

Recuperación de aceite matricial y mejoramiento de la densidad (API) de crudos pesados y extrapesados, mediante el hidroprocesamiento *in-situ*

Fátima Arias Ruiz (1), Merced Martínez Rosales (2)

1 [Licenciatura Químico, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: f.ariasruiz.ugto.mx

2 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales Y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: mercedj@ugto.mx

Resumen

El uso de catalizadores durante el hidrotratamiento del petróleo pesado es requerido debido a que los crudos extraídos tienen como característica una alta viscosidad, alta densidad y alta concentración de heteroátomos entre ellos el azufre. Por ello, desde hace décadas, se trata de formular catalizadores soportados en alúmina, otros soportes puros y modificados, incluyendo metales de transición como níquel, cobalto, molibdeno, tungsteno por separado y mezclados para con ellos poder hacer más eficaz el proceso de hidrotratamiento, que incluye, además la hidrosulfuración y con ello disminuir las propiedades indeseables. En esta oportunidad se busca preparar un soporte por el método de hidrotratamiento, que aunque es un proceso lento, se pueden lograr buenos resultados como un buen ordenamiento en el material y un área superficial mayor a los 800 m²/g. Posteriormente, impregnar el soporte con los metales mencionados y evaluarlos en una reacción con una molécula modelo.

Abstract

The use of catalysts for hydrotreating heavy oil is required because the crudes are extracted as feature a high viscosity, high density and high concentration including sulfur heteroatoms. Therefore, for decades, it is formulating catalysts supported on alumina, other pure and modified brackets, including transition metals such as nickel, cobalt, molybdenum, tungsten separately and mixed to them to make more effective hydrotreating process, that further includes hydrodesulfurization and thus reduce the undesirable properties. This time it seeks to prepare a support by the method of hydrotreating, although it is a slow process and can achieve good results as a good system in material and a surface area greater than 800 m² / g. Subsequently impregnating the support with the mentioned metals and evaluated in a reaction with a molecule model.

Palabras Clave

Crudo de petróleo; Catalizadores soportados; Hidrotratamiento; Alúmina;

INTRODUCCIÓN

El petróleo se caracteriza por tener una alta viscosidad, alta densidad, alto contenido de carbono, asfáltenos y heteroátomos [1]. En las refinerías el crudo pesado se trata para obtener diferentes derivados como son la gasolina, olefinas, asfalto, etc. Las características principales del petróleo crudo son la gravedad API, y el contenido de azufre. La gravedad API indica que tan pesados o livianos son en su totalidad, los crudos más pesados tienen proporciones más altas de moléculas grandes. El contenido de azufre es el que más afecta en el proceso de refinación, este puede desactivar los catalizadores, provocar la corrosión en el equipo, también el azufre en los combustibles provoca la emisión de compuestos de azufre (SO_x) al ambiente [2].

El uso de catalizadores para el tratamiento del petróleo se puede ver en las reacciones del proceso de hidrotratamiento en el cual se llevan a cabo reacciones para la eliminación de los heteroátomos como el azufre. El hidrotratamiento especial para la eliminación de azufre se llama hidrodesulfuración (HDS).

Sabemos que hay dos tipos de catalizadores los soportados y los no soportados, cada uno tiene sus ventajas y desventajas. Los catalizadores soportados son más comúnmente usados debido a su soporte con alta área superficial disponible para fases activas (usualmente metales) que son los responsables de la actividad catalítica en el soporte. Los catalizadores no soportados son menos costosos que los catalizadores soportados debido a que no requiere una matriz sólida [3].

En este trabajo se prefirió el uso de un catalizador soportado, sintetizado por un proceso hidrotermal, como soportes es muy común el uso de la alúmina, esto debido las ventajas que ofrece este material como por ejemplo: propiedades texturales favorables, alta estabilidad termal, provee estructuras ordenadas, alta área superficial y gran volumen y diámetro de poro [4]. La alúmina más

utilizada es la γ -alúmina, la cual posee una estructura tipo espinela, la cual consiste en un arreglo tetragonal.

