

## Evaluación por Microscopía Electrónica de Cambios Químicos Generados en Catalizadores Gastados de HDT

S. Pinto-Castilla <sup>a\*</sup>, M. Morgado-Vargas <sup>b</sup>, R. Del Toro <sup>a</sup>, E. Brito Suárez <sup>a,c</sup>, D. Cuevas Celis <sup>a</sup>, B. Hennig De Chellis <sup>a</sup>, J.L. Brito <sup>a,c</sup>.

<sup>a</sup> Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Química “Dr. Gabriel Chuchani”, Laboratorio de Físicoquímica de Superficies. Caracas, Venezuela.

<sup>b</sup> Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Química “Dr. Gabriel Chuchani”, Unidad de Microscopía Electrónica. Caracas, Venezuela.

<sup>c</sup> Biomass to Resources Group, Universidad Regional Amazónica IKIAM, Ecuador.

\*Autor de Correspondencia, correo: cspc99@gmail.com.

Recibido: 16-02-22. Aceptado: 21-07-22.

Publicado: 27-09-22.

### RESUMEN

La Microscopía Electrónica de Barrido con detector de rayos X para microanálisis (EDX) y mapeo, es una poderosa herramienta para la caracterización química de los materiales, por ello se empleó esta técnica para determinar la composición y distribución de los elementos mayoritarios en un catalizador gastado, utilizado en una unidad venezolana de Hidrotratamiento (HDT), así como los cambios que se generaron al someter el catalizador a diferentes ambientes de tipo oxidante, carburante y nitrurante. De esta manera, se pudo evidenciar una importante disminución en el contenido de ciertos elementos contaminantes como el S. También se observó un incremento en la cantidad de C depositado y la fijación del N al ser sometido el catalizador a ambientes carburantes o nitrurantes. Adicionalmente, fue posible visualizar la asociación de diferentes elementos químicos que estarían interactuando como: Fe-Mo-S, Mo-S, Fe-P y V-N, así como la redispersión de los mismos. Todo ello permitió establecer algunas causas de desactivación del catalizador y proponer la formación de nuevas fases activas que podrían mejorar la respuesta del catalizador.

**Palabras claves:** Hidrotratamiento catalítico; catalizadores gastados; MEB-EDX; carburo; nitruro.

### Evaluation by Electron Microscopy of Chemical Changes in Spent HDT Catalysts

### ABSTRACT

Scanning Electron Microscopy with an X-ray detector for microanalysis (EDX) and mapping is a powerful tool for the chemical characterization of materials. For this reason, it was used to determine the composition and distribution of the major elements in a spent catalyst, used in a Venezuelan hydrotreatment unit (HDT), as well as the changes generated by subjecting the catalyst to different oxidizing, carburizing, and nitriding environments. In this way, an important decrease in the content of certain polluting elements such as S, could be evidenced. An increase in the content of C and the N fixation, was also observed when the catalyst was subjected to carburizing or nitriding environments. Additionally, it was possible to visualize the association of different chemical elements that would be interacting, such as Fe-Mo-S, Mo-S, Fe-P, and V-N, as well as their redispersion. All this allowed us to establish some causes of catalyst deactivation and to propose the formation of new active phases that could improve the catalyst response.

**Keywords:** Catalytic hydrotreating, spent catalysts, SEM-EDX, carbide, nitride

### INTRODUCCIÓN

En la refinación del petróleo, uno de los procesos de mayor importancia es el hidrotratamiento catalítico (HDT), el cual permite eliminar heteroátomos como el azufre, nitrógeno y metales pesados, además de transformar compuestos aromáticos presentes en la corriente, sin modificar significativamente el peso molecular de la fracción tratada. Para ello, se utilizan

catalizadores, que operan a temperaturas y presiones moderadas [1,2]. Debido a la cantidad de reacciones químicas que se llevan a cabo de manera simultánea y consecutiva, en las unidades de HDT, definir el proceso de desactivación (y posterior reactivación) de los catalizadores, ha sido una tarea compleja. Las especies desactivantes (S, Fe, V, etc.) pueden estar presentes en la

alimentación o producirse como intermediarios de las reacciones, al llevarse a cabo reacciones no deseadas de isomerización, oligomerización, ciclización, etc., que favorecen la formación de diferentes formas de coque o estructuras gráficas [3-5].

