

Incorporación de vanadio en catalizadores tipo NiMoS y CoMoS empleados en el hidrotreamiento

Vanadium incorporation in NiMoS and CoMoS catalysts used in hydrotreating process.

Carolina Pfaff¹, Douglas González^{1,2}, Isis Martínez¹, Joaquín Brito², Yraida Díaz²

¹ Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela (U.C.V.), Caracas, Venezuela. Correo: douglasg5986@gmail.com

² Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de Pipe, Venezuela. Correo: joalbrito@gmail.com

Recibido 1/8/2018

Aceptado para publicación 1/2/2019

Resumen

Se sintetizaron catalizadores tipo NiMoS y CoMoS soportados en alúmina por el método de impregnación simultánea bajo una relación másica Ni(Co)/Mo de 3/10; con evaporación total del solvente a 80°C y calcinación a 500°C por 5h. Siendo comparados con catalizadores comerciales de Hidrotreamiento, estudiando el efecto de dopaje por adición de vanadio vía mecánica y acuosa. Los sólidos se evaluaron en hidrosulfuración de tiofeno por 2h a 350°C aplicando sulfuración "In situ" con disulfuro de carbono por 2h, monitoreando la reacción por cromatografía gaseosa. Las conversiones obtenidas fueron estables, arrojando que la impregnación de vanadio favorece la actividad de los catalizadores sintetizados. Los NiMoS fueron más eficientes, observando la formación de VMoS.

Palabras Clave: Hidrotreamiento, Hidrosulfuración, Catalizador, NiMo, CoMo.

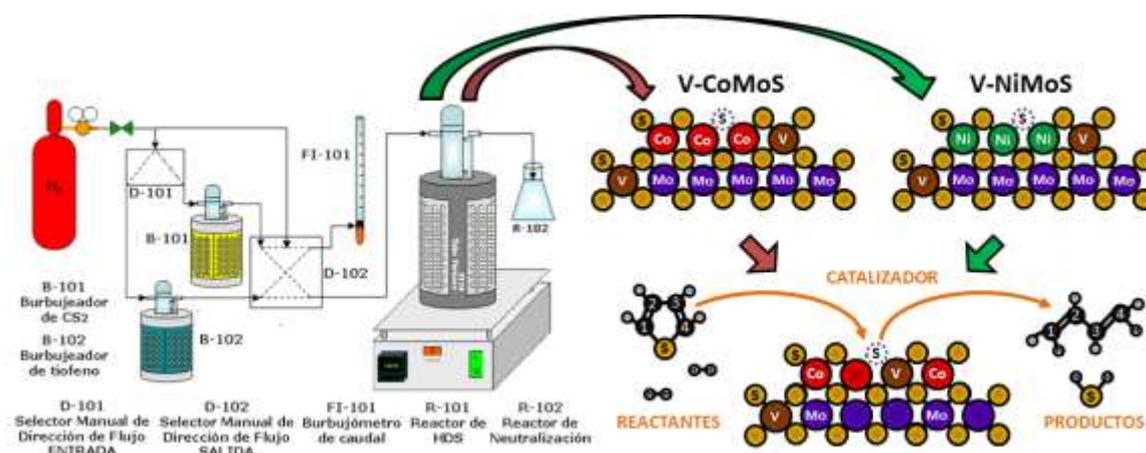
Abstract

NiMoS and CoMoS type catalysts supported in alumina were synthesized by the simultaneous impregnation method under a Ni (Co) / Mo 3/10 mass ratio; with total evaporation of the solvent at 80 ° C and calcination at 500 ° C for 5h. Being compared with commercial hydrotreating catalysts, studying the effect of doping by adding vanadium via mechanical and aqueous. The solids were evaluated in thiophene hydrodesulphurisation for 2 h at 350 ° C applying sulfuration "In situ" with carbon disulfide for 2 h, monitoring the reaction by gas chromatography. The conversions obtained were stable, showing that the impregnation of vanadium favors the activity of the synthesized catalysts. The NiMoS were more efficient, observing the formation of sulfur Mo-V phases.

