

Escalamiento en la síntesis del catalizador V-NiMo/ γ -Al₂O₃

Scaling in the synthesis of V-NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst

NATASHA TELLERÍA¹, SUSANA PINTO-CASTILLA^{1,2,*}, PAULINO BETANCOURT¹

¹Laboratorio de Desarrollo de Procesos, Universidad Central de Venezuela (UCV),
Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas, Venezuela.

²Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Centro de Química,
Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Altos de Pipe, Venezuela.

* cpinto@ivic.gob.ve; cspc@gmail.com

RESUMEN

Los crudos pesado y extra-pesado se caracterizan por poseer un alto contenido en azufre, que debe ser removido de los productos finales y así cumplir con estrictas regulaciones ambientales. Sin embargo, la configuración de los catalizadores convencionales para hidrotreamiento se ha visto sobrepasada por los requerimientos en eficacia que son necesarios para el tratamiento de productos líquidos provenientes de este tipo de crudos, debido a la presencia de moléculas refractarias organosulfuradas. Atendiendo a esta necesidad, se han desarrollado diversas investigaciones relacionadas con el diseño de catalizadores que incorporen vanadio en el sistema convencional NiMo/ γ -Al₂O₃, obteniendo excelentes resultados en la hidrosulfuración de cargas reales de refinería, convirtiéndolo en un potencial candidato para este tipo de reacción. Por ello se requiere profundizar en investigaciones que conduzcan a su producción industrial. Con este fin se evaluó el escalamiento en la síntesis del V-NiMo/ γ -Al₂O₃, pasando de 5g a 1000g de catalizador, utilizando el método de impregnación húmeda secuencial. Se emplearon las técnicas de ICP, BET, DRX y MEB-EDX para caracterizar el mismo, observándose una excelente adsorción del vanadio sobre la superficie del catalizador NiMo, mostrando además una distribución uniforme. Adicionalmente, se evaluó la actividad del catalizador en la reacción de hidrosulfuración de LCO, obteniendo una conversión de 44%.

Palabras Claves: Catalizador, escalamiento, hidrotreamiento, vanadio.

ABSTRACT

Heavy and extra-heavy crude oil are characterized by a high sulfur content, which must be removed from the final product and fulfill stringent environmental regulations. On the other hand, configuration of the conventional hydrotreating catalysts has been overtaken by the requirements needed to effectively treat liquid products from crudes by the presence of highly refractory organosulfur molecules. In response to this, we have developed a research to design catalysts, incorporating vanadium in the NiMo/ γ -Al₂O₃ system, which has given excellent results in the hydrodesulfurization of refinery feeds, therefore it required to develop a deeper research to upgrade industrial production. Thus, the V-NiMo/ γ -Al₂O₃ synthesis method was scaled up; from 5g to 1000g of catalyst using the wet impregnation sequentially method. ICP techniques, BET, SEM-EDX and XRD were used, showing an excellent absorption of vanadium on the catalyst surface of NiMo catalyst and showing uniform distribution. Furthermore, the catalyst activity was evaluated in the LCO hydrodesulfurization reaction, obtaining a conversion of 44%.

Keywords: Catalyst, hydrotreating, scaling, vanadium.

INTRODUCCIÓN

El procesamiento de crudos cada vez más pesados en las refinerías de petróleo, ha derivado en un aumento en la cantidad de sub-productos en cada una de sus unidades. Un

ejemplo de ello es el Light Cycle Oil (LCO), producido en la unidad de craqueo catalítico en lecho fluidizado, donde su número de cetano lo convierte en un buen candidato para ser incluido en la mezcla de diesel comercial. Sin embargo, es necesario someterlo a un proceso de hidrodesulfuración profunda, ya que posee un alto contenido de azufre en moléculas orgánicas refractarias. En respuesta a este desafío, se han venido proponiendo distintos sistemas catalíticos, entre los que se destaca la inclusión de pequeñas cantidades de vanadio en el catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃ [1-4].