El proceso de regeneración del catalizador a través del procedimiento térmico gas-sólido empleando atmósfera oxidante ha sido la técnica convencional aplicada industrialmente, pues, permite remover el coque depositado en el catalizador mediante combustión y modifica la naturaleza química de los metales depositados, recuperando así buena parte de los sitios activos en el sólido [4,6,7]. No obstante, este método solo se puede aplicar un número finito de veces en los catalizadores contenidos en una unidad.

En Venezuela, es necesario el uso de estos catalizadores, y recuperarlos es de gran importancia, debido a que se utilizan grandes cantidades de catalizadores frescos para el hidrotratamiento de gasóleos, unas cinco mil toneladas, con una vida útil que oscila entre los 12 y 48 meses. Una vez desactivados por completo, estos deben ser descargados del reactor y reemplazados, generando altos inventarios de catalizadores gastados [3,4,8]. De allí la importancia de evaluar tecnologías no convencionales para recuperarlos y promover la generación de nuevos sitios activos.

Con base a lo antes expuesto, se sometió a un catalizador gastado de HDT a atmósferas carburantes y nitrurantes, empleando procedimientos de Reacción a Temperatura Programada (TPR; por sus siglas en inglés), con el objeto de generar nuevas fases activas en el catalizador desactivado. Mediante estas metodologías, se pueden plantear vías alternas para reactivar los catalizadores, distintas a los métodos convencionales como la oxidación, aprovechando además la incorporación de los “metales contaminantes” durante el proceso de HDT.

Sin embargo, para comprender las posibles transformaciones que puedan llevarse a cabo, es necesario realizar un detallado estudio de caracterización de estos

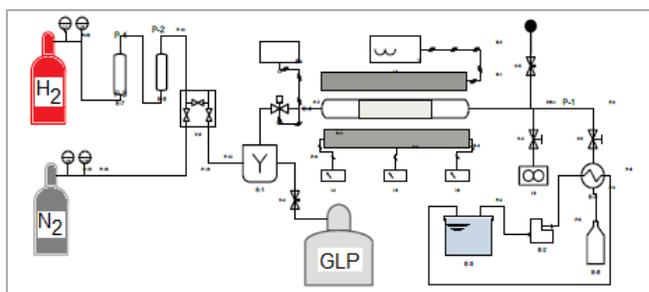
materiales. En este sentido, la Microscopía Electrónica de Barrido con analizador de energía dispersiva de rayos X, se muestra como una poderosa herramienta para realizar el seguimiento de los cambios químicos que puedan ocurrir al someter al material a los diferentes medios de reacción.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se empleó un catalizador comercial (gastado) de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para la fase de reactivación se realizaron tres procesos térmicos diferentes: un método convencional de oxidación y dos no convencionales de carburación y nitruración. Las condiciones bajo las cuales se realizaron los procedimientos de reactivación, se describen a continuación.

### *Procedimientos de oxidación y carburación*

En ambos casos se empleó el mismo sistema de reacción, el cual se detalla en la Figura 1.



**Fig. 1.** Diagrama del equipo empleado en la oxidación y carburación de los catalizadores [9].  
GLP: Gas Licuado de Petróleo.

El catalizador gastado se colocó en cilindros cerámicos que se ubicaron dentro de un reactor tubular de “Mullite” (Porcelainite). Dependiendo del procedimiento empleado, se utilizaron diferentes condiciones de reacción. Las mismas se indican en la Tabla 1. Una vez finalizada la etapa de carburación, se realizó un proceso de pasivación.