De entre los elementos de transición, el Ni, Pt, Pd, Rh, Ir y Ru constituyen los metales más utilizados en la elaboración de catalizadores experimentales e industriales en hidrogenación. Otros elementos utilizados para este fin han sido el Cr, Mo, W, Cu, y Zn. El Ni destaca como uno de los agentes activos más utilizados. Por su actividad, se le clasifica como un hidrogenante fuerte, capaz de saturar dobles y triples enlaces, así como al anillo bencénico con baja selectividad [5].

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales utilizados son: Pluronic P-123, Isopropóxido de aluminio, Etanol Anhidro, Ácido Nítrico y Ácido Clorhídrico.

La síntesis se realizó siguiendo una metodología propuesta [3]: Se realizaron dos soluciones A y B. La solución A contenía Etanol anhidro con isopropóxido de aluminio, esto con un calentamiento y agitación constante. La solución B contenía Pluronic P-123 con etanol anhidro, también se calentó y agito constantemente, después se procedió a adicionar ácido nítrico y dependiendo de la síntesis se adicionada HCl/ H_2O en distintas proporciones.

Al finalizar la preparación de las soluciones A y B se mezclan y se ponen a reaccionar con calentamiento y agitación constante para después dejar en añejamiento durante 5 días con calentamiento constante.

Posteriormente se procedió a impregnar con heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel en proporciones definidas.

Estos fueron caracterizados por: fisisorción de nitrógeno (S_{BET}), también se utilizó difracción de rayos X de ángulo bajo (DRX) y también Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Siguiendo los pasos de la metodología se procedió a realizar la síntesis de la alúmina como soporte del catalizador, para después pasar a impregnar con los metales de transición. Algunas imágenes de los pasos intermedios se muestran en la IMAGEN 1 muestra la alúmina sintetizada antes de calcinación y en la IMAGEN 2 se muestra el resultado de la alúmina ya calcinada.



IMAGEN 1: Alúmina antes de calcinar



IMAGEN 2: Alúmina calcinada

Se procede a realizar la caracterización del material.

Se caracteriza primero con adsorción y desorción de nitrógeno obteniendo la IMAGEN 3 en ella se

puede ver que las isotermas obtenidas son de Tipo IV lo que nos indica que es un material poroso. La histéresis de la Alúmina con HCl/H₂O igual a 2, 1.25, 0.6 y 0.4 es de Tipo 1, lo que indica que tiene un tamaño de poro pequeño, mientras que la Alúmina con HCl/H₂O igual a 0.2 y 0 tienen una histéresis de Tipo 3, lo que indica un tamaño de poro grande.

El área de la alúmina va desde 320m²/g para Alúmina 2 hasta 741 m²/g para Alúmina 0. Se nota que el área y el volumen de poro aumentan conforme aumenta la cantidad de agua en la síntesis.

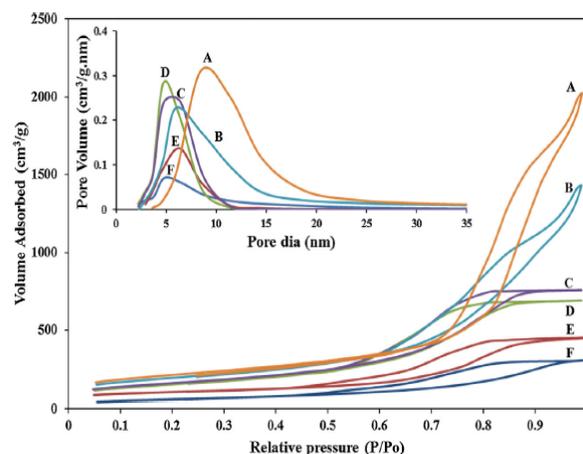


IMAGEN 3 Adsorción-desorción de nitrógeno (A-Alúmina 0, B-Alúmina 0.2, C-Alúmina 0.4, D-Alúmina 0.6, E- Alúmina 1.25, F- Alúmina 2).

El siguiente método fue por DRX de ángulo bajo los resultados se muestran en la IMAGEN 4. Se puede observar que todos los materiales tienen un pico en aproximadamente 0.8° lo que corresponde a una estructura mesoporosa ordenada y con ello podemos inferir que posee un diámetro de poro grande.