Keywords: Hydrotreatment, Hydrodesulfurization, Catalyst, NiMo, CoMo.

Highlights

1. El tamaño de las macro partículas del soporte oscila entre los 10 y 100 micras; sin embargo, también se aprecian pequeñas incrustaciones de menor tamaño, cubriendo en algunos casos de forma parcial o total a la alúmina.
2. Se tienen fases mixtas de V/Co/Mo de 1/9/15 siendo esta fase la que predomina cubriendo totalmente al soporte y 4/4/70 que solo cubre parcialmente a la alúmina.
3. Al suministrar el vanadio por impregnación, se logra una mejor actividad; esto puede deberse a una distribución más homogénea del vanadio sobre la matriz catalítica



1. Introducción

La catálisis juega un papel de gran importancia en la mayoría de los procesos industriales, ya que aproximadamente el 60% de los compuestos químicos se obtienen por procesos catalíticos y en especial aquellos que involucran la producción de los combustibles a partir de derivados fósiles [1]. Por otro lado, la creciente demanda por resguardar y conservar el medio ambiente ha sido el motor que impulsa la optimización de estos procesos industriales con el objetivo de obtener combustibles más limpios. Es por ello que surge la necesidad de desarrollar catalizadores nuevos, mejorando propiedades como la actividad, selectividad y resistencia a la desactivación [2 y 3].

Típicamente dentro de la composición del crudo se encuentran impurezas como átomos de azufre, oxígeno, nitrógeno, metales pesados cuyos contenidos varían con el origen yacimiento [4]. Estas impurezas son eliminadas a través de procesos de hidrotratamiento, debido a que la presencia de los mismos trae serias consecuencias en los procesos aguas abajo del proceso de refinación, tales como corrosión y desactivación de los catalizadores; este último es causado principalmente por la deposición de sustancias carbonosas y metálicas en su superficie. Siendo el vanadio uno de estos metales pesados (abundante en el petróleo Venezolano) que interfieren en la vida útil de un catalizador dentro de una refinería, ya que el mismo se sitúa sobre los sitios activos del catalizador, neutralizándolos, ocurriendo de esta forma un efecto de dopaje del sitio activo [7, 5 y 6]; por lo que se desea estudiar este comportamiento de dopaje causado por el vanadio, a diversas relaciones y su efecto sobre la actividad en reacciones de hidrotratamiento, en particular la Hidrodesulfuración de tiofeno [1, 8 y 4].

2. Metodología Experimental

2.1.- Materiales y métodos: Las sales empleadas fueron: nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_7\text{Mo}_7\text{O}_{24}$); como soporte se empleó alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y el vanadio provino del metavanadato de amonio (NH_4VO).

2.2.- Preparación de los Catalizadores Comerciales: Los catalizadores comerciales estudiados (NiMo y CoMo en alúmina) son empleados comúnmente en procesos de hidrotratamiento de crudos venezolanos y están constituidos por un 10% en peso de Mo, y un 3% en peso de Ni(Co).

2.3.- Preparación de los Catalizadores Sintéticos: Se impregnaron las diversas sales sobre el soporte de forma simultánea y a una relación másica Ni(Co)/Mo porcentual de 3/10. Se calcinaron los sólidos en atmósfera estática a 500°C por 5 horas.

2.4.- Incorporación del vanadio: El vanadio fue incorporado por mezcla mecánica y por impregnación acuosa; ambos casos con una relación másica del 20%. En el segundo caso, el proceso se llevó a cabo a 80°C hasta evaporar completamente al solvente.

2.5.- Evaluación en Hidrodesulfuración (HDS): Se realizó la activación "In situ" a 350°C haciendo pasar 100mL/min de una corriente de hidrógeno saturada con disulfuro de carbono (CS_2) a 0°C por 2 horas. La HDS se hizo a 350°C haciendo pasar 100mL/min de una corriente de hidrógeno saturado a 0°C de tiofeno ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) por un lapso de 2h. Los

productos de la reacción fueron estudiados por inyecciones periódicas del gas de salida, en un cromatógrafo de gases con detector FID (Hewlett Packard, II-5890).