### *Procedimiento de nitruración*

Previo a la nitruración, el catalizador se sometió a un proceso de oxidación a 500 °C durante 5 horas en el sistema anteriormente descrito. Posteriormente, se colocó

en un reactor de cuarzo, empleando como lecho lana de cuarzo. Se utilizó un flujo volumétrico de 100 mL min<sup>-1</sup> de amoníaco I (99,9% de pureza), calentando a una velocidad lineal de 5 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar los 900 °C, permaneciendo en esta última durante 3 horas. Una vez finalizada la etapa de nitruración, se llevó a cabo la pasivación del catalizador.

En función de los distintos procedimientos a los que se sometió el catalizador gastado, se obtuvieron diferentes materiales con los siguientes acrónimos: Catalizador gastado (Cat-0), material oxidado (Cat-Oxi), carburado (Cat-Car) y nitrurado (Cat-Nit)

**Tabla 1.** Condiciones de reacción en los procedimientos de oxidación y carburación.

Procedimiento	Mezcla de gases	Rampa de calentamiento (°C/min)	Temperatura final (°C)
Oxidación <sup>[10]</sup>	Aire/N <sub>2</sub> 5% v/v	5	400
Carburación <sup>[9]</sup>	H <sub>2</sub> /GLP (9:1)	5	800

#### *Estudio realizado por Microscopia Electrónica de Barrido*

Los catalizadores fueron estudiados en un equipo FEI Quanta 250 acoplado con un analizador de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX), empleando como herramienta el mapeo de composición elemental (“mapping”) para identificar los elementos químicos presentes en cada muestra, y determinar su distribución en diferentes áreas de la misma. Las condiciones de operación del equipo se mantuvieron constantes en todos los análisis con el objeto de establecer comparaciones entre ellos. Se realizaron los estudios composicionales tanto en la zona axial como ecuatorial de los extrudados.

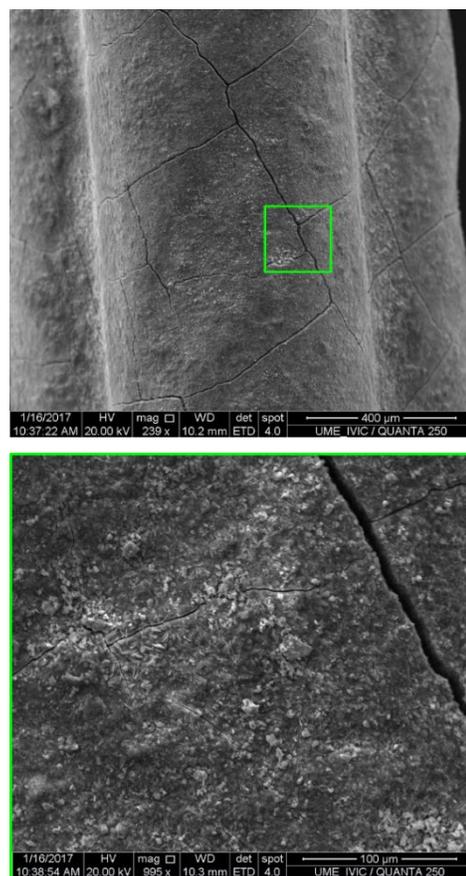
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las imágenes mostradas en la Fig. 2 se aprecian numerosas fracturas en la superficie del catalizador, producto de la alta presión a la que es sometido el lecho

catalítico durante el proceso de hidrot ratamiento en la refinería.

Adicionalmente, se realizó el mapeo de composición elemental en un área plana del material. Cabe resaltar que durante el estudio realizado se tomaron varias imágenes de los extrudados y se llevó a cabo el análisis composicional en diferentes zonas (tanto axial como ecuatorial), con el objeto de constatar la reproducibilidad de los resultados. Se obtuvo que la tendencia indicada se mantiene en toda la superficie del material. Esto aplica también para el resto de los sistemas estudiados.

Puede apreciarse en la Fig. 3, que el catalizador gastado (Cat-0) presentó cúmulos de carbono producto de la acumulación de coque en su superficie.



