

G. TREMARIAS

B. ARENAS

O. ABRAMS

L. KATAN

A. SOMAROO

F. PIRELA

Escuela de Química
Facultad de Ciencias
Universidad Central de Venezuela
Caracas
VENEZUELA

SOBRE LA REACCION DE DESULFURACION EN CATALIZADORES SOPORTADOS

ON THE REACTION OF DESULPHURIZATION ON SUPPORTED CATALYSTS

Se estudió la reacción de desulfuración de mercaptanos, tiofano, tiofeno y benzotiofeno sobre catalizadores como Al_2O_3 , Co/Al_2O_3 , Mo/Al_2O_3 , $Co-Mo/Al_2O_3$, zeolita «Y» intercambiada y zeolita «Y» sin intercambiar a objeto de obtener información acerca del mecanismo operante en cada caso.

Se identificaron los productos de reacción por medio de la técnica cromatográfica y se calculó su distribución relativa.

Los resultados muestran que :

- 1) En el caso de la reacción de mercaptanos sobre Al_2O_3 el mecanismo operante es semejante al de la deshidratación de un alcohol, y así mismo se comprueba que la Al_2O_3 no es activa para desulfurar tiofeno ni tiofano.*
- 2) Para el caso de la reacción del benzotiofeno sobre Co/Al_2O_3 , Mo/Al_2O_3 y $Co-Mo/Al_2O_3$ donde se observan los mismos productos de reacción y en la misma proporción, se puede pensar en un intermediario común que podría ser el estireno.*
- 3) Para el caso del tiofeno y tiofano sobre el catalizador de Co/Al_2O_3 se obtienen productos de craqueo, lo cual nos hace pensar en un mecanismo teniendo como intermediario el n-butil mercaptano.*

1. EXPERIMENTAL

La técnica utilizada para el estudio fué la microcatalítica o de pulsos. Los catalizadores utilizados fueron $\gamma-Al_2O_3$, E-4277 superficie $270 m^2/g$, Zeolita «Y» SK-40, 60% seca (63,4% S_1O_2 , 23,5% M_2O_3 , 13,0% Na_2O) 40% agua. Zeolita «Y» intercambiada con amonio por impregnación, el grado de intercambio resultó ser 70%. Catalizador comercial MoO_3-CoO soportado sobre Al_2O_3 con una relación atómica 3/1 Mo/Co . Este catalizador fué reducido y sulfurado en un sistema de flujo continuo. Catalizadores Mo/Al_2O_3 y Co/Al_2O_3 , preparados por impregnación con soluciones molibdato de amonio y nitrato de cobalto respectivamente. Estos catalizadores fueron igualmente reducidos y sulfurados como se mencionó antes.

Los productos de reacción fueron analizados por vía cromatográfica, usando cromatógrafo con detector de ionización a la llama y catarómetro (en este caso se utilizó H_2 como gas portador).

El estudio se dividió en dos partes :

- 1) Estudio de la reacción de desulfuración a partir de una serie de mercaptanos sobre $\gamma-Al_2O_3$, Zeolita «Y» y Zeolita «Y» intercambiada con amonio.
- 2) Estudio de la reacción sobre los catalizadores soportados : $Mo-Co/Al_2O_3$, Co/Al_2O_3 y Mo/Al_2O_3 usando como reactivos: tiofeno, tiofano, n-butil-mercaptano y benzotiofeno.

2. RESULTADOS Y DISCUSION

Trabajando con la $\gamma-Al_2O_3$ como catalizador, se observaron los siguientes resultados :

A partir del n-butil mercaptano se obtienen como productos: 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno en proporciones que corresponden al equilibrio termodinámico. Se comprobó además en este caso que las condiciones de reacción son favorables a la isomerización, ya que inyectando 1-buteno se obtienen el cis y trans-2-buteno en proporciones similares a las obtenidas a partir del n-butil mercaptano.

De la reacción a partir del n-propil, isobutil y ter-butil mercaptano se obtiene siempre un solo producto de reacción en todos los casos y que coincide con la olefina correspondiente.

El n-amil mercaptano forma 2 productos que resultaron ser 1-penteno y una mezcla de cis y trans 2-penteno.

La reacción a partir del tiofano y tiofeno no se pudo analizar, ya que son adsorbidos fuertemente por el catalizador.