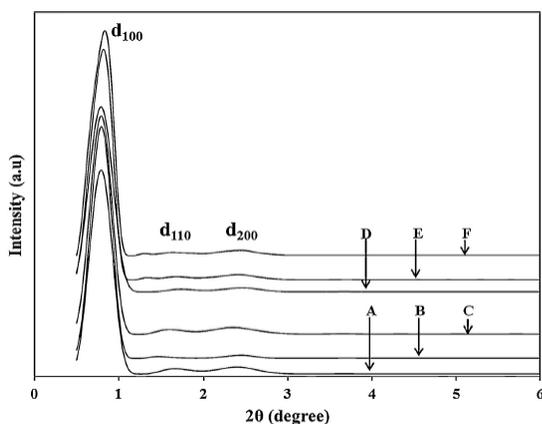


IMAGEN 4: DRX de ángulo bajo nitrógeno (A-Alúmina 0, B-Alúmina 0.2, C-Alúmina 0.4, D-Alúmina 0.6, E- Alúmina 1.25, F-Alúmina 2).

Por último se tiene FTIR su espectro se muestra en la IMAGEN 5. Se puede observar que todos los materiales muestran un pico en una longitud de onda de $3000-3700\text{cm}^{-1}$ que corresponde a los grupos hidroxilo de las moléculas de agua, otro pico se muestra en 1550 y 1425cm^{-1} que se atribuyen a los enlaces Al-O-Al y Al-O presentes en los materiales.

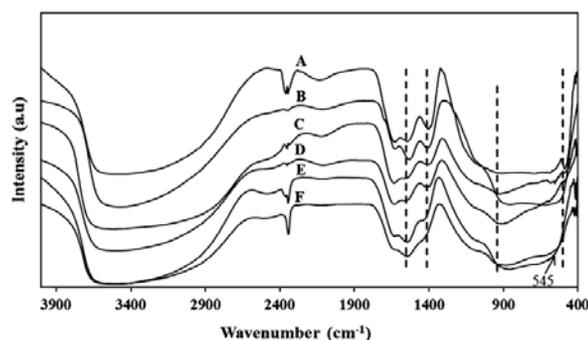


IMAGEN 5: FTIR (A-Alúmina 0, B-Alúmina 0.2, C-Alúmina 0.4, D-Alúmina 0.6, E- Alúmina 1.25, F-Alúmina 2).

CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de alúmina con diferentes proporciones de ácido, esto para crear alúmina con características variadas y en base a su caracterización ver cuál es mejor. Como se mencionó antes se pudo observar que mientras

menos ácido tengo la síntesis la alúmina se forma mejor y tiene mejores propiedades como un área superficial mayor y un diámetro de poro más grande. Por lo tanto se podría modificar la técnica para probar con cantidades menores de ácido a las concentraciones más bajas, debido a que si un déficit de ácido provoca mejores resultados, con un volumen menor deben de mejorar los resultados.

Debido a la caracterización se puede saber que nuestro catalizador es ordenado y que su área superficial es grande.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Dr. Merced Martínez Rosales por aceptarme en su laboratorio, guiarme durante el proceso y darme la oportunidad de abrir mis horizontes hacia la investigación.

También agradezco a familiares y amigos por apoyarme durante el proceso de este verano.

REFERENCIAS

- [1] N. N. Nassar, M. M. Husein, (2010), Ultradispersed particles in heavy oil: Part I, preparation and stabilization of iron oxide/hydroxide, Fuel Processing Technology, Volumen 91, pp. 164-168, doi:10.1016/j.fuproc.2009.09.007
- [2] Mathpro, 2011, Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultra bajo de azufre, icct The International Council On Clean Transportation.
- [3] Pereira Almaso P., 2007, Ultradispersed Catalyst Compositions And Methods Of Preparation, Internationa Application Published Under The Patent Cooperation Treaty.
- [4] S. Badoga, R. V. Sharma, A.K. Dalai, J. Adjaye, (2015), Synthesis and characterization of mesoporous aluminas with different pore sizes: Application in NiMo supported catalyst for hydrotreating of heavy oil, Applied Catalysis A: General, Volumen (489), pp. 86-97. doi: 10.1016/j.apcata.2014.10.008
- [5] G. Pérez López, Actividad Y Desactivación De Catalizadores De Ni Soportados En Óxidos Mixtos De Alúmina Y Titania, (1997), Tema de Tesis que para obtener el grado de Maestría En Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.