**Fig. 2.** Imágenes de MEB para el catalizador gastado (Cat-0).

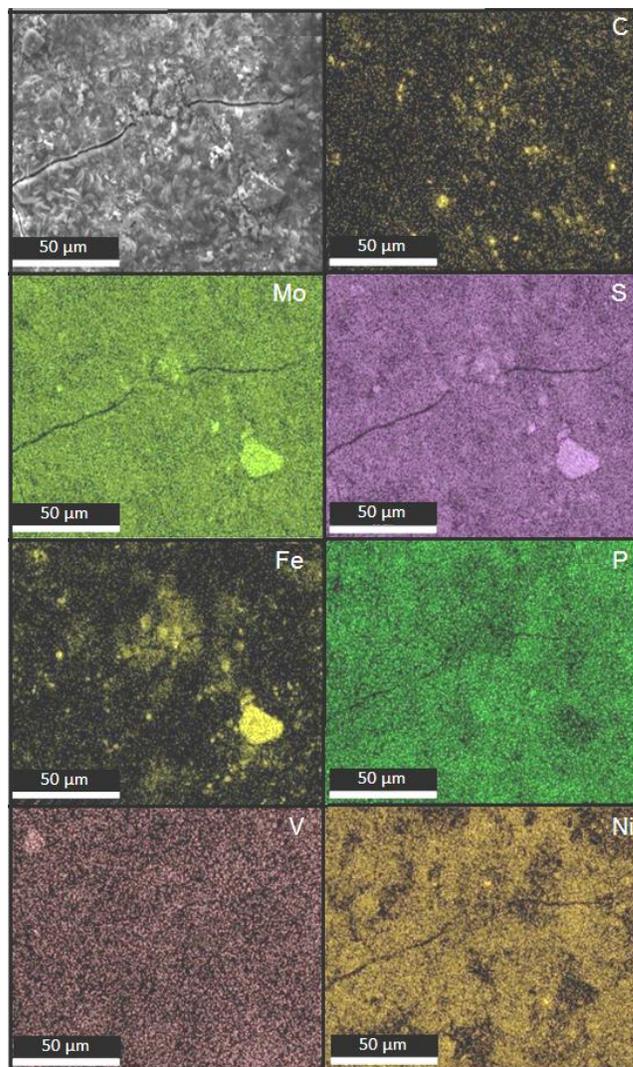
En esta Figura también pueden observarse aglomeraciones importantes de molibdeno, llegando a alcanzar tamaños de

crystal de unos 25  $\mu\text{m}$ , cuya distribución se correlaciona muy bien con la obtenida para el azufre y el hierro (donde el hierro se mantiene presente), siendo este último un contaminante de la corriente a hidrotreatar, originado por la corrosión que ocurre en los elementos de tubería y unidades (reactores, tuberías, etc.) de la refinería [11]. Esto podría indicar que se promovió la formación de una fase tipo  $\text{FeMoS}$ , menos activa en las reacciones de HDT [12]. Este resultado es particularmente interesante, puesto que, en la literatura se ha expuesto ampliamente que las finas partículas de hierro (producto de la corrosión en las tuberías), por lo general, no penetran en el sistema poroso del catalizador, si no que obstruyen el espacio interpartícula, trayendo como consecuencia, caídas de presión en el reactor, limitando así su desfavorecedor efecto a fenómenos de tipo físicos [4,8]. Pero, en este caso, puede apreciarse su interacción química con el Mo, mostrando una fuerte contribución a la desactivación por un efecto de envenenamiento.

Por su parte, el Ni muestra una distribución diferente a la descrita para Fe-Mo-S, lo que indica, que hubo una segregación del Ni (formando alguna estructura estable de  $\text{NiS}_x$ ), promoviendo así, la descomposición de la fase  $\text{NiMoS}$ , siendo ésta la fase activa en las reacciones de hidrotreamiento. Se ha propuesto en la literatura que, la desestabilización de la fase mixta se ve favorecida por la exposición a altas temperaturas y a un agresivo ambiente reductor [13,14].

