

Influencia del contenido de arsénico sobre el catalizador CoMo/Al₂O₃

Influence of arsenic content on CoMo/Al₂O₃ catalyst

PAULINO J. BETANCOURT-FIGUEROA ^{1,*}, MILDRED RODRÍGUEZ ¹, SUSANA PINTO-CASTILLA ²

¹ Laboratorio de Desarrollo de Procesos, Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Universidad Central de Venezuela (UCV), Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela.

² Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Altos de Pipe, Edo. Miranda, Venezuela.

* paulino.betancourt@gmail.com

RESUMEN

Muestras de un catalizador comercial de hidrotratamiento con diferentes contenidos iniciales de arsénico se procesaron con una carga real de LCO en una unidad de hidrotratamiento a alta presión (350°C, 3MPa), con el fin de evaluar la actividad y selectividad del catalizador en presencia de arsénico. Se determinó que el arsénico en el catalizador modifica sus propiedades texturales y tiene fuerte influencia sobre la conversión hacia las reacciones de HDS. Según los resultados obtenidos, se propone que la incorporación del As en los sitios “arista” del sulfuro de molibdeno desfavorece selectivamente las reacciones de desulfuración.

Palabras Claves: Arsénico, CoMo, hidrotratamiento, LCO.

ABSTRACT

Samples of a commercial hydrotreating catalyst with different initial arsenic content were used in the study LCO feed in a hydrotreating unit operating at high pressure (350°C, 3MPa) in order to evaluate the activity and selectivity of the catalyst in the presence of arsenic. It was determined that arsenic in the catalyst modifies the textural properties and has strongest influence on the conversion the HDS reaction. According to the results, incorporation of As is proposed to occur in “edge” sites of the molybdenum sulfide crystals selectively disfavoring HDS reaction.

Keywords: Arsenic, CoMo, hydrotreatment, LCO.

INTRODUCCIÓN

La desactivación de catalizadores de hidrotratamiento, Co(Ni)Mo, utilizados para la desulfuración de corrientes en procesos de refinería se ha estudiado intensivamente durante muchos años [1-3]. Una comprensión detallada de los fenómenos de desactivación y sus consecuencias para el rendimiento catalítico, es importante para optimizar los parámetros de proceso en las refinерías y para racionalizar la investigación sobre el catalizador. La desactivación del catalizador de hidrotratamiento tradicionalmente ha sido clasificada en cuatro categorías [1]: (1) bloqueo de los poros del catalizador, (2) sinterización de las láminas de MoS₂, (3) envenenamiento de los sitios activos por especies fuertemente absorbidas y (4) envenenamiento de los sitios activos por metales. Mientras el envenenamiento de los sitios activos por compuestos nitrógenados no induce cambios estructurales de los sitios activos y puede ser reversible, los metales generalmente conducen a una desactivación irreversible. Los metales usuales en crudo son: vanadio y níquel. Trabajos detallados sobre los procesos de desactivación por estos metales en los sitios activos de un catalizador de hidrotratamiento han sido reportados [4]. Un elemento metálico poco estudiado presente en crudo es el arsénico [5].

La exposición de catalizadores CoMo o NiMo al arsénico ha sido reconocido por tener una influencia drástica en la actividad del catalizador [6,7]. Así, en un trabajo publicado sobre envenenamiento con As de un catalizador de Ni/Al₂O₃, se demostró que la desactivación ocurría por etapas mediante la formación inicial de As superficial, seguido de una migración hacia la partícula de Ni formando fases intermetálicas de Ni_xAs_y y finalmente, una fase cristalina de NiAs [8,9]. La formación de fases Ni₅As₂ y NiAs en catalizadores de Ni ha sido discutida por Nielsen y Villadsen [10]. Sin embargo, la información disponible en la literatura sobre el efecto del arsénico en un catalizador CoMo/Al₂O₃ es muy escasa.