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1, se presentan la imagen de Microscopía Electrónica de Barrido para seis de los sólidos estudiados (tres de níquel y tres de cobalto), donde en general se puede decir que el tamaño de las macro partículas del soporte oscila entre los 10 y 100 micras; sin embargo, también se puede apreciar en esta imágenes, que sobre esta fase de alúmina se tienen pequeñas incrustaciones de tamaños significativamente menor, cubriendo en algunos casos de forma parcial o total a la alúmina.

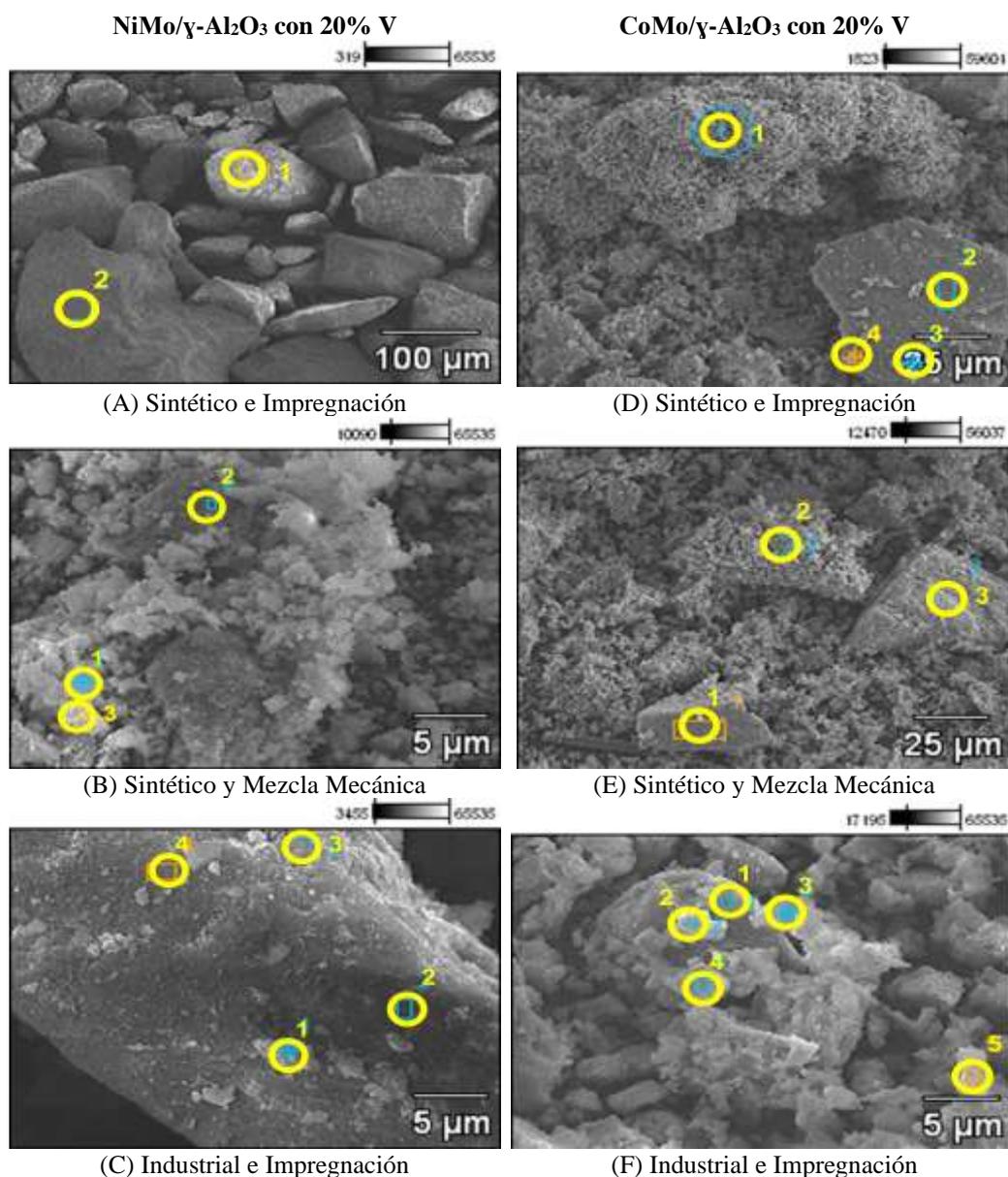


Figura 1. Microscopía Electrónica de Barrido después de la Hidrodesulfuración.

