



## EFFECTO DOPANTE DEL VANADIO EN CATALIZADORES TIPO CoMoS Y NiMoS, EMPLEADOS EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

Carolina Pfaff<sup>1</sup>, Douglas González<sup>1,2\*</sup>, Isis Martínez<sup>1</sup>, Joaquín Brito<sup>2</sup>, Yraida Díaz<sup>2</sup>

1 Lab. de Investigaciones, Dpto. de Química Aplicada, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas, Venezuela.

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

(\*) [Douglasg5986@gmail.com](mailto:Douglasg5986@gmail.com)

### Resumen

Se sintetizaron catalizadores tipo NiMo y CoMo soportados en alúmina a partir del nitrato de níquel (o cobalto) y heptamolibdato de amonio por el método de impregnación simultánea bajo una relación másica de Ni(Co)/Mo de 3/10; con evaporación total del solvente a 80°C y su calcinación a 500°C por 5h. Dichos sólidos fueron comparados con catalizadores comerciales de hidrotratamiento; estudiando el efecto de dopaje causado por la adición de vanadio por vía mecánica y acuosa. Los sólidos se evaluaron en hidrodesulfuración de tiofeno por 100min a 350°C aplicando una etapa previa de sulfuración "in situ" con disulfuro de carbono por 2h, monitoreando la reacción por medio cromatografía gaseosa FID. Las conversiones obtenidas fueron estables, arrojando que la impregnación de vanadio favorece la actividad de los catalizadores sintetizados. Para la molécula a desulfurar, los NiMo fueron más eficientes, observando la formación de fases mixtas sulfuro de molibdeno-vanadio con tamaño de partículas de 2 micras aproximadamente.

**Palabras Claves:** Catalizador, NiMo, CoMo, Hidrodesulfuración (HDS), tiofeno.

### Abstract

Were synthesized CoMo and NiMo catalysts supported on alumina from the nickel nitrate (or cobalt), and ammonium heptamolybdate by simultaneous impregnation method under a mass ratio Ni (Co) / Mo 3/10, with the solvent's evaporation to 80°C and calcination at 500 °C for 5h. There solids were compared to commercial hydrotreating catalysts; studying the doping effect caused by the addition of vanadium by mechanical and watery. Solids were evaluated in the hydrodesulfurization of thiophene for 100min to 350 °C applying a prior step of sulphidation "In situ" with carbon disulfide for 2h, monitoring the reaction by gas chromatography with FID. Conversions obtained were stable throwing that the impregnation of vanadium promotes the activity of the catalysts synthesized. The NiMo catalysts were more efficient, observing the formation of mixed phases of vanadium and molybdenum sulfide particle size of 2 microns.

**Keywords:** Catalyst, NiMo, CoMo, hydrodesulfurization (HDS), thiophene.



## 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 (7 y 8).

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.

Uno de estos metales pesados (abundante en el petróleo Venezolano) que interfieren en la vida útil de un catalizador dentro de una refinería, es el vanadio (2, 5 y 6), ya que el mismo se sitúa sobre los sitios activos del catalizador, neutralizándolos, ocurriendo de esta forma un efecto de dopaje del sitio activo del catalizador estructurado NiMoS y CoMoS; 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, 3 y 4).

## 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 ( $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ); como soporte se empleó alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y el vanadio provino del metavanadato de amonio ( $\text{NH}_4\text{VO}$ ).

### Preparación de los Catalizadores Comerciales.

1.- 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).

### Preparación de los Catalizadores Sintéticos.

1.- Se impregnaron las diversas sales sobre el soporte de forma simultánea y a una relación másica Ni(Co)/Mo porcentual de 3/10.



2.- Se calcinaron los sólidos en atmósfera estática a 500°C por 5 horas.

### Incorporación del vanadio.

1.- 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 llevo a cabo a 80°C hasta evaporar completamente al solvente.

### Evaluación en Hidrodesulfuración (HDS).

1.- Se realizó la activación "In situ" a 350°C haciendo pasar 100mL/min de una corriente de hidrógeno saturada con disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) a 0°C por 2 horas.