Sobre el catalizador Zeolita «Y» y utilizando el n-amil mercaptano se obtienen los mismos productos que sobre la Al_2O_3 , aunque la conversión en el mismo rango de temperatura resultó ser mucho menor. La reacción con este mismo sustrato sobre el catalizador Zeolita «Y» intercambiada con amonio no pudo ser medida ya que el sustrato queda adsorbido sobre el catalizador. Este comportamiento es similar al observado con el catalizador $\gamma-Al_2O_3$ al ser trabajado en presencia de hidrógeno como gas portador, donde se observó una pérdida de actividad acompañada de un cambio de apariencia del catalizador, el cual se ennegrecía rápidamente. Este hecho podría tener explicación si se considera la posibilidad de que sobre la superficie del catalizador y por efecto de su acidez, puedan tener lugar reacciones de polimerización, quedando los posibles polímeros adsorbidos sobre la superficie, inhibiendo por tanto su actividad catalítica.

Se observa además que la γ - Al_2O_3 bajo las condiciones de reacción no es activa para desulfurar tiofano y tiofeno. Se calcularon las energías de activación aparentes (tabla 1) para la

Tabla 1

Catalizador	Reactante	Rango de reacción	% Conversión alcanzado	Distribución de productos	Ea kcal/mol	Gas portador	
γ - Al_2O_3	n-propil mercaptano	260-360	100	propeno	28	N_2	
	n-butil mercaptano	200-367	100	1-buteno 23 % cis-2-buteno 33 % trans-2-buteno 44 %	26	N_2	
	iso-butil mercaptano	200-360	100	isobutileno	24	N_2	
	ter-butil mercaptano	133-250	99	isobutileno	22	N_2	
	n-amil mercaptano	236-380	100	1-penteno 61 % cis-trans-2-penteno 39 %	29	N_2	
	iso-amil mercaptano	210-321	100	isopenteno	27	N_2	
	n-butil mercaptano	300		1-buteno 27 % cis-2-buteno 33 % trans-2-buteno 40 %		H_2	
	tiofano	(no se observa reacción)					N_2
	tiofeno	(los reactivos quedan adsorbidos)					N_2
	Zeolita «Y»	n-amil mercaptano	300-487	44-49	1-penteno cis y trans 2-penteno		N_2
Zeolita «Y» intercambiada	n-amil mercaptano	200-500	(No se puede medir la reacción, Los reactivos se quedan adsorbidos).			N_2	

reacción de la serie de mercaptanos sobre Al_2O_3 , observándose que sus valores se mantienen en el mismo rango, dentro del error experimental y muestran la siguiente secuencia :



Este hecho, por una parte sugiere que el mecanismo predominante debería ser fundamentalmente E_2 , en este caso las diferencias estructurales de los reactivos no tendrían un efecto dominante sobre los valores de energías de activación.

En el caso de la reacción del n-butil mercaptano, donde se obtienen los tres isómeros 1-buteno, cis y trans-2-buteno se comprobó además que las condiciones de reacción son favorables a la isomerización, como se mencionó antes, en este caso podemos pensar entonces que la primera olefina formada debería ser el 1-buteno, el cual se isomeriza a cis y trans 2-buteno en estas condiciones de reacción. Este resultado estaría de acuerdo con lo propuesto por Kolboe y Amberg (1) quienes sugieren que la desulfuración del n-butil mercaptano es semejante a la reacción de deshidratación de un alcohol, produciéndose 1-buteno el cual se isomeriza a los butenos correspondientes y formándose además n-butano.

También se intentaron establecer correlaciones entre la reactividad de la serie de mercaptanos y su estructura, en base de los postulados de Taft (2). Se observa que la linealidad a bajas temperaturas no es buena y a temperaturas más altas la dispersión de los puntos es mayor, contrario a lo que debería ocurrir si existiese predominancia de mecanismo tipo E_1 , este hecho podría nuevamente sugerir la predominancia de un mecanismo E_2 (3).

Se puede sugerir para este tipo de reacción un estado de transición donde el protón del grupo -SH de la molécula de mercaptano

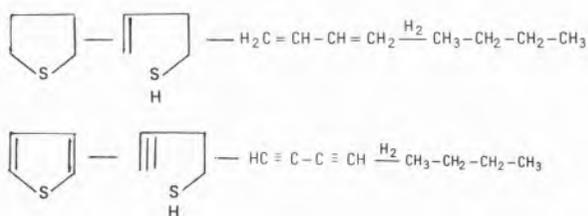
adsorbida debe estar formando enlaces de hidrógeno con el oxígeno superficial de la Al_2O_3 y el protón del -OH superficial de la Al_2O_3 con el par de electrones del átomo de S. De esta manera se produciría una polarización del enlace C-S, que dependería de los sustituyentes en el átomo de C_α . Esta polarización induciría a la vez una carga sobre el átomo de C_β , cuya magnitud dependería de los sustituyentes en el C_β . La hibridización de los carbonos α y β tiende entonces a Sp^2 , se formarían orbitales p y con ello se favorece la formación del doble enlace entre el C_β y C_α . Los resultados de esta primera parte se resumen en la tabla 1.

