

Hidrotratamiento de un destilado intermedio en presencia de catalizadores NiMo/Al₂O₃. Efecto de la concentración de Ni

Rubio Argüelles Job Rafael, Tobón Gómez Maurilio*,
Avalos Bravo Armando Tonatiuh, Sánchez Minero José Felipe

Instituto Politécnico Nacional, ESQIE, UCyEH, Departamento de Ingeniería Química Petrolera
Zacatenco, México, D.F., CP 07738.

*tobon_999@hotmail.com

Fecha de aceptación: 4 de Septiembre de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El efecto que presenta el Ni (0, 5.0, 7.5 y 10.0% peso) en un catalizador NiMo/Al₂O₃ fue evaluado en una reacción de hidrotratamiento de un destilado intermedio (200 a 300 °C) proveniente de un aceite crudo Maya. Los resultados muestran que la incorporación de Ni favorece la eliminación de azufre presente en el destilado. Además, se observa que el Ni promueve la hidrogenación de hidrocarburos insaturados, como es el caso de los aromáticos, los cuales se saturan hasta formar naftenos. Por lo tanto, el catalizador NiMo/Al₂O₃ con 10% en peso de Ni alcanza una mayor actividad para el hidrotratamiento del destilado intermedio.

Palabras clave: hidrotratamiento, destilados intermedio, catalizador, níquel.

ABSTRACT

The effect of Ni (0, 5.0, 7.5 and 10.0 wt%) in a NiMo/Al₂O₃ catalyst was evaluated using a hydrotreatment reaction of middle distillate (200 to 300 °C) from Maya crude oil. The results show that the incorporation of Ni favors the elimination of sulfur species located in the middle distillate. Besides, the Ni promotes the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons, such as aromatic, which are saturated to form naphthenes. Therefore, the NiMo/Al₂O₃ catalyst with 10 wt% of Ni reaches a higher activity for the hydrotreatment of the middle distillate.

Key words: hydrotreatment, middle distillate, catalyst, nickel.

INTRODUCCIÓN

La industria petrolera es y seguirá siendo la principal fuente de energía. Sin embargo, al paso del tiempo es necesario desarrollar nuevos procesos de refinación que permitan el tratamiento de aceites crudos y destilados con una mayor concentración de compuestos contaminantes de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales (Kirkwood y Longley, 1995). Por otro lado, la legislación ambiental es cada vez más rigurosa, siendo necesaria la producción de combustibles cada vez más limpios (NOM-086-SERMARNAT-SENER-SCFI-2005).

En particular, una de las fracciones que requieren un estudio detallado son los destilados intermedios, los cuales son la base del combustible diésel y turbosina. Esta fracción presenta una alta concentración de compuestos de azufre y nitrógeno, así como aromáticos, los cuales deben ser hidrogenados para elevar el índice de cetano de dichos combustibles.

Una de las alternativas para la solución del problema anterior es el diseño de nuevos materiales catalíticos que presenten una alta actividad para el hidrotreamiento. En la literatura existen diversos trabajos relacionados con el cambio o modificación de catalizadores (Lecrenay et al., 1998; Xiang et al., 2007). Sin embargo, en la mayoría de estos estudios se ha utilizado solo una molécula modelo, la cual no es representativa de la mezcla real.

Además, uno de los aspectos más importantes a considerar durante el diseño de un catalizador es la presencia de un promotor catalítico, el cual promueva las reacciones de hidrogenación. Así, estudios previos (Lecrenay et al., 1998; Holbrook et al., 2013; Vít et al., 2014; Enderle y Gates, 2003) revelan que tanto el níquel (Ni) como el cobalto (Co), platino (Pt), paladio (Pd) o renio (Re), pueden ser buenos promotores de reacciones de hidrogenación, siendo el Ni el que más se ha utilizado debido a su menor costo a nivel industrial.