Este estudio tiene como objeto estudiar la composición y efecto del arsénico depositado sobre catalizadores de cobalto-molibdeno soportado. La desactivación durante los procesos de hidrotratamiento se examinará y discutirá en términos de las diferencias en las propiedades catalíticas. Estos resultados son de interés para un diseño racional de catalizadores y el modelado cinético.

PARTE EXPERIMENTAL

Propiedades del LCO. Como alimentación se utilizó un LCO (Light Cycle Oil), suministrado por PDVSA, cuyas propiedades se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del LCO.

Propiedad (unidades)	Valor
Densidad (g/cm ³)	0,8541
Azufre Total (% p/p)	0,35
Nitrógeno Total (ppm)	1614
Peso molecular promedio (g/mol)	464
K (UOP)	12,11
Curva de Destilación, según ASTM D-1160	
%-volumen	5 10 30 50 70 90
Temperatura (°C)	101,5 210 240 277 322 374

Caracterización del Catalizador CoMo. Para el presente estudio se utilizó un catalizador soportado de CoMo suministrado por Haldor-Töpsøe (TK-550), con 3,4% CoO y 14% MoO₃, especificado en la Tabla 2. El catalizador precursor fue impregnado con diferentes cantidades de trióxido de arsénico. El acrónimo empleado en el presente trabajo es CoMo-*x*As, donde *x* se refiere al contenido en ppm de arsénico presentes en el catalizador (%As = 1, 5, 10 y 20ppm).

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del catalizador.

Propiedad	CoMo/Al ₂ O ₃
Área específica (m ² /g)	177
Volumen de poro (cm ³ /g)	0,53
Diámetro promedio de poro (nm)	7,3
Densidad de partícula (g/cm ³)	1,3

Los catalizadores fueron molidos y tamizados a un tamaño de 30-60 mesh, calcinados a 500°C en aire y sulfurado a 400°C con una mezcla 10% H₂S en H₂ por 2h. El volumen de poro (método de Barrett–Joyner–Halenda, BJH) y área específica (Brunauer–Emmett–Teller,

BET) fueron determinados por isothermas de adsorción-desorción de N₂. Los análisis se llevaron a cabo a -196 °C en un equipo Micromeritics ASAP 2010c, una vez las muestras fueron sometidas a vacío a 150 °C por 8h. El error experimental de las propiedades texturales se considera inferior a ± 5%.

Los contenidos metálicos en los catalizadores fueron analizados por espectroscopía de absorción atómica, y su composición se muestra en la Tabla 2. La difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo sobre los catalizadores envenenados usando un equipo Bruker D-8 con una fuente de CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Los espectros de XPS se obtuvieron en un equipo Specs GmbH con un analizador de energía cinética modelo Phoibos 150. La calibración de la energía de enlace se efectuó fijando como referencia la componente del C1s de mayor intensidad en 284,6 eV. La MEB se realizó con un microscopio Quanta 250 FEI empleando los detectores CBS (Concentric-Back-Scattered) y EDX, a bajo vacío.

Unidad de hidrotratamiento y análisis de productos. Con el fin de realizar los estudios experimentales sobre el efecto del arsénico en la desactivación del catalizador de hidrotratamiento se utilizó un reactor de tanque agitado operado en semi-batch. La HDS de LCO se estudió en un reactor de 100 ml. Las muestras de la mezcla de reacción se tomaron periódicamente en el transcurso de la reacción y se analizaron. El azufre total se analizó mediante un equipo Elementar con un detector HORIBA SLFA-2100/2800 (Método ASTM D4294).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos de área específica y volumen de poro para los catalizadores envenenados con arsénico se presentan en la Tabla 3. Como se esperaba, ambas propiedades disminuyeron al aumentar el contenido de arsénico. Adicionalmente, a partir del ciclo de histéresis de las isothermas se pudo concluir que no hay una destrucción de los poros del soporte. La difracción de rayos X se llevó a cabo sobre los catalizadores envenenados con el fin de determinar la naturaleza de las fases presentes. Se hallaron las fases γ -Al₂O₃ parcialmente cristalino (JPDF 48-367) y la fase cristalina de molibdeno MoO₃ (PDF 21569). El tamaño calculado de cristalito de MoS₂ (TP-DRX, Tabla 3), disminuyó gradualmente con el aumento de la carga de As, lo que sugiere que la presencia de arsénico tiene alguna influencia sobre el sulfuro de molibdeno.