Por su parte, al analizar con mayor profundidad estas incrustaciones, se observan en la Tabla 1, que para el caso de los sólidos sintetizados a los cuales se les añadió vanadio vía impregnación acuosa se tienen fases mixtas con el vanadio en las relaciones especificadas en la tabla, en proporción aproximada de 1/9/15 de V/Ni/Mo y de 4/4/70 para V/Co/Mo, teniendo incluso una

estructura o fase de vanadio-molibdeno en relación 8 a 1 respectivamente (correspondiente al punto 1 de la imagen), siendo esta fase la que predomina, cubriendo totalmente al soporte, a diferencia de la fase rica en níquel o cobalto, que solo cubre parcialmente a la alúmina (ejemplo de los puntos 2, 3 y 4 de la imagen para el cobalto).

Tabla 1. Análisis Químico por EDX para los sólidos después de la HDS (Sigüe).

NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ con 20% V							CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ con 20% V						
Sintético e Impregnación (A)							Sintético e Impregnación (D)						
	O	Al	S	V	Ni	Mo		O	Al	S	V	Co	Mo
1	19,34	41,51	9,88	0,72	9,02	13,53	1	0,00	1,31	6,07	81,19	0,92	9,48
2	23,64	39,64	9,79	0,63	8,10	18,19	2	15,72	49,85	10,01	1,40	0,99	21,80
							3	0,00	7,30	15,38	3,42	4,19	69,72
							4	3,12	8,53	13,40	8,07	4,03	62,85

Tabla 1. Análisis Químico por EDX para los sólidos después de la HDS (Continuación).

NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ con 20% V							CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ con 20% V						
Sintético y Mezcla Mecánica (B)							Sintético y Mezcla Mecánica (E)						
	O	Al	S	V	Ni	Mo		O	Al	S	V	Co	Mo
1	25,20	39,67	4,75	15,83	2,04	12,51	1	4,33	38,35	15,32	5,69	4,07	32,25
2	13,14	43,17	12,23	5,09	4,27	21,90	2	0,00	2,50	7,80	54,51	2,07	32,55
3	0,00	14,56	5,11	72,57	0,39	7,37	3	16,69	42,43	9,49	2,40	0,50	28,49
Industrial e Impregnación (C)							Industrial e Impregnación (F)						
	O	Al	S	V	Ni	Mo		O	Al	S	V	Co	Mo
1	2,32	70,50	17,75	2,60	4,07	32,25	1	13,80	63,57	3,40	10,15	2,31	11,74
2	9,07	64,73	6,64	2,35	2,07	32,55	2	22,90	59,48	3,01	7,74	1,44	9,18
3	22,14	57,34	3,34	1,17	1,92	14,09	3	19,15	59,82	3,82	9,00	4,50	7,53
4	18,19	60,86	4,06	1,15	1,48	14,25	4	17,79	66,04	3,20	11,87	4,31	0,00
							5	22,25	66,03	3,12	10,03	1,38	0,00

En relación a la forma de incorporar el vanadio, se aprecia que para ambos metales, al suministrar el vanadio por impregnación, se logra una mejor actividad; esto puede deberse a una distribución más homogénea del vanadio sobre la matriz catalítica, a diferencia del procedimiento por mezcla mecánica, el cual puede traer una distribución no homogénea e incluso la presencia de aglomerados de vanadio, tal como lo muestra la Figura 2. En el primer caso, la distribución del vanadio, podría permitir una mejor interacción del mismo con los demás metales de la muestra, e incluso sobre el soporte de alúmina.