A partir de lo anterior, en este trabajo se estudió el efecto del níquel (Ni) en un catalizador NiMo/Al₂O₃ durante su evaluación en presencia de un destilado intermedio (200-300 °C) proveniente de un aceite crudo Maya.

METODOLOGÍA

Para este estudio se prepararon cuatro catalizadores de NiMo soportados sobre γ -Al₂O₃ con diferente concentración de Ni (0, 5, 7.5 y 10 % en peso). Los metales fueron depositados sobre la superficie del soporte mediante el método de impregnación incipiente. Primero, se realizó la deposición de la fase activa de Mo utilizando una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado [(NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O]. Posteriormente, se realizó la deposición del Ni utilizando una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂•6H₂O].

La actividad catalítica fue evaluada con un reactor intermitente. Previo a la reacción, el catalizador fue sulfurado en un reactor en U fluyendo una mezcla de ácido sulfhídrico/hidrogeno (15/85 H₂S/H₂) a 400 °C durante 2 h. El catalizador activado (0.5 g) fue incorporado al reactor, luego se adicionaron 80 mL de un destilado intermedio de aceite crudo Maya (200-300°C). La reacción se llevó a cabo a 300 °C y 800 psi durante 2, 4 y 6 h. Los productos de la reacción fueron caracterizados para establecer su masa molecular (ASTM D2224), densidad (ASTM D7042), índice de refracción (ASTM D1218) y concentración de azufre elemental (ASTM D7039).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra la concentración de azufre elemental en función del tiempo de reacción para cada uno de los catalizadores estudiados. Los resultados muestran una remoción casi nula de azufre cuando el catalizador no contiene Ni. Esto confirma la necesidad de que el catalizador de hidrotratamiento cuente con un promotor catalítico.

Por otro lado, se observa que conforme se incrementa el contenido de Ni en el catalizador se mejora la remoción de azufre. Así, después de 6 horas de reacción, se alcanza una remoción de azufre del orden de 21, 24 y 27% cuando se utilizan catalizadores con 5, 7.5 y 10% de Ni, respectivamente.

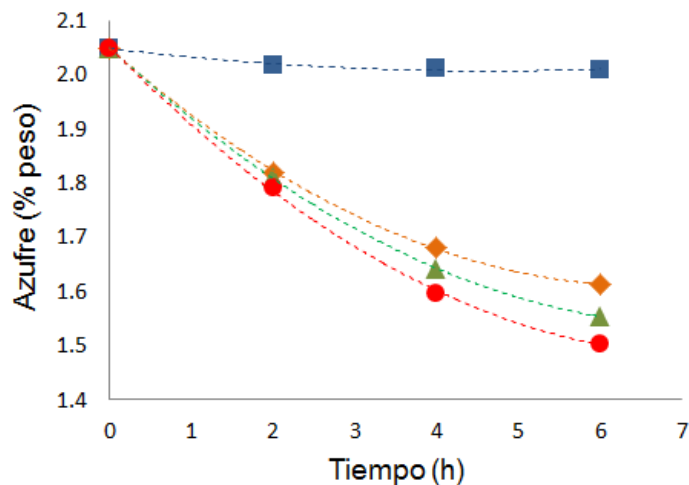
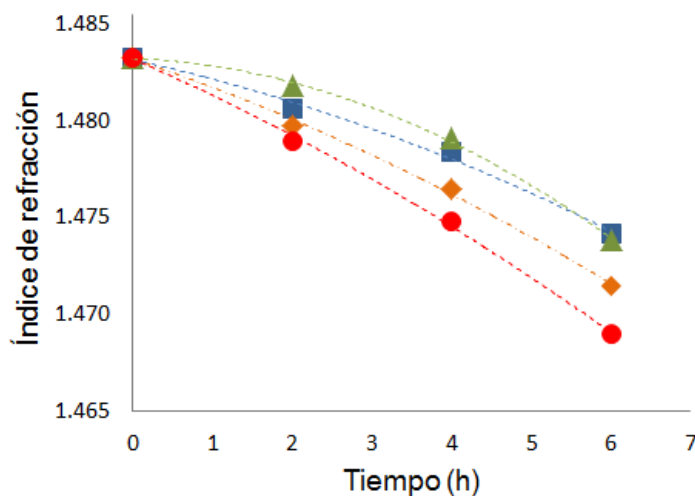