Tabla 3. Propiedades físico-químicas de los catalizadores de CoMo/Alúmina envenenados con arsénico.

Catalizador	% As	AE (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	TP-DRX (nm)	XPS		% HDS
					% Mo ⁴⁺	S/(Co+Mo)	
CoMo	-	177	0,53	44	84	2,20	81,0
CoMo-1As	0,6	176	0,51	41	80	1,98	50,5
CoMo-5As	3,9	172	0,51	40	75	1,83	42,3
CoMo-10As	7,8	158	0,41	37	69	1,35	31,8
CoMo-20As	16,6	160	0,43	31	64	1,33	17,3

Los resultados de XPS indican que cerca del 84% de las especies de molibdeno se encuentran en su forma sulfurada después de reacción para el catalizador sulfurado de CoMo (sin arsénico). Con el incremento en el contenido de arsénico, la fracción de Mo⁴⁺ disminuye de 84 a 64% (As/Mo = 0,13). Esto se evidencia claramente al observar el cociente S/(Co+Mo), donde el incremento en el contenido de As provoca la disminución de las

especies de azufre vinculadas al catalizador. En consecuencia, reduce la capacidad de sulfuración de las fases soportadas de Mo. Para aclarar estos resultados se empleó microscopía electrónica de barrido (Figura 1), donde se muestra que las fases de arsénico y molibdeno se encuentran asociadas.