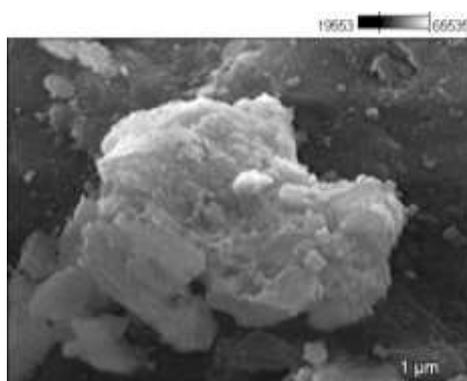


Figura 2. MEB de una incrustación típica de vanadio sobre el catalizador.

Cuando la incorporación del vanadio se hace vía mezcla mecánica, se observa una distribución superficial más uniforme, es decir, en estos casos, esa fase mixta promotor-vanadio se reparte totalmente sobre la superficie de la alúmina en proporciones más o menos similares al caso anterior. Por su parte, la incorporación sobre el catalizador comercial se aprecia que el mismo se deposita sobre la matriz, permaneciendo en mayores proporciones sobre los sólidos de cobalto, confiriéndole una actividad ligeramente superior al sólido de níquel.

Ahora cuando estudiamos el test catalítico, se presenta en la Tabla N°2 el grado de conversión promedio alcanzado por los diversos sólidos estudiados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a 350 °C, observándose el comportamiento

esperado para los catalizadores comerciales (tanto el de níquel como el de cobalto), que en presencia de vanadio, la desactivación de los mismos es inminente, pudiendo esto deberse al taponamiento de los poros del catalizador, así como la desactivación de los sitios activos.

Tabla 2. Conversión promedio en hidrodesulfuración de tiofeno de los catalizadores NiMoS y CoMoS.

Contenido de Vanadio	Catalizador NiMoS		Catalizador CoMoS	
	Industrial	Sintético	Industrial	Sintético
Mezcla Mecánica al 0%	100	59	100	71
Mezcla Mecánica al 20%	90	94	90	73
Impregnación al 0%	100	47	100	65
Impregnación al 20%	86	96	94	92

Sin embargo, para aquellos sólidos donde la intención era incorporar el vanadio dentro de la matriz del catalizador, se observa un comportamiento opuesto, mejorando significativamente la actividad catalítica, lo que hace inferir, que lograr obtener una distribución homogénea del vanadio sobre el catalizador NiMo y CoMo, arroja mejores resultados, teniendo así una estructura catalítica tri-metálica. Este comportamiento, favorece a los sólidos de níquel con una mayor actividad que para el cobalto, infiriendo una mejor afinidad química entre el vanadio y el níquel.

En la Figura 3 se plantea la estabilidad en el tiempo de los diversos catalizadores estudiados, observándose que el catalizador comercial de níquel, cuando se le incorpora vanadio, la actividad decrece a diferencia del sólido de cobalto que se mantiene estable en valor máximo de conversión; e incluso cuando el proceso se hace por vía mecánica, la actividad incrementa.

