

## EFFECTO DOPANTE DEL VANADIO EN CATALIZADORES TIPO COMOS, 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. (1\*) [Carolina.pfaff@gmail.com](mailto:Carolina.pfaff@gmail.com)

2. Lab. de Fisicoquímica de Superficies, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Altos de Pipe, Venezuela. (2\*) [Douglasg5986@gmail.com](mailto:Douglasg5986@gmail.com)

### 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 cada vez más limpios y menos contaminantes. Es por ello que surge la necesidad de desarrollar catalizadores nuevos, mejorando propiedades como la actividad, selectividad y resistencia a la desactivación (1, 3).

Dentro de la composición del crudo se encuentran impurezas como átomos de azufre, oxígeno, nitrógeno, metales pesados cuyos contenidos varían con el origen yacimiento (2). Uno de estos metales (abundante en el petróleo Venezolano) que interfieren en la vida útil de un catalizador dentro de una refinería, es el vanadio, ya que el mismo se deposita sobre los sitios activos del catalizador, neutralizándolos, ocurriendo de esta forma un efecto de dopaje del sitio activo del catalizador estructurado CoMoS (4); por lo que se desea estudiar este comportamiento de dopaje causado por el vanadio y su efecto sobre la actividad en reacciones de hidrot ratamiento, en particular la Hidrodesulfuración de tiofeno (5).

### EXPERIMENTAL

**Preparación de los Catalizadores Comerciales:** El catalizador comercial estudiado (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es empleado comúnmente en procesos de hidrot ratamiento de crudos venezolanos y están constituidos por un 10% en peso de Mo, y un 3% en peso de Co.

**Preparación de los Catalizadores Sintéticos:** Se impregnaron simultáneamente las diversas sales (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y (NH<sub>4</sub>)Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) sobre el soporte (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a una relación molar Co/Mo porcentual de 3/12 y se calcinaron los sólidos en atmósfera estática a 500°C por 5 horas.

**Incorporación del vanadio:** El vanadio (NH<sub>4</sub>VO) fue incorporado por mezcla mecánica y por impregnación acuosa; ambos casos con una relación molar del 20%. En el segundo caso, el proceso se llevo a cabo a 80°C hasta evaporar completamente al solvente.

**Evaluación en Hidrodesulfuración (HDS):** Se realizó la activación "In situ" a 350°C haciendo pasar 100mL/min de una corriente de H<sub>2</sub> saturada con CS<sub>2</sub> por 2 horas. Posteriormente se evaluó en HDS a 350°C haciendo pasar 100mL/min de H<sub>2</sub> saturado con C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S por un lapso de 100min. La salida del reactor fue analizada por cromatografía de gases con detector FID (Hewlett Packard, II-5890).

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presenta el grado de conversión alcanzado por los diversos sólidos, observándose que los

sólidos comerciales se desactivan debido al taponamiento de los poros del catalizador, así como la desactivación de los sitios activos a causa del vanadio. Sin embargo, aquellos sólidos donde el vanadio se incorpora en la matriz de forma homogénea, se observa un comportamiento opuesto, mejorando significativamente la actividad catalítica, teniendo así una estructura catalítica tri-metálica.

**Tabla 1.** Conversión promedio en HDS de CoMo dopados.

Contenido de Vanadio	Industrial	Sintetizado
Mezcla Mecánica al 0%	100	71
Mezcla Mecánica al 20%	90	73
Impregnación al 0%	100	65
Impregnación al 20%	94	92

En la Figura 1, se presentan la MEB, donde en general se puede decir que el tamaño de las macro partículas del soporte oscila entre los 10 y 100 micras. También se aprecia, que sobre esta fase de alúmina se tienen pequeñas incrustaciones de menor tamaño, cubriendo parcial o total a la alúmina. Para el caso de los sólidos por impregnación se tienen fases mixtas con vanadio en relación 4/4/70 para V/Co/Mo, presentando una fase de V-Mo en relación 8/1 respectivamente (en el punto 1).

### CONCLUSIONES

- Se obtuvo 100% de conversión en la calcinación del CoMo.
- 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. LEYVA, ET AL. *Catalysis Today* 2009, 141, 168-175.
- M. EGOROVA, ET AL. *J. of catalysis* 2004, 225, 417-427.
- 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.

**Figura 1.** MEB-EDX de los CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de la HDS.