Adicionalmente, se aprecia una alta dispersión de vanadio, el cual tiende a sulfurarse luego de su fijación en la superficie del catalizador, formando fases  $\text{VS}_x$  con forma de agujas. El V es un contaminante muy frecuente en los cortes que proviene de los crudos pesados, por ejemplo, los crudos venezolanos de la Faja Petrolífera del Orinoco contienen unos contenidos de vanadio que pueden llegar hasta los 1.220 ppm [15]. Por otro lado, no es de extrañar la presencia de fósforo, debido a que éste suele incorporarse en el soporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) durante la síntesis del catalizador, con el objeto de minimizar el envenenamiento

de la superficie, mejorar la respuesta y estabilidad catalítica, así como, la selectividad durante la reacción [16].



**Fig. 3.** Imágenes de MEB y mapeo de los elementos estudiados para la muestra de catalizador gastado (Cat-0).

Lo anteriormente expuesto, puede llevar a proponer que el catalizador estudiado se desactivó por varios efectos que ocurrieron simultáneamente: (1) Daños estructurales en el material, (2) Envenenamiento por la acumulación de carbón y otros elementos, como Fe y V, en su superficie, (3) Pérdida de la fase activa y (4) Detrimiento de los sitios activos por la sinterización del sulfuro de molibdeno.

Una vez se llevó a cabo el procedimiento de oxidación, se pudo apreciar una pequeña disminución en el contenido de

carbono (Tabla 2).

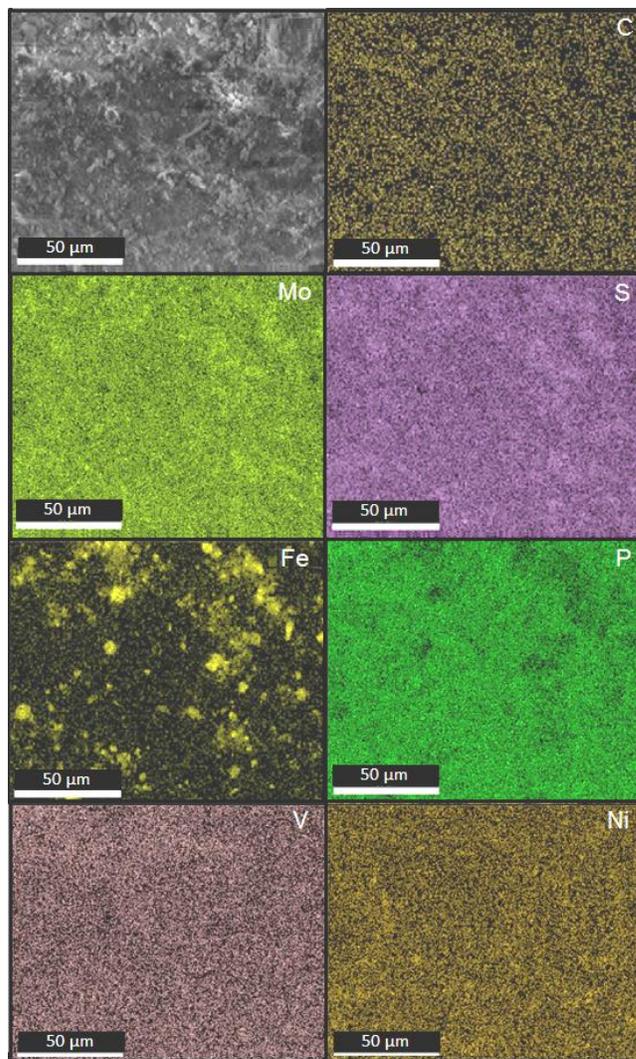
Es importante mencionar que, la formación de coque en la superficie de los catalizadores desactivados, responde a las diferentes temperaturas a la que fue sometido el material, y a la composición de los hidrocarburos que fueron hidrotratados, produciendo diferentes tipos de coque que varían en su relación H/C. La baja remoción de C, al realizar la oxidación (por 24 h), permite inferir que el catalizador estuvo sometido a largos tiempos de reacción, elevadas temperaturas, y se mantuvo en contacto con complejos sistemas poliaromáticos, produciendo principalmente coques no reactivos de tipo III, los cuales se corresponden con estructuras gráficas de alta estabilidad que producen una severa desactivación en el catalizador [5,11,17].

