Sintetizar catalizadores basados en fosfuros de Renio y Rutenio soportados en óxido de Zirconio y evaluar su actividad catalítica en el proceso de hidrodesulfuración.

METODOLOGÍA

Síntesis de catalizadores: Se usó ZrO_2 comercial como soporte, se impregno por el método de llenado de poro con una solución acuosa de cloruro de rutenio $RuCl_3$, ferrenato de amonio NH_4ReO_4 e hipofosfito de sodio NaH_2PO_2 . El contenido de Ru, Re y P fue de 5, 5 y 1.5% respectivamente. Los sólidos impregnados se secaron a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h y se calcinaron a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h.

Caracterización Físicoquímica: Los catalizadores obtenidos fueron analizados por las técnicas espectroscópicas habituales como espectroscopia Raman, infrarrojo, difracción de rayos-X y microscopia electrónica de barrido. Evaluación Catalítica: La evaluación de los catalizadores para el proceso de HDS de DBT, se llevó a cabo en un reactor por lotes tipo Parr. Se empleó una relación molar 1:100 de catalizador:DBT, usando como disolvente heptano a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de H_2 de 750 psi. La reacción catalítica se siguió por 6 horas, se tomaron alícuotas cada hora que fueron analizadas por cromatografía de gases.



Esquema 1.- Metodología de la síntesis de los catalizadores

RESULTADOS

Se sintetizaron los catalizadores Ru/ZrO_2 (1), RuP/ZrO_2 (2) y $RuReP/ZrO_2$ (3). El análisis por difracción de rayos-X indicó que la cristalinidad del ZrO_2 se mantuvo después de la adición de las especies de Ru, Re y P, figura 2. Mediante espectroscopia Raman e IR, se identificaron las bandas de vibración de los enlaces Ru-O y Re-O. Los tres catalizadores mostraron morfología esférica con tamaño y forma no uniforme que fueron determinadas mediante microscopia electrónica de barrido, figura 3; también se confirmaron los contenidos de Ru, Re y P con el análisis elemental por EDS de cada uno de los catalizadores.

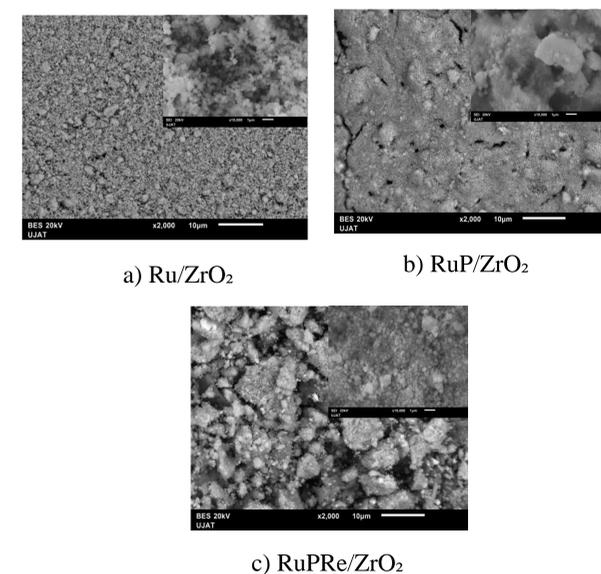
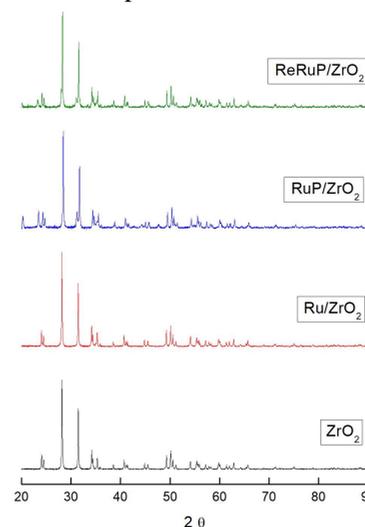


Fig. 2.- Espectro de difracción de rayos X de los catalizadores soportados en ZrO_2

Fig. 3.- Imágenes MEB de los catalizadores 1-3

EVALUACIÓN CATALÍTICA

Se llevó a cabo la evaluación catalítica de 1-3 en el proceso de HDS de dibenzotiofeno. Los resultados mostraron que la presencia de fósforo en 2 mejora la conversión de DBT y actividad catalítica; sin embargo, cuando se evaluó el fosforo bimetálico 3, la actividad disminuyó, lo que indica que la adición de Re no resultó benéfica para este proceso, figura 4. La reacción de HDS de DBT, puede dirigirse por dos vías de reacción diferentes: A) desulfuración directa (DSD) y B) hidrogenación (HYD); de acuerdo con los resultados, la vía de reacción favorecida es la DSD para los tres catalizadores, obteniendo como producto principal bifenilo (BP), figura 5.

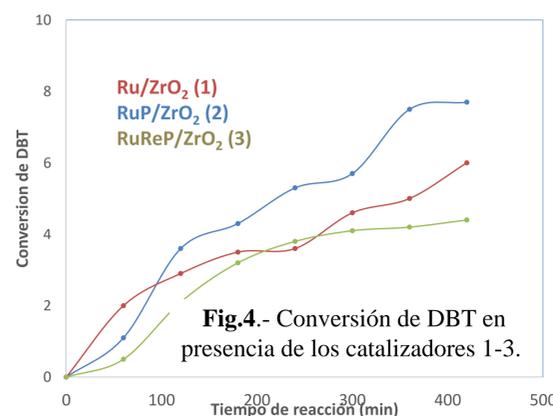


Fig. 4.- Conversión de DBT en presencia de los catalizadores 1-3.

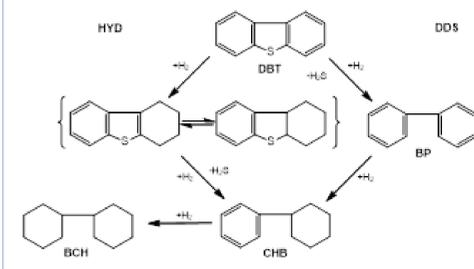


Fig. 5.- Vías de reacción del proceso de HDS de DBT.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados, se puede concluir que la adición de renio en el fosforo bimetálico de renio-rutenio (3), disminuye drásticamente la actividad catalítica para el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Sin embargo, se llevarán a cabo estudios posteriores para evaluar los catalizadores bajo otras condiciones de reacción y determinar si el contenido de Re puede ser un factor en la disminución de la actividad de estas especies catalíticas. Además, es importante resaltar que los tres catalizadores muestran selectividad hacia la desulfuración directa.

Agradecimientos

Se agradece a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco y al Programa para el Desarrollo Profesional Docente (PRODEP) por el apoyo financiero otorgado (proyecto: UJAT-PTC-264)

Referencias

- [1] A. Montesinos Castellanos, Sci. Technol. (2002) 1
- [2] NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005., Diario Oficial de la Federación (2006).
- [3] I. V. Babich, J. A. Mouljin, Fuel. 83 (2003) 60-85.