2.- La HDS se hizo a 350°C haciendo pasar 100mL/min de una corriente de hidrógeno saturado a 0°C de tiofeno (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) por un lapso de 100min. 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).

## Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presenta 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.

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.

Tabla 1. Conversión promedio en HDS de CoMoS y NiMos dopados.

Contenido de Vanadio	NiMo (Ind)	NiMo (Sin)	CoMo (Ind)	CoMo (Sin)
Mezcla Mecánica al 0%	100	59	100	71
Mezcla Mecánica al 20%	90	<b>94</b>	90	<b>73</b>
Impregnación al 0%	100	47	100	65
Impregnación al 20%	86	<b>96</b>	94	<b>92</b>

Ind: Industrial (Comercial) Sin: Sintético

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.

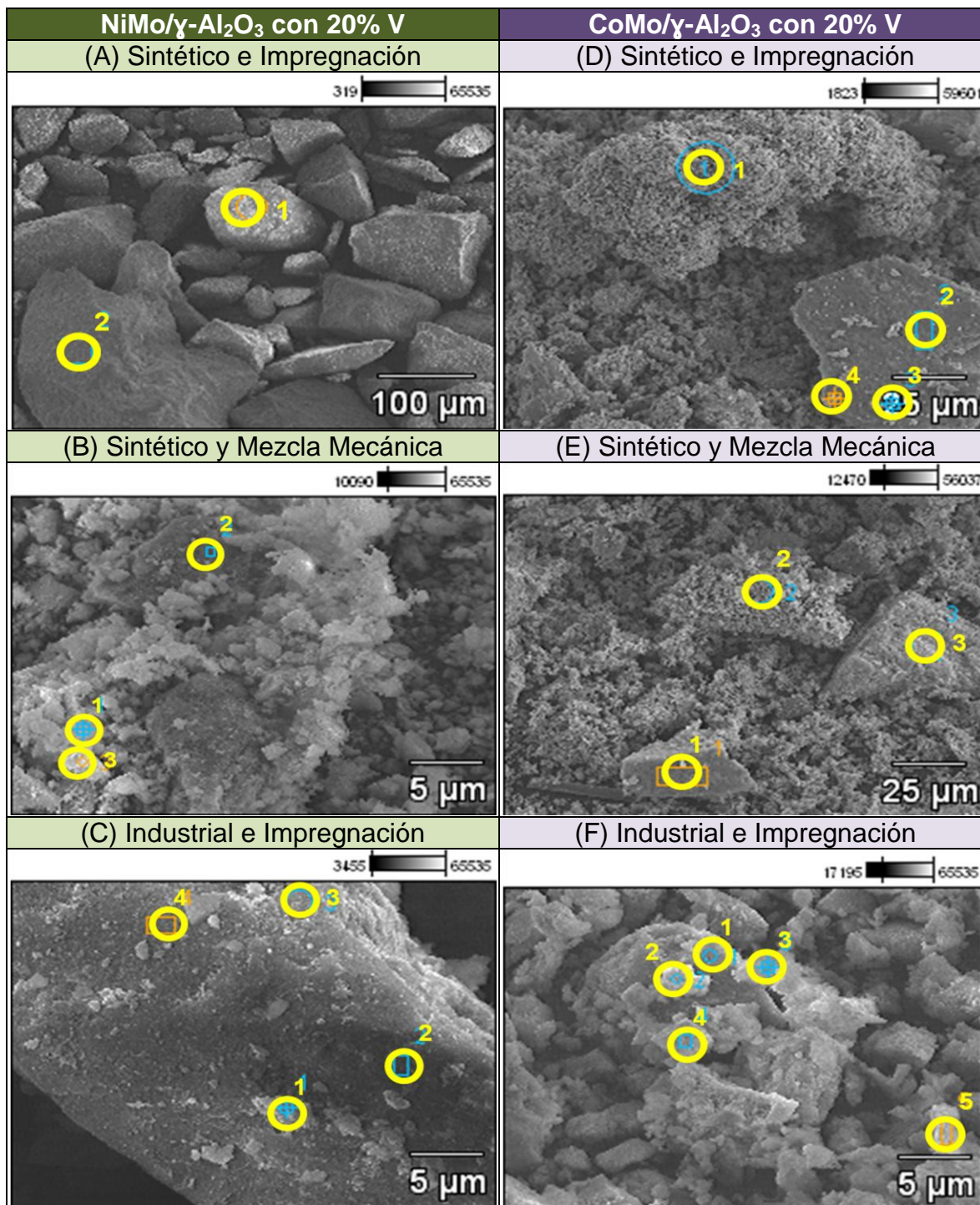


Figura 1. Microscopía Electrónica de Barrido después de la Hidrodesulfuración.

Tabla 2. Análisis Químico por EDX para los sólidos después de la HDS.

NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con 20% V						
Sintético e Impregnación (A)						
	O	Al	S	V	Ni	Mo
1	19,34	41,51	9,88	0,72	9,02	13,53
2	23,64	39,64	9,79	0,63	8,10	18,19
Sintético y Mezcla Mecánica (B)						
	O	Al	S	V	Ni	Mo
1	25,20	39,67	4,75	15,83	2,04	12,51
2	13,14	43,17	12,23	5,09	4,27	21,90
3	0,00	14,56	5,11	72,57	0,39	7,37