Los prometedores resultados obtenidos para la hidrodesulfuración (HDS) de cargas reales utilizando este catalizador, abren el campo de investigación hacia el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción masiva del mismo. Cabe destacar que la formulación de un catalizador requiere de una base racional sustentada en el conocimiento adquirido del área, sumada a los respectivos ensayos empíricos. De esta manera, se puede generar el sistema catalítico a partir de una aplicación lógica de la información disponible pero la elección final de éste, obedece a los ensayos experimentales [5]. Por ello, el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos debe pasar por un proceso de escalamiento, en el que se replique el sistema exitoso en una masa mayor con el fin de estudiar el efecto (positivo o negativo) que puede tener el mismo tanto en las propiedades texturales como en la actividad catalítica, y así poder asegurar que la producción masiva con fines industriales, resultará en un catalizador eficiente para el proceso estudiado.

Siguiendo este orden de ideas, se llevó a cabo el escalamiento en la síntesis del catalizador V-NiMo/ γ -alúmina aplicando el principio de semejanza, al llevar la cantidad de soporte inicial de 5g a 1000g y replicando el método de impregnación considerado como exitoso en investigaciones previas [1]. Para completar esta fase de investigación y desarrollo, se utilizó el catalizador obtenido del escalamiento en el hidrotratamiento (HDT) de la carga real Light Cycle Oil, proveniente de una refinería venezolana, para determinar su actividad en la reacción de HDS.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis del catalizador. El catalizador se preparó por el método de impregnación húmeda secuencial de 1000g de soporte (γ -Al₂O₃). La alúmina se molió y tamizó, obteniendo un tamaño de partícula de 60-30 mesh. El soporte pasó por un proceso de dopado a través de la incorporación de Zn y P al sistema. Para la incorporación del Zn se utilizó una solución acuosa de ZnSO₄ al 2% p/p, que se mezcló con el soporte en condiciones ambientales por un día, luego el sólido fue secado a 150°C por 6 horas y posteriormente calcinado a 500°C por 8 horas. La preparación del soporte prosiguió con la incorporación del fósforo, para lo cual se utilizó una solución ácida al 5%. Luego el sólido se separó por filtración al vacío, aplicando el mismo proceso de secado y calcinado.

La fase activa comenzó a sintetizarse con la incorporación de molibdeno a través de una solución acuosa de heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄), la cual se agregó al soporte previamente dopado y se mantuvo en condiciones de reflujo a 70°C durante 4 días. Pasado el tiempo de impregnación, el sólido se filtró para luego ser sometido a la impregnación húmeda de boro a través de una solución acuosa de tetraborato de sodio (Na₂B₄O₇) en condiciones ambientales durante una semana. El sólido se filtró y pasó por un nuevo proceso de secado y calcinado. La incorporación de níquel (Ni) al sistema se realizó a través de la impregnación húmeda secuencial del soporte promovido por Mo utilizando una

solución acuosa de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), la cual se agregó al sólido tratado en un balón de reacción y se dejó reaccionar durante una semana a temperatura ambiente. El sólido impregnado se filtró, secó y calcinó en las mismas condiciones utilizadas anteriormente. Finalmente, la fase activa se completó con la incorporación de vanadio (V) utilizando una solución alcohólica de metavanadato de amonio (NH_4VO_3), que se agregó al sólido contenido en un balón de reacción y se dejó evaporar a sequedad a una temperatura de 70°C . Finalmente el sólido fue calcinado a 500°C .

Moldeado del catalizador. Se molió el sólido utilizando un molino de bola. Posteriormente, se agregó el surfactante para preparar la “masa moldeable” y con la ayuda de un sistema manual de palanca, se hizo pasar a través de la extrusora, empleando el aditamento requerido para obtener cilindros de 2mm de diámetro. Simultáneamente, se cortaron a un tamaño de ~1 cm de largo. Los extrudados se colocaron en una placa metálica y se introdujeron en la estufa manteniendo la temperatura constante en 150°C por 12h. Posteriormente, se llevaron a condiciones de calcinación (500°C) en una mufla.