**Tabla 2.** Porcentaje en peso de los elementos estudiados en cada catalizador, analizados por MEB-EDX.

Elemento	% atómico			
	Cat-0	Cat-Oxi	Cat-Car	Cat-Nit
Carbono (K)	12,1	8,1	36,5	12,5
Nitrógeno (K)	--	--	--	7,5
Oxígeno (K)	57,3	58,9	35,1	47,9
Aluminio (K)	10,8	22,7	18,7	17,0
Fósforo (K)	1,7	2,5	2,6	5,4
Molibdeno (L)	2,0	3,1	1,4	3,3
Azufre (K)	8,1	0,8	3,7	2,3
Vanadio (K)	0,7	1,0	0,8	0,9
Hierro (K)	1,1	1,1	0,6	1,6
Níquel (K)	6,2	1,8	0,8	1,7

En cuanto a los contenidos de azufre y oxígeno, se aprecia en la Tabla 2, una importante disminución en el primero de estos, y un aumento significativo para el O, a causa de la transformación de fases sulfuradas del metal ( $\text{MoS}_2$ ) a sus óxidos correspondientes ( $\text{MoO}_3$ ); transformación que se encuentra ampliamente reportada en la literatura [4-6, 11,17]. Además, puede evidenciarse la redispersión de todas las especies estudiadas (C, Mo, S, Fe, P, V, Ni), característico de estos procesos oxidativos (Figura 4).

Para el caso de la muestra carburada, se aprecia un incremento significativo del carbono en la superficie (Tabla 2), indicando que hubo un exceso de la mezcla carburante durante el tratamiento térmico.

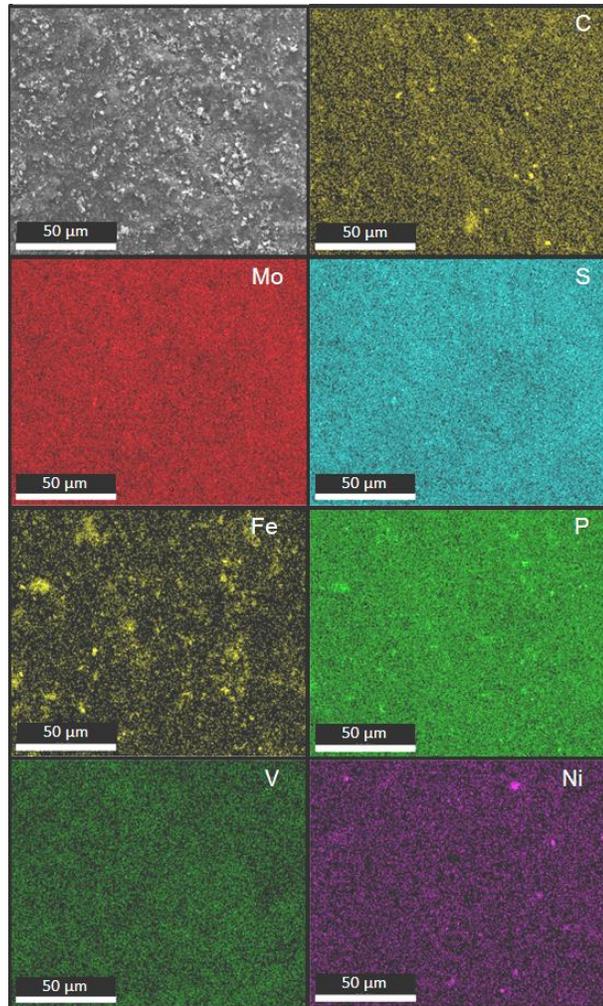


**Fig. 4.** Imágenes de MEB y mapeo de los elementos estudiados para la muestra de catalizador oxidado (Cat-Oxi).

En la Figura 5, se observan numerosos cúmulos de níquel, pudiendo