Industrial e Impregnación (C)						
	O	Al	S	V	Ni	Mo
1	2,32	70,50	17,75	2,60	4,07	32,25
2	9,07	64,73	6,64	2,35	2,07	32,55
3	22,14	57,34	3,34	1,17	1,92	14,09
4	18,19	60,86	4,06	1,15	1,48	14,25

CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con 20% V						
Sintético e Impregnación (D)						
	O	Al	S	V	Co	Mo
1	0,00	1,31	6,07	81,19	0,92	9,48
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
Sintético y Mezcla Mecánica (E)						
	O	Al	S	V	Co	Mo
1	4,33	38,35	15,32	5,69	4,07	32,25
2	0,00	2,50	7,80	54,51	2,07	32,55
3	16,69	42,43	9,49	2,40	0,50	28,49
Industrial e Impregnación (F)						
	O	Al	S	V	Co	Mo
1	13,80	63,57	3,40	10,15	2,31	11,74
2	22,90	59,48	3,01	7,74	1,44	9,18
3	19,15	59,82	3,82	9,00	4,50	7,53
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.

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.

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 2 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).

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 mas o menos similares al caso anterior.

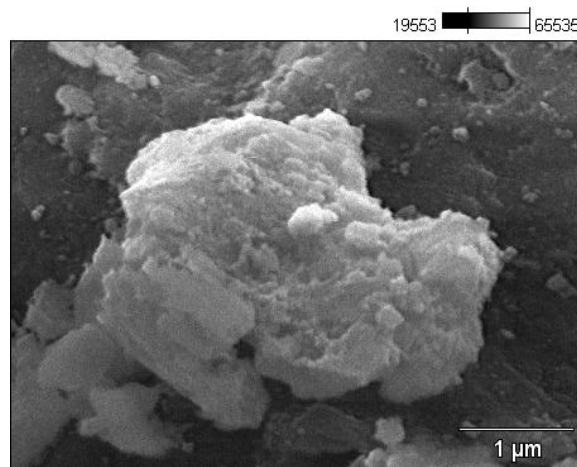


Figura 2. MEB de una incrustación típica de vanadio sobre el catalizador.

Cuando se estudia el comportamiento del vanadio 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.

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 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.