Los resultados obtenidos del estudio de la reacción a partir del n-butil mercaptano, tiofano, tiofeno y benzotiofeno sobre los catalizadores soportados $\text{Mo-Co/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ se pueden resumir de la siguiente manera :

Para el caso de la reacción del n-butil mercaptano sobre los catalizadores $\text{Mo-Co/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ se observa que hay conversión completa a bajas temperaturas del reactor, también se encuentra que los catalizadores de $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Mo-Co/Al}_2\text{O}_3$ producen rompimiento del enlace C-C, obteniéndose además de n-butano alrededor de un 15% de productos de peso molecular más bajo, lo cual no ocurre sobre el catalizador de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ donde el único producto observado es el n-butano. De acuerdo a los productos obtenidos a partir de este sustrato sobre los tres catalizadores mencionados, se puede sugerir que el mecanismo operante en los tres casos debe ser el mismo y correspondería como en el caso de la Al_2O_3 una secuencia mecanística similar a la deshidratación de un alcohol (1) produciéndose 1-buteno, el cual en este caso como es producido en presencia de hidrógeno es reducido a n-butano antes de ser desorbido de la superficie del catalizador.

En el caso de la reacción de tiofeno y tiofano sobre el catalizador de $\text{Mo-Co/Al}_2\text{O}_3$, no se observan productos de craqueo. El producto obtenido fué n-butano en ambos casos.

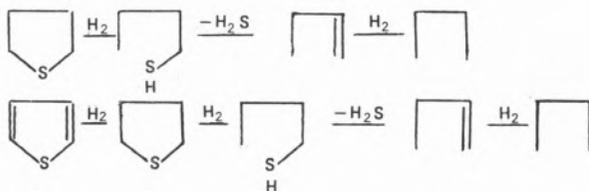
Es interesante señalar que con el n-butil mercaptano sobre el catalizador $\text{Mo-Co/Al}_2\text{O}_3$ se obtuvieron además del n-butano, productos de peso molecular más bajo, productos estos que deben provenir de la molécula de mercaptano, ya que al introducir al sistema n-butano en las mismas condiciones de reacción no se observa la producción de compuestos de peso molecular más bajo, este hecho nos induce a descartar al n-butil mercaptano como intermediario en las reacciones de tiofeno y tiofano sobre $\text{Mo-Co/Al}_2\text{O}_3$ en las condiciones de reacción estudiadas. Estos resultados estarían más de acuerdo con una secuencia mecanística similar a la propuesta por Kolboe y Amberg (4) en su estudio acerca de la hidrosulfuración de tiofeno, tiofano y n-butil mercaptano sobre catalizadores de $\text{Mo-Co/Al}_2\text{O}_3$, según el cual la reacción sigue la siguiente secuencia mecanística :



En esta secuencia, el primer paso sería una dehidrosulfuración intramolecular. El hidrógeno que forma la molécula de H_2S proviene de las posiciones β al azufre de la molécula original. Las olefinas producidas diacetileno para el tiofeno y butadieno para el

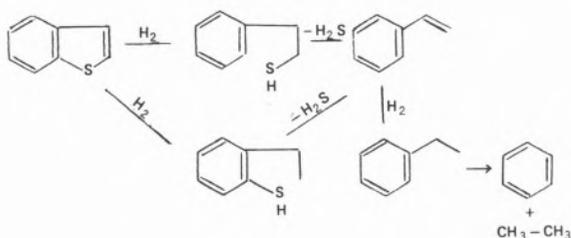
tiofano son hidrogenativamente desorbidas en forma de butano en ambas reacciones.

Sobre el catalizador de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ la reacción a partir de tiofano y tiofeno conduce a la formación de propano, etano y metano además del n-butano. Esta situación contraria al caso anterior abre la posibilidad de un mecanismo para tiofeno y tiofano sobre este catalizador, con n-butil mercaptano como intermediario de la reacción, lo que estaría de acuerdo con lo propuesto por Desikan y Amberg (5) en su trabajo sobre la hidrodesulfuración catalítica de tiofenos y hidrotiofenos sobre catalizadores $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se propone entonces para la reacción del tiofeno y tiofano sobre $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ el siguiente esquema de reacción :



Partiendo de benzotiofeno, la reacción sobre los tres catalizadores mencionados produce etano y benceno en proporciones iguales. Se puede pensar entonces en la existencia de un mecanismo similar sobre los tres catalizadores con un intermediario común, que en este caso puede ser el estireno, el cual es transformado completamente a etilbenceno en las condiciones de reacción (gas portador H_2).