Caracterización. El área específica del catalizador se determinó a través del estudio de la fisisorción de N_2 en un sortómetro marca Quantacrom, modelo QUANTASORB. El método empleado fue el de punto único, basado en la adsorción física de nitrógeno en la superficie sólida, a la presión relativa $P/P_0 = 0,3$. Los análisis de Difracción de Rayos X (DR-X) se realizaron en un espectrómetro Bruker D8 Advance (Cu $K\alpha$ radiación, $\lambda = 0,154178$ nm, filtro de níquel, 30 mA, 35 kV) con una velocidad de exploración de $2^\circ/\text{min}$. Por su parte, el análisis químico se determinó a través de la técnica de Espectroscopía de Emisión Atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). La morfología de la superficie del catalizador se analizó a través de microscopía electrónica de barrido con un microscopio Quanta 250 FEI con EDX, a bajo vacío. Para determinar el estado de oxidación de los elementos en superficie, se realizó un estudio por Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos-X (XPS), con un equipo Specs GmbH y 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.

Actividad catalítica. Se evaluó la potencialidad del catalizador en la HDS de una corriente de LCO, proveniente de las refinerías venezolanas. Las condiciones de reacción se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de reacción para la hidrodesulfuración de LCO.

Reacción	T ($^\circ\text{C}$)	P (atm)	LHSV (h^{-1})	% HDS
Sulfuración	350	1	0,04	--
HDS	350	9	1,0	44

El sistema de reacción consiste de un reactor de lecho fijo operando en flujo descendente (1g de catalizador). La determinación de la concentración de azufre se realizó por medio del análisis elemental en un equipo Elementar, modelo Trace SN Cube Analyzer. La actividad del catalizador se expresó en términos de conversión de azufre total durante el desarrollo del ensayo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El criterio de escalamiento utilizado para la síntesis del catalizador fue el principio de semejanza, razón por la cual se replicaron tanto las concentraciones de las soluciones de impregnación como los tiempos que se emplearon en la síntesis previa [1]. La única impregnación que se desarrolló de forma diferente fue la incorporación de vanadio, donde el cambio en la sal precursora incidió directamente en el tiempo de impregnación.

Cabe destacar que la preparación inicial del soporte es un paso fundamental en el proceso de la síntesis del catalizador. Típicamente la presentación comercial de la γ -alúmina es en forma de extrudados, sin embargo al molerlos se exponen los poros de la red permitiendo que la solución de impregnación tenga contacto con una mayor área, logrando así una mejor interacción solución-soporte, lo que favorece la impregnación de la mayor cantidad de iones metálicos. Además, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio solución-sólido es proporcional al cuadrado del radio de la partícula, por lo que se reduce apreciablemente al disminuir el tamaño del mismo [6].

En cuanto a los resultados obtenidos al caracterizar el sólido sintetizado (Tabla 2), se tiene que el contenido metálico obtenido es muy cercano al valor nominal propuesto en la preparación del catalizador escalado (14,5% Mo; 3,1% Ni; 1,0% V).

Tabla 2. Análisis químico y textural de los catalizadores V-NiMo/alúmina.

CATALIZADOR	%Mo p/p	%Ni p/p	%V* p/p	A ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	255
Cat. V-NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5g de soporte)**	10,6	2,32	0,84	178
Cat. V-NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1000g de soporte)	11,4	1,7	0,74	78

* Valor determinado por ICP

** Según lo reportado en la referencia [1]

Los valores reportados para Mo y Ni fueron determinados a partir del análisis realizado por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X. Es importante destacar que este contenido corresponde a los átomos metálicos que se ubican únicamente en la superficie del catalizador. Estos resultados indican que en el escalamiento se logró una impregnación metálica bastante buena, con alta dispersión. Lo anterior indica que el método de escalamiento considerado para este trabajo reproduce el contenido metálico obtenido a la microescala.