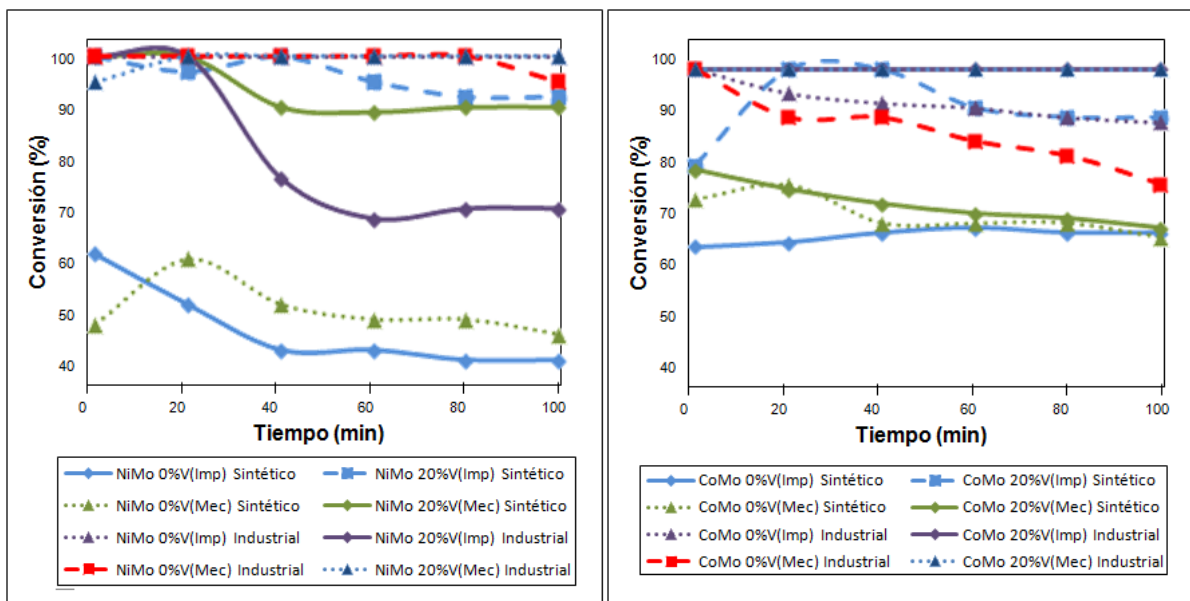


Figura 3. Conversión en HDS de los sólidos NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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.

### Conclusiones

- ✓ El rendimiento de la etapa de calcinación fue de 100% para los catalizadores NiMo y CoMo.
- ✓ Las conversiones son estables en el tiempo para la mayoría de los sólidos estudiados.
- ✓ La presencia de vanadio afectó negativamente la actividad catalítica en los catalizadores comerciales proporcionados.
- ✓ La adición de vanadio favoreció la actividad catalítica en los catalizadores sintetizados.
- ✓ Las conversiones obtenidas en los catalizadores NiMo sintetizados, son mayores en comparación con los catalizadores CoMo.



- ✓ El tamaño de partícula de los catalizadores sintetizados oscilan entre 2 y 100 micras.
- ✓ Se observó la formación de una fase mixta sulfuro de molibdeno-vanadio.

### Agradecimientos

Se agradece la ayuda financiera de los siguientes organismos:

- 1.- Consejo de Desarrollo Científico Humanístico (CDCH-UCV), bajo el Proyecto Individual Nro PI-08-8336-2011/1.
- 2.- Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONACIT), bajo el Proyecto Grupal Nro. 2011000336, coordinado por la Dra, Carolina Pfaff.

### Referencias bibliográficas.

- 1.- CARBALLO L. *Introducción a la catálisis heterogénea* Distrito Federal (México). 1-7.2002
- 2.- C.S. KIM, F.E. MASSOTH *Fuel Processing technol.* 35, 289-302.1993.
- 3.- EGOROVA MARINA, ET AL. *Journal of catalysis* 225, 417-427.2004.
- 4.- LEYVA CAROLINA, ET AL. *Catalysis Today* 141, 168-175.2009.
- 5.- S.K. MAITY ET AL *Catalysis Today* 130, 406-410.2008. *Study of accelerated*
- 6.- X-MA ET AL. *Industrial Engineering and Chemistry Research* 33. 218-235.1994.
- 7.- YOOSUK BOONYAWN, ET AL. *Catalysis Today* 130, 14-23.2008.
- 8.- YOOSUK BOONYAWN, ET AL. *Catalysis Today* 149, 52-6.2010.