Esta posibilidad esta apoyada por el hecho de que al introducir al sistema estireno y etilbenceno por separado y en las mismas condiciones, se obtienen los mismos productos y en igual proporción, por lo que se supone en el estado intermedio un equilibrio entre estireno y etilbenceno y que el estireno puede ser rapidamente hidrogenado a etilbenceno en las condiciones de reacción. La secuencia mecanística sería la siguiente :



Finalmente, la reacción de tiofeno y tiofano sobre el catalizador de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se lleva a cabo con la formación de n-butano como único producto.

La falta de otras evidencias experimentales no permite deducir ninguna secuencia mecanística particular en este caso.

Los resultados del estudio sobre estos catalizadores son resumidos en la tabla 2.

Tabla 2

Catalizador	Reactante	Rango de reacción	% Conversión alcanzado	Distribución productos	E_a kcal/mol
$\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	n-butil mercaptano	200	100	n-butano en mayor proporción propano, etano, metano	-
	tiofano	200	100	n-butano	-
	tiofeno	208-397	97	n-butano	11
	benzotiofeno	434-560	48	etano benceno etilbenceno	26
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	n-butil mercaptano	200	100	n-butano en mayor proporción propano, etano, metano	-
	tiofano	282-341	100	n-butano en mayor proporción propano, etano, metano	7
	tiofeno	275-517	92	n-butano en mayor proporción propano, etano, metano	11
	benzotiofeno	436-560	33	etano benceno etilbenceno	18
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	n-butil mercaptano	200	100	n-butano	-
	tiofano	200	100	n-butano	-
	tiofeno	223-320	96	n-butano	18
	benzotiofeno	420-560	65	etano benceno etilbenceno	26

BIBLIOGRAFIA

1. S. KOLBOE y C. H. AMBERG, *Can. J. of Chem.*, 44 (1963).
2. PALM V. A., *Russ Chem. Rev.*, 30, 471 (1961).
3. H. KNOZINGER, H. BUHL, K. KOCHLOEPL, *J. of Cat.*, 24, 57-68 (1972).
4. S. KOLBOE y C. H. AMBERG, *Can. J. of Chem.*, 44 (1966).
5. P. DESIKAN y C. H. AMBERG, *Can. J. Chem.*, 42, 843 (1964).

ABSTRACT

In order to obtain information about the mechanism of reaction, a variety of sulfur compounds (Mercaptans, Thiophane, Thiolane and Benzothiophene) were studied on catalysts such as γ - Al_2O_3 , Co/Al_2O_3 , Mo/Al_2O_3 , $Co-Mo/Al_2O_3$, unchanged and exchanged «Y» zeolites.

The products were separated and identified by G. C. The results suggests that on Al_2O_3 the mercaptans reacts by a mechanistic path similar to that of the alcohols in a dehydration. The Al_2O_3 was inactive to desulfurize Thiophene and Thiolane.

When Thiophene and Thiolane reacted on Co/Al_2O_3 some cracking products were obtained, suggesting that n-butyl Mercaptan would be a intermediate on the reaction. Benzothiophene reacts on Co/Al_2O_3 , Mo/Al_2O_3 , and $Co-Mo/Al_2O_3$ yielding the same products and in the same ratio. That could be interpreted as Styrene being the intermediate on the reaction.

DISCUSSION

H. HEINEMANN: The mechanism for hydrodesulfurization of thiophene which you have proposed is in conflict with one we proposed two years ago (Mikowsky, Silvestri and Heinemann, J. Catal.). There has been evidence that different mechanisms prevail at atmospheric and at high pressure. Since any meaningful desulfurization must be carried out at elevated H_2 partial pressure to keep the catalyst alive, what purpose is served in investigating the reaction mechanism at atmospheric pressure. Academic research should permit meaningful extrapolation and speculation. Yet the catalyst surface oxidation state will likely be very different at 1 atm and 100 atm.

G. TREMARIAS: Me parece muy acertada su observación y aunque señalamos en el manuscrito la diferencia esperable en cuanto a mecanismo a altas presiones, no por eso creemos menos importante los esfuerzos hacia la elucidación del mecanismo en las condiciones aquí expuestas, aunque esto no tenga una aplicación directa en el plano industrial.