

CATALIZADORES TIPO NiMoS DOPADOS CON VANADIO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

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

1 Dpto. de Química Aplicada, Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

2. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de Pipe, Venezuela.

(1*) Carolina.pfaff@gmail.com (2*) Douglasg5986@gmail.com

INTRODUCCIÓN

En los procesos industriales, el 85% de las reacciones químicas involucran catalizadores heterogéneos y en especial aquellos que involucran la producción de combustibles fósiles, donde la demanda es producir derivados cada vez más menos contaminantes; siendo los catalizadores empleados actualmente insuficientes para cubrir dichas exigencias ambientales, creándose la necesidad de desarrollar sólidos más activos, selectivos y resistentes a la desactivación (1, 2).

El crudo, está conformado por moléculas de hidrocarburos que en su mayoría contienen átomos de azufre, oxígeno, nitrógeno y metales pesados, que traen como consecuencia acciones desfavorables en el proceso y al ambiente; cuyos contenidos varían con el origen yacimiento (2, 3). Uno de estos metales (predominante en los crudos Venezolano) que interfieren en la vida útil de un catalizador dentro de una refinería, es el vanadio, ya que el mismo se deposita en los sitios activos del catalizador, neutralizándolos, ocurriendo de esta forma el dopaje de los mismos (4); por lo que se desea estudiar este fenómeno y su efecto en la actividad de reacciones de hidrotratamiento, entre ellas la Hidrodesulfuración (5, 6).

EXPERIMENTAL

Preparación de los Catalizadores Comerciales: El catalizador comercial NiMo/Al₂O₃ es empleado en el hidrotratamiento de crudos venezolanos y están constituidos por un 12% de Mo y 3% de Ni.

Preparación de los Catalizadores Sintéticos: Se impregnó Ni(NO₃)₂ y (NH₄)Mo₇O₂₄ sobre la γ -Al₂O₃ a una relación molar Ni/Mo de 3/12 y se calcinaron los sólidos a 500°C por 5 horas.

Incorporación del vanadio: El NH₄VO se incorporó con una relación molar del 20% por mezcla mecánica o por impregnación a cabo a 80°C hasta evaporar completamente al solvente.

Evaluación en Hidrodesulfuración (HDS): El sólido se activó "In situ" a 350°C con 100mL/min de H₂ saturada con CS₂ por 2 horas. Posteriormente se evaluó en HDS a 350°C con 100mL/min de H₂ saturado con C₄H₄S por un lapso de 100min. La salida del reactor fue analizada por cromatografía de gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En presencia de vanadio, la desactivación de los sólidos comerciales es inminente, debido al taponamiento de los poros y de los sitios activos. Sin embargo, para aquellos sólidos donde se incorporó vanadio de forma uniforme (vía impregnación), se observa el mejoramiento significativo de la actividad debido a una distribución homogénea de dicho metal 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 2D. En el primer caso, la distribución homogénea del vanadio, podría permitir una mejor interacción del mismo con los demás metales de la muestra, e incluso sobre los sitios ácidos de alúmina.

En la Figura, se muestra la MEB de los sólidos estudiados, donde se tienen partículas del soporte con tamaños que oscila entre las 10 y 100 micras; sin embargo, también se puede apreciar, 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. Para los sólidos preparados por impregnación se tienen fases mixtas V/Mo y V/Ni/Mo en proporción aproximada de 1/8 y 1/9/15 respectivamente. 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.

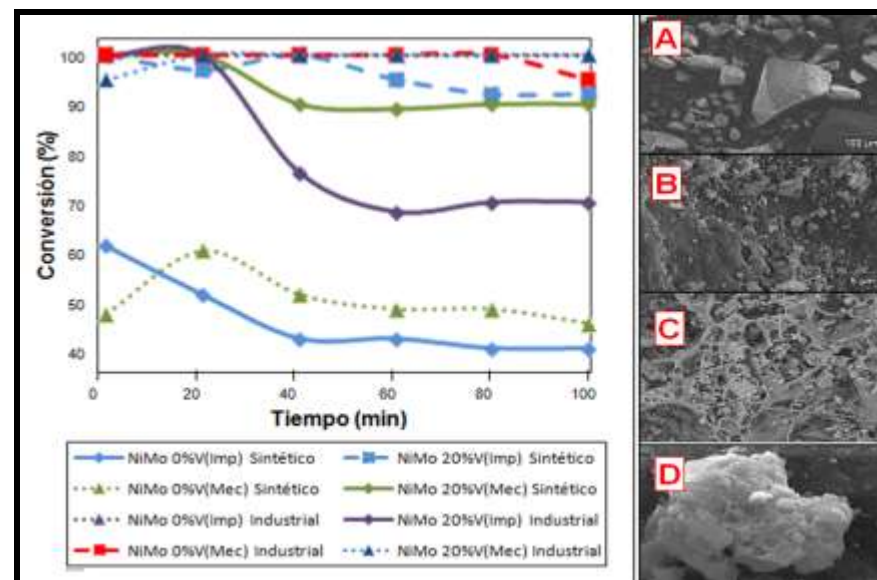


Figura 1. Conversión en HDS de C₄H₄S y MEB después de la Evaluación.

A) NiMo Industrial con V Impregnado, B) NiMo Sintético con V por Mezcla Mecánica, C) NiMo Sintético con V por Impregnación D) Fase mixta VMo en el NiMo Sintético.

CONCLUSIONES

- Se obtuvo 100% de conversión en la calcinación del NiMo.
- Las conversiones en HDS fueron estables en el tiempo.
- El vanadio afectó negativamente la actividad de los sólidos comerciales; pero positivamente la de los sintetizados.
- El tamaño de partícula oscila entre 2 y 50 micras.
- Se formó una fase mixta sulfuro de molibdeno-vanadio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- L. CARBALLO. *Introducción a la catálisis heterogénea* Distrito Federal (México). 1-7.2002
- C.S. KIM, ET AL *Fuel Processing technol* **1993**, 35, 289-302.
- C. LEYVA, ET AL. *Catalysis Today* **2009**, 141, 168-175.
- S.K. MAITY ET AL *Catalysis Today* **2008**, 130, 406-410.20.
- X. MA, ET AL. *Industrial Engineering and Chemistry Research* **1994**, 33, 218-235.
- Y. BOONYAWN, ET AL. *Catalysis Today* **2010**, 149, 52-6