

LA SEGREGACION DE COBALTO EN CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACION

J. CRUZ-REYES*, M. AVALOS-BORJA, M. H. FARIAS, S. FUENTES.

* Facultad de Ciencias Químicas, U.A.B.C., Mesa de Otay, Tijuana B.C.
 Instituto de Física, UNAM, Laboratorio de Enseñada, Apdo. Postal 2681, Ensenada, BC 22800.

RESUMEN.

Se preparó un conjunto de muestras de catalizadores de sulfuro de molibdeno, sulfuro de cobalto y mezclas de ambos a diferentes relaciones atómicas. Mediante microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron patrones de difracción de electrones que muestran la presencia de una fase pobremente cristalina de $\text{MoS}_2\text{-2H}$ con tamaño de grano de aproximadamente 50-100 angstroms. Se observa la segregación paulatina del cobalto como Co_9S_8 al aumentar su concentración. Esta fase tiene mayor tamaño de cristal que el MoS_2 .

INTRODUCCION.

Los sulfuros de los metales de transición han sido usados durante más de 6 décadas en procesos catalíticos de hidrodesulfuración (1) y de deshidrodenitrificación (2); estos procesos son de gran importancia económica e industrial en el área de refinación del petróleo. Es conocido que la actividad catalítica de los sulfuros de los metales como el molibdeno o el tungsteno puede ser incrementada por la adición de cobalto o níquel como promotores, en lo que es llamado el efecto sinérgico. Se han propuesto varias teorías para explicar este efecto (3-6). Topsoe et al (4) han encontrado que el cobalto está presente en estas muestras en dos formas principales: una fase mixta denominada fase "CoMoS", supuestamente constituida por cobalto atómicamente disperso decorando el borde de los cristales de sulfuro de molibdeno, la cual es responsable de la actividad catalítica, y una fase constituida por el cobalto segregado, entre la cual Co_9S_8 es la más importante.

El objetivo de este trabajo es ilustrar la segregación del cobalto (como Co_9S_8) en un conjunto de catalizadores de sulfuro de molibdeno promovido por cobalto.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Se preparó una serie de muestras en las cuales se varió el cociente atómico definido por medio de la relación "R" = $\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo}$, para valores de R = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7 y 1.0.

La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo usando el método denominado

"precipitación homogénea de sulfuros" (7).

La sulfuración de las muestras se llevó a cabo poniendo la muestra en una corriente gaseosa de $\text{H}_2\text{S}(20\%)/\text{H}_2$ a 400 C durante 4 horas.

Los patrones de difracción de electrones fueron obtenidos mediante un microscopio electrónico de transmisión JEOL 400C

RESULTADOS Y DISCUSION.

El patrón de difracción de electrones del sulfuro de molibdeno solo se muestra en la Figura 1a, en la cual se observan anillos continuos de la fase $\text{MoS}_2\text{-2H}$. Esta situación sugiere la presencia de pequeños cristales, con las más variadas orientaciones, formando una fase pobremente cristalina. Estos anillos aparecen también en las relaciones de 0.3 y 0.5 como se muestra en las Figuras 1b y 1c. Por otra parte, las muestras con "R" 0.5 no muestran las reflexiones de los planos del MoS_2 (Figuras 1d y 1e), lo cual puede deberse a una disminución del tamaño de los cristales del sulfuro de molibdeno para muestras con alto contenido de cobalto, o a la disminución de su número por la baja concentración de Mo.

Las reflexiones del sulfuro de cobalto empiezan a ser notorias a partir de la relación atómica de 0.3 (Figura 1b) y se manifiestan mediante anillos formados por una gran colección de puntos, a diferencia de los anillos de 1 sulfuro de molibdeno, que son continuos. Esto sugiere un mayor tamaño de los cristales del sulfuro de cobalto. Las Figuras 1b, 1c, 1d, ilustran claramente la segrega-

ción paulatina del cobalto como fase Co_9S_8 , ya que los anillos de esta fase van definiéndose mejor al aumentar "R". Cuando "R" = 0.7, las únicas reflexiones que se notan son las de Co_9S_8 . Este resultado concuerda con el trabajo de Phillips y Foote (8), quienes observaron mediante rayos X, la segregación del Co_9S_8 en muestras de sulfuros mixtos cobalto-molibdeno preparadas por un método diferente. La fase Co_9S_8 está plenamente identificada en el caso de la muestra con "R" = 1.0 (Figura 1e).

CONCLUSIONES.

Se observa la segregación paulatina del cobalto como fase Co_9S_8 al aumentar la concentración de este metal en catalizadores mixtos cobalto-molibdeno sulfurados. Esta segregación empieza a ser notoria a partir de la relación atómica "R" = 0.3, y presenta tamaños de cristal mayores que los del sulfuro de molibdeno.

REFERENCIAS.

- 1.- R.R. Chianelli, Catal. Rev. Sci. Eng. 26, 361, (1984).
- 2.- O. Weisser, S. Landa, "Sulfide Catalysts: Their properties and Applications" Pergamon Press, Oxford, (1973).
- 3.- P. Grange, B. delmon, J. Less Common Metals, 36, 353, (1974).
- 4.- H. Topsoe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Morup, J. Catal., 68, 433, (1981).
- 5.- R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuver, J. Catal., 13, 243, (1971).
- 6.- S. Harris, R.R. Chianelli, J. Catal. 68, 17, (1986).
- 7.- R. Candia, B.J. Clausen, H. Topsoe, Bull. Soc. Chim. Belg., 90, 1225, (1981).
- 8.- R. W. Phillips, A.A. Foote, J. Catal. AGRADecIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda técnica del Sr. Francisco Ruiz.

Figura 1. Patrones de difracción de electrones de las muestras de sulfuros mixtos Cobalto-Molibdeno preparadas por el método de precipitación homogénea de sulfuros, con diferentes relaciones atómicas. (a), "R" = 0.0 (MoS_2). (b); "R" = 0.3; (c); "R" = 0.5; (d), "R" = 0.7; (e), "R" = 1.0 (Co_9S_8).