Adicionalmente, se identificaron los estados de oxidación de las mencionadas especies superficiales en el catalizador (Tabla 3). El ajuste de los espectros obtenidos por XPS en la región de Mo $3d_{5/2}$, resultó en dos valores de energía de enlace. A una energía de 232,53 eV, que coincide con Mo (VI), se corresponde con especies oxidadas del metal (MoO_3) [7, 8]. Mientras que la segunda señal observada, es atribuida a la interacción entre las especies oxidadas de Mo (VI) y P (V) ($\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$). El ácido fosfórico interactúa fuertemente con el soporte de alúmina y forma un fosfato de aluminio amorfo, AlPO_4 . Cuando se añade la solución de heptamolibdato a la alúmina, los grupos ácidos Al-OH y los grupos P-OH

reaccionan con las especies de molibdeno [9]. El resultado de XPS es sumamente interesante ya que evidencia que parte del molibdeno se encuentra asociado al fósforo impregnado previamente al soporte, lo que confirma su rol como promotor de la dispersión del Mo en la síntesis del catalizador.

Tabla 3. Energías de enlace para el catalizador V-NiMo/alúmina.

Elemento	Energía de enlace (eV)
Mo 3d _{5/2}	232,5
	234,9
Ni 2p _{3/2}	856,4
Al 2p	74,3
O 1s	531,3
B 1s	191,9

Por otro lado, en la región del Ni 2p_{3/2} se determinó una energía de enlace a 856,4 eV. La presencia de la señal correspondiente al satélite del níquel a 862,37 eV es característica de especies Ni²⁺ [7, 8, 10], contribuyendo a su identificación. Las señales ubicadas en la región del O y Al coinciden con la presencia de Al₂O₃. Con respecto al B, el valor de la señal de B1s obtenida sugiere la presencia de B₂O₃ [11]. Esto indica que una pequeña cantidad de boro puede existir en la forma de B₂O₃ y estar unido a la superficie del Al₂O₃. Se ha demostrado que el contenido de B favorece la migración de las especies Ni y Mo, impactando sobre la morfología del apilamiento del catalizador, produciendo agregación y afectando la relación de sitios “rim” de Mo directamente asociados a la actividad en hidrogenación del catalizador, favoreciendo así la ruptura del enlace C-S [11].

Siguiendo con el análisis superficial del catalizador, se estudió la distribución de los metales sobre la alúmina, empleando la técnica SEM-EDX, donde se observó la presencia de pocos cristales de gran tamaño de composición mayoritaria de Mo y O (Figura 1). Adicionalmente, el análisis puntual realizado por EDX mostró la presencia de P, V, Zn, Ni, Al y Na en el sólido (Figura 2). Es importante señalar que en todas las zonas estudiadas, los elementos incorporados en el catalizador se mantuvieron en la misma proporción, lo que indica que los mismos quedaron bien dispersos sobre el soporte.

La identificación de las fases cristalográficas se llevó cabo con la técnica de XRD (no mostrado), observando señales muy intensas a valores de 2θ de 37, 46 y 67 que se corresponden con la presencia de γ-alúmina según la ficha JCPDS 00-004-0875. También se identificaron señales correspondientes a MoO₃ en su arreglo ortorrómbico según la ficha JCPDS 75-7912.

Finalmente, se evaluó el potencial del catalizador escalado en la reacción de hidrodesulfuración del Light Cycle Oil, obteniendo una conversión del 44% en azufre total, manteniendo así sus propiedades catalíticas durante el escalamiento realizado. Éste es un resultado importante, considerando una carga real de refinación, como lo es el LCO. Los resultados obtenidos sugieren una característica única del catalizador V-NiMo sobre el comercial.