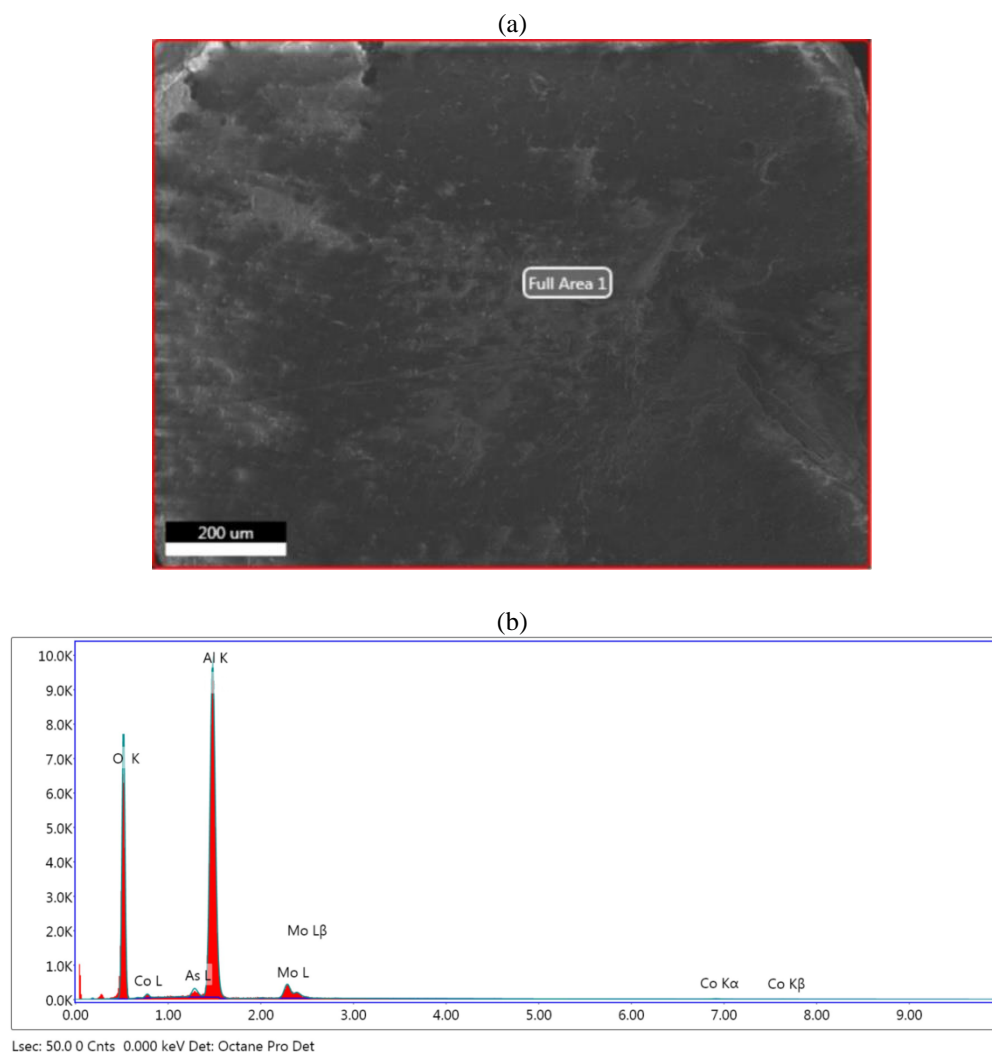


Figura 1. Catalizador CoMo-20As (a) Imagen de MEB por electrones retrodispersados (contraste en Z) (b) Medida de EDX

Molibdeno y arsénico podrían estar asociados formando una especie Mo_2As_3 [11] o una especie mixta Mo-S-As. Dado los bajos contenidos de arsénico empleados para envenenar los catalizadores, resulta poco probable que la formación de Mo_2As_3 sea responsable de los cambios significativos en el catalizador, sugiriendo una interacción del As con el sulfuro de molibdeno. En este sentido, es aceptado que los catalizadores de CoMo están constituidos de láminas de MoS_2 , donde el Co se encuentra en las aristas de las láminas [12]. En el caso de los catalizadores envenenados con As, éste podría estar ocupando “nuevas” posiciones en las aristas de la lámina del MoS_2 .

La influencia del arsénico en la actividad del catalizador de CoMo se muestra en la Tabla 3. Tal como se esperaba, los resultados revelan que el As posee un fuerte efecto

inhibidor sobre la actividad HDS. Así, con 20ppm de As la actividad cae ~5 veces respecto al catalizador sin envenenar. Resultados similares han sido reportados en la literatura [6].

Daage y Chianelli [13] desarrollaron un modelo de MoS_2 e hipotetizaron que los sitios activos de hidrogenación están localizados en los planos superior e inferior del apilamiento de las láminas de MoS_2 , (llamado sitios “rim”), mientras que los sitios de desulfuración directa se presentan en las aristas. Esto indica que el arsénico afecta principalmente los sitios arista del sulfuro de molibdeno, sin modificar de manera apreciable los sitios de hidrogenación (“rim”) e hidrocrackeo. En este sentido, los resultados en la HDS de LCO mostrados en la Figura 2, son interesantes porque los rendimientos a producto no varían apreciablemente. Lo anterior apoya la propuesta de una alteración selectiva de un cierto número de sitios activos para la HDS.