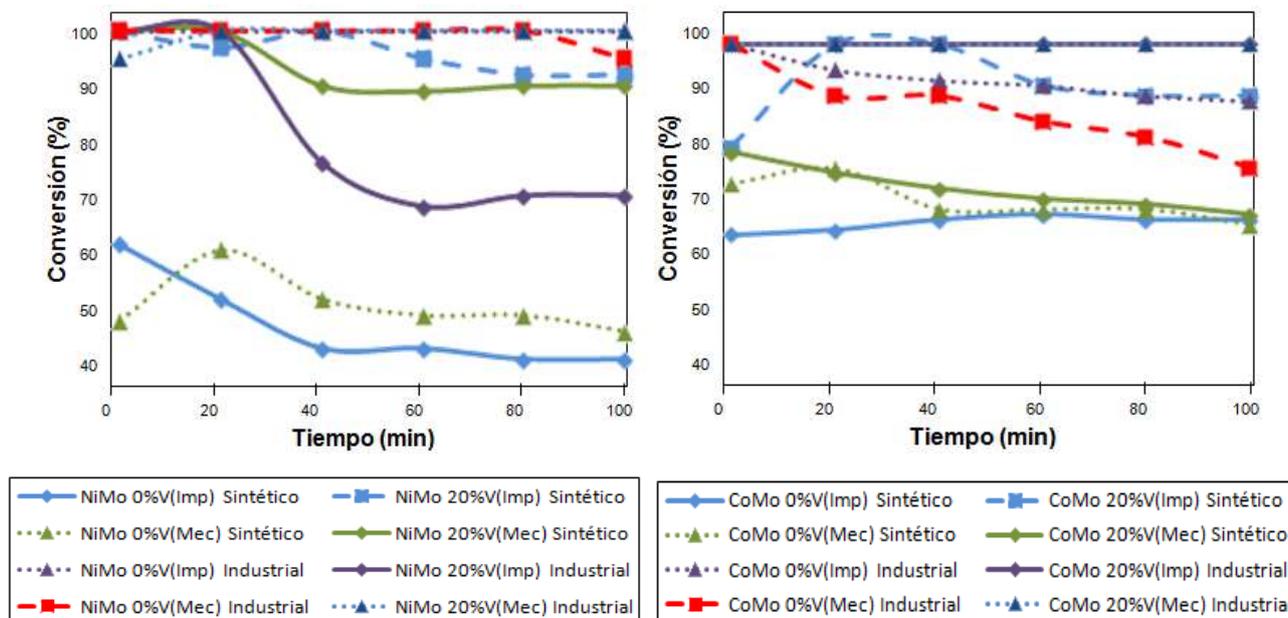


Figura 3. Conversión en HDS de los sólidos NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃.

Cuando al catalizador sintetizado se le incorpora vanadio vía impregnación la actividad es superior para ambos metales en relación a sus respectivos sólidos cuando se le añade vanadio por vía mecánica, favoreciendo este fenómeno la hipótesis inicial de que el vanadio favorece la actividad cuando se es incorporado desde el principio de la síntesis.

Cabe resaltar que las corridas en blanco (sin vanadio) fueron efectuadas por partida doble para verificar la tendencia de la actividad, observándose discrepancia únicamente para el sólido CoMo Industrial.

4. Conclusiones

El proceso de la etapa de calcinación mostró un rendimiento del 100%, arrojando partículas del soporte oscila entre los 10 y 100 micras con pequeñas incrustaciones cubriendo en algunos casos de forma parcial o total a la alúmina

Las conversiones son estables en el tiempo para la mayoría de los sólidos estudiados, observando que el vanadio afecta negativamente la actividad catalítica de los catalizadores comerciales pero de forma positiva a los sintetizados desde cero, arrojando conversiones altas para el sistema NiMoS.

Agradecimientos

- 1.- Al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico (CDCH-UCV), bajo el Proyecto Nro PI-08-8336-2011/1.
- 2.- Al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONACIT), bajo el Proyecto PEI Nro. 2011000336.
- 3.- Al Centro de Estudios Avanzados del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas.

Referencias

1. L. Carballo. Introducción a la catálisis heterogénea. UNAM (2002).
2. B. Yoosuk, J. Hyung, C. Song, C. Ngamcharussrivichai, P.Prasassarakich. *Catalysis Today*. 130 (2008) 14-23.
3. B.Yoosuk, C. Song, J Hyung, C. Ngamcharussrivichai, P.Prasassarakich.. *Catalysis Today*.149 (2010) 52-61.
4. C. Leyva, M Rana, F. Trejo, J. Ancheyta. *Catalysis Today*. 141 (2009) 168-175.
5. S.K. Maity, J. Ancheyta, F. Alfonso, J.A. V;azquez. *Catalysis Today*. 130 (2008) 405-410.
6. X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida. *Industrial Engineering and Chemistry Research*. 33 (1994) 218-222.
7. C.S. Kim, F.E. Massoth. *Fuel Processing Technology*. 35 (1993) 289-302.
8. M. Egorova y R. Prins, *Journal of Catalysis*. 225 (2004) 417-428.