Figura 1. Concentración elemental de azufre en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores: Mo/Al₂O₃ [■], NiMo/Al₂O₃ (5%) [◆], NiMo/Al₂O₃ (7.5%) [▲] y NiMo/Al₂O₃ (10%) [●].

En la figura 2 se muestra el valor de índice de refracción, densidad absoluta y masa molecular del destilado intermedio evaluado con diferentes catalizadores. Los resultados de índice de refracción muestran una disminución en su valor cuando se incrementa el tiempo de reacción, así como la concentración de Ni en el catalizador.



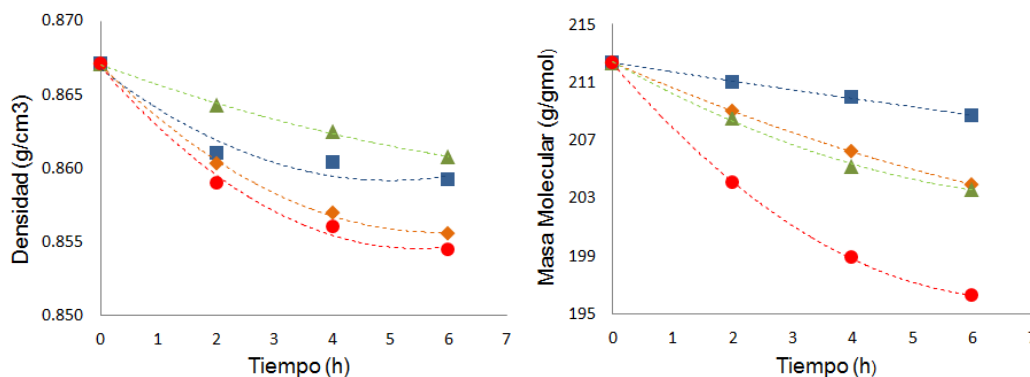


Figura 2. Índice de refracción, densidad absoluta y masa molecular del destilado intermedio evaluado con diferentes catalizadores: Mo/Al₂O₃ [■], NiMo/Al₂O₃ (5%) [◆], NiMo/Al₂O₃ (7.5%) [▲] y NiMo/Al₂O₃ (10%) [●].

Por su parte, la densidad absoluta y masa molecular del destilado intermedio hidrotreatado muestra un comportamiento similar al de su índice de refracción. Así, conforme aumenta el tiempo de reacción y la concentración de Ni, se observa una disminución en el valor de estas propiedades. En particular, los valores de estas propiedades indican que la presencia de Ni en el catalizador favorece la hidrodesulfuración del destilado, removiendo átomos de azufre por átomos de hidrogeno, los cuales presentan menor peso atómico y por tanto, reducen el valor de densidad y masa molecular.

Con el propósito de analizar más detalladamente el efecto del Ni en la hidrogenación del destilado intermedio, se calculó el valor de carbón nafténico y aromático (Figura 3) que presenta este corte tratado mediante el método n.d.M. (Riazi, 2005). Los resultados muestran una disminución en la concentración de carbón aromático conforme se incrementa la concentración de Ni en el catalizador, mientras que el contenido de carbón nafténico aumenta al incrementarse la concentración de Ni. Esto puede deberse a la saturación de algunos anillos bencénicos de moléculas presentes en este corte, formando naftenos y confirmando así el potencial hidrogenante del Ni.