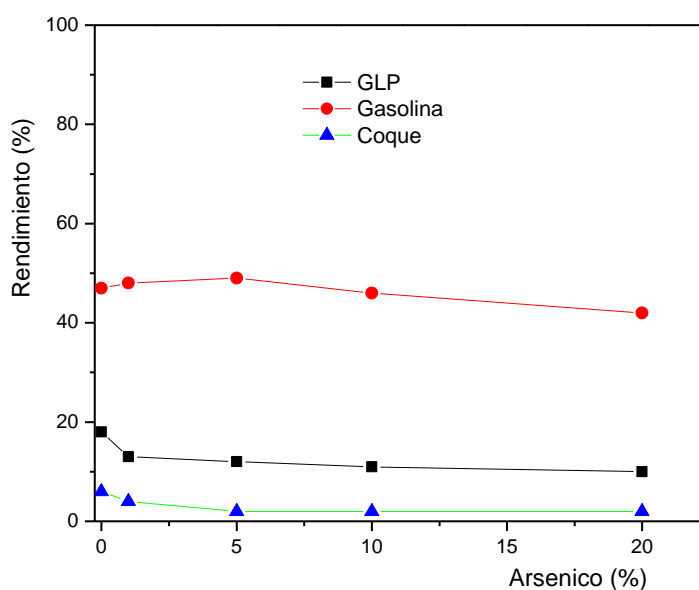


Figura 2. Rendimientos en producto contra el contenido de arsénico en el catalizador.

Para los catalizadores sulfurados, se acepta que el cobalto incrementa la densidad electrónica sobre el átomo de azufre haciendo a estas especies más básicas y a su vez más activos en la eliminación β (que corresponde a la abstracción del H) y permite la ruptura del enlace C-S, al incorporar el arsénico en lugar del cobalto se estaría disminuyendo la hidrogenólisis del enlace C-S.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se demostró el efecto inhibitor del arsénico sobre un catalizador industrial de hidrotratamiento. De los resultados obtenidos se desprende una fuerte alteración de las propiedades texturales y catalíticas del sólido. Las actividades catalíticas en hidrodesulfuración disminuyen en ~5 veces con el incremento del contenido de arsénico. Se propone que la incorporación del arsénico afecta directamente los sitios “arista”, responsables de la HDS de los compuestos azufrados presentes en el LCO.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a PDVSA-Intevep (Dr. Omar Ocanto) por los análisis de XPS realizados. Así mismo a la Licenciada Myloa Morgado, adscrita a la Unidad de Microscopía Electrónica del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) por el apoyo en la realización de los análisis de MEB-EDX y a la Ing. Yraida Díaz del Lab. de Fisicoquímica de Superficies del IVIC por los análisis de área específica.

REFERENCIAS

1. H. Topsøe, B.S. Clausen, F. E. Massoth. Hydrotreating Catalysis, in Catalysis - Science and Technology, J.R. Anderson y M. Boudart (eds), vol. 11. Springer, Berlin, 1996.
2. C.H. Bartholomew. Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and Distillates, M.C. Oballa y S.S. Shih (eds). Marcel Dekker, New York, 1994, p. 1.
3. E. Furimsky, F. E. Massoth. *Cat. Today* 52 (1999) 391.
4. J. Wei. Catalyst Deactivation, C.H. Bartholomew y J.B. Butt (eds). Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 333.
5. J.B. Stigter, H.P.M. de Haan, R. Guicherit, C.P.A. Dekkers, M.L. Daane. *Environ. Pollut.* 107 (2000) 451.
6. P. Sarrazin, C.J. Cameron, Y. Barthel, M.E. Morrison. *Oil Gas J.* (1993) 86.
7. A. Puig-Molina, L. Pleth Nielsen, A.M. Molenbroek, K. Herbst. *Cat. Lett.* 92 (2004) 29.
8. Y. A. Ryndin, J.P. Candy, B. Didillon, L. Savary, J.M. Basset. *J. Cat.* 198 (2001) 103.
9. V. Maurice, Y. Ryndin, G. Bergeret, L. Savary, J.P. Candy, J.M. Basset. *J. Cat.* 204 (2001) 192.
10. B. Nielsen, J. Villadsen. *App. Cat.* 11 (1984) 123.
11. P. Jensen, A. Kjekshus, T. Skansen. *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 1003.
12. S.P.A. Louwers, R. Prins. *J. Cat.* 133 (1992) 94.
13. M. Daage, R.E. Chianelli. *J. Cat.* 149 (1994) 414.