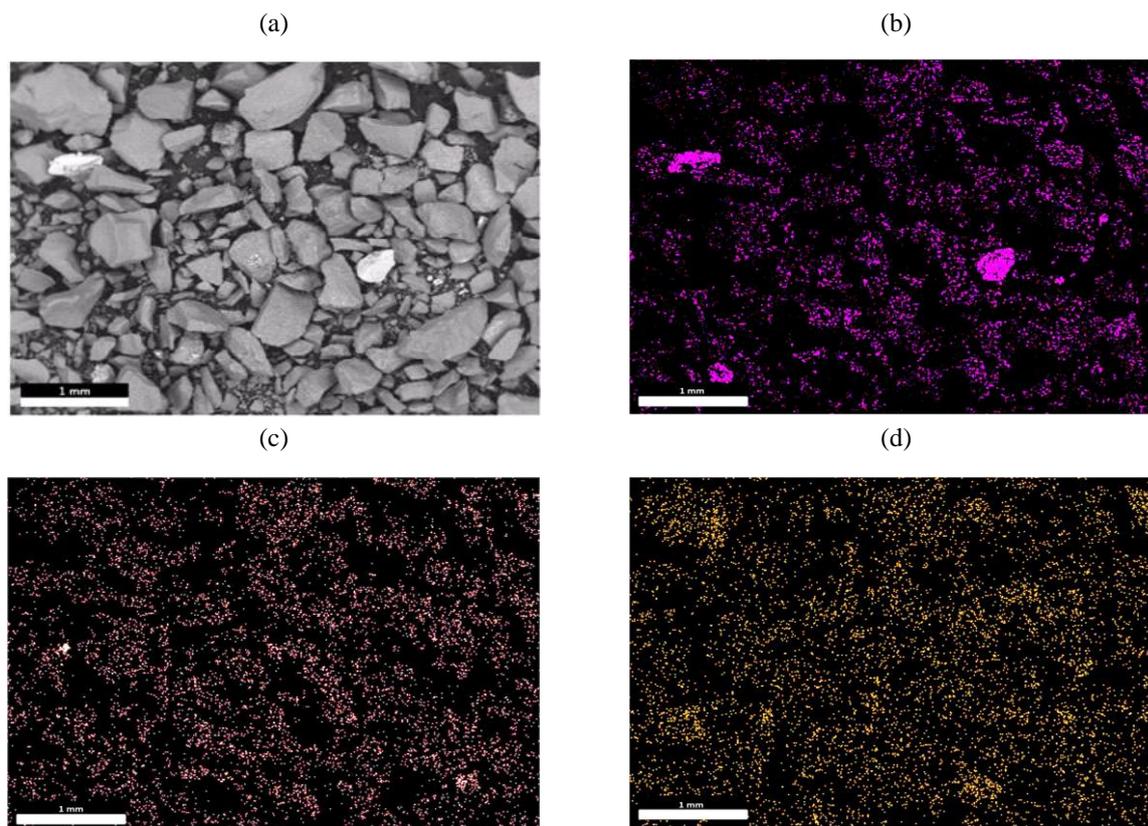


Figura 1. Catalizador V-NiMo/Alúmina. a) Microscopía electrónica de barrido. b) Distribución espacial elemental de Mo. c) Distribución espacial elemental de V. d) Distribución espacial elemental de Ni.

CONCLUSIONES

Este trabajo constituye la primera aproximación de escalamiento, dentro de la fase de investigación y desarrollo del catalizador V-NiMo/ γ -Al₂O₃; sistema catalítico que ha obtenido resultados prometedores en la hidrodesulfuración de cargas reales de refinería, y que hasta ahora había sido sintetizado a escala laboratorio. El incremento en la masa de catalizador condujo al ajuste de algunos aspectos de la metodología anterior, tales como el tratamiento previo del soporte y la eliminación del solvente en la impregnación. Se logró una buena impregnación de los metales constituyentes de la fase activa, distribuidos de manera uniforme sobre la superficie. Además se evaluó la actividad del catalizador para la reacción de HDS en el Light Cycle Oil, obteniendo conversiones que alcanzan el 44%.

Los resultados obtenidos justifican la continuación en el escalamiento de este catalizador, que se perfila como un sistema eficiente y prometedor para la hidrodesulfuración de cargas reales, como lo es el LCO.