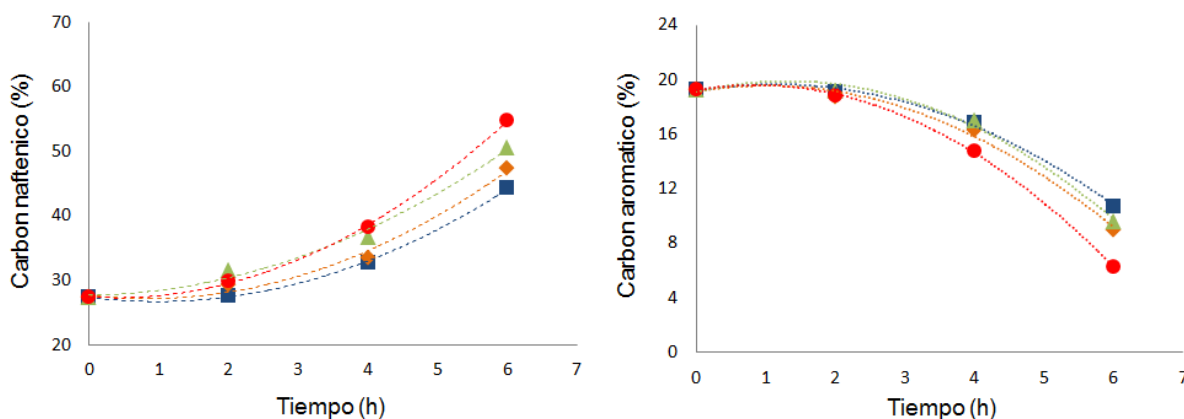


Figura 3. Carbón nafténico (%C_N) y aromático (%C_A) presente en el destilado intermedio tratado con diferentes catalizadores: Mo/Al₂O₃ [■], NiMo/Al₂O₃ (5%) [◆], NiMo/Al₂O₃ (7.5%) [▲] y NiMo/Al₂O₃ (10%) [●].

CONCLUSIONES

Con base a los resultados alcanzados para el hidrotratamiento de un destilado intermedio. Se llega a la conclusión que al usar un precursor de Ni en Mo/Al₃O₂ y modificando la concentración del mismo, se observa una mejor remoción de azufre con relación al tiempo de reacción; demostrando que el rendimiento del catalizador es mayor sobre los otros analizados en este trabajo. Lo que señala una mayor conversión a productos ligeros y una eliminación significativa de azufre, logrando un contenido de contaminantes mínimo.

REFERENCIAS

- Enderle B., Gates B. C. (2003). Alkene hydrogenation catalyzed by rhenium carbonyls bonded to highly dealuminated y zeolite: spectroscopic characterization of the working catalyst, *Journal of Molecular Catalysis*, 204-205: 473-481
- Holbrook B. O. M., Rajagopalan R., Dronvajjala K., Choudhary Y., Foley H. C. (2013). Molecular sieving carbon catalysts for liquid phase reactions: Study of alkene hydrogenation using platinum embedded nanoporous, *Journal of Molecular Catalysis*, 367: 61-68
- Kirkwood R. C., Longley A. J. (1995). Clean Technology and the Environment, Blackie Academic & Professional. Ed. Chapman & Hall, p.34
- Lecranay E., Sakanishi K., Mochida I., Suzuka T. (1998). Hydrodesulfurization activity of como and NiMo catalysts supported on some acidic binary oxides, *Applied Catalysis*, 175: 237-243
- Riazi M. R. (2005). Characterization and Properties of Petroleum Fractions. 1^a Ed. ASTM International, p. 45-48
- SEMARNAT, SENER, SCFI. (2005) Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005
- Vít Z., Kaluza L., Gulkova D. (2014). Comparison of nitrogen tolerance of PdMo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization of model compounds, *Fuel*, 120: 86-90
- Xiang L., Wang A., Egorova M., Prins R. (2007). Kinetics of the HDS 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, 250: 283-293