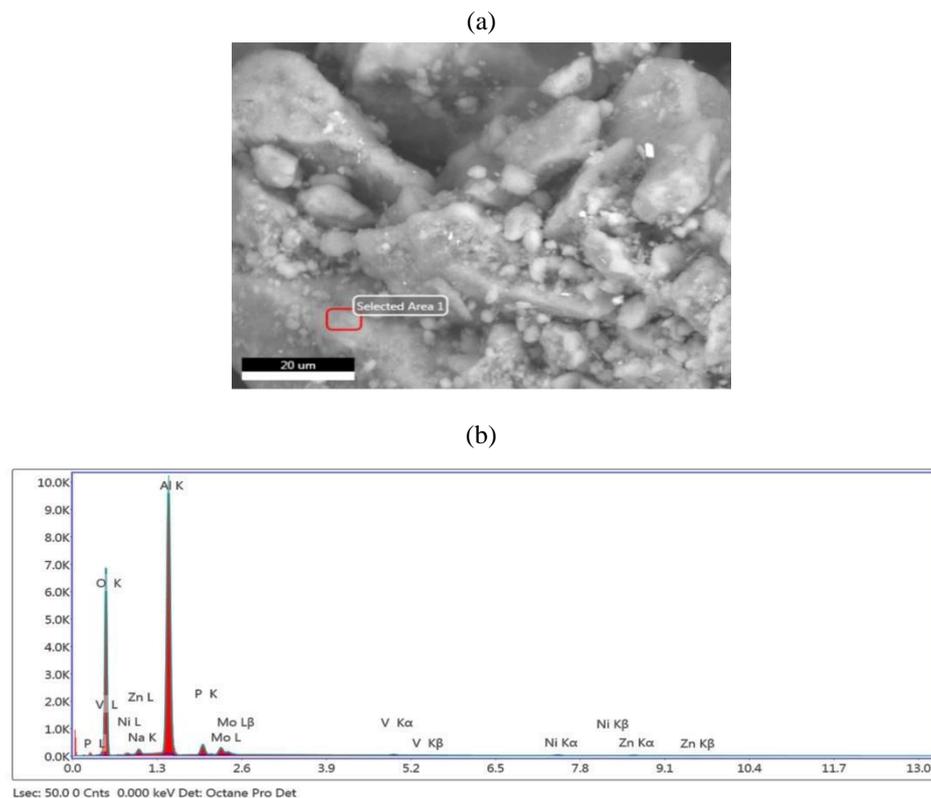


Figura 2. Catalizador de V-NiMo/alúmina (a) Microscopía Electrónica de Barrido (b) EDX.

AGRADECIMIENTOS

A las Licenciadas Myloa Morgado y Alexandra Argoette, adscritas a la Unidad de Microscopía Electrónica del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) por el apoyo en la realización de los análisis de SEM-EDX, así como a la Ing. Yraida Díaz del Lab. de Físicoquímica de Superficie (IVIC) por el estudio de área específica. A Intevp S. A. por el apoyo en la realización de los análisis por XPS.

REFERENCIAS

1. P. Betancourt, S. Marrero, S. Pinto-Castilla. *Fuel Proc. Technol.* 114 (2013) 21.
2. P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut. *Cat. Today.* 57 (2000) 201.
3. J. Carrera. "Evaluar la actividad catalítica hacia reacciones de hidrotratamiento de LCO empleando catalizadores sulfurados V-Mo." Universidad Central de Venezuela, T.E.G., 2010.
4. A. Hernández. "Evaluar la actividad catalítica hacia reacciones de hidrotratamiento de LCO empleando catalizadores sulfurados de Ni-V." Universidad Central de Venezuela. T.E.G., 2010.
5. L. Carballo. "Introducción a la catálisis heterogénea." Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2002.
6. E. Marceau, X. Carrier, M. Che. "Impregnation and Drying", in: K.P. de Jong (Ed.), *Synthesis of Solid Catalysts*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009, p. 59.
7. D. Li, A. Nishijima, D. Morris. *J. Cat.* 182 (1999) 339.
8. S.T. Hong, D.R. Park, S. Yoo. *Res. Chem. Intermed.* 32 (2006) 857.
9. H. Kraus, R. Prins. *J. Cat.* 164 (1996) 260.
10. F. Liu, S. Xu, L. Cao, Y. Chi, T. Zhang, D. Xue. *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 7396.
11. S. Yao, Y. Zheng, L. Ding, S. Ng, H. Yang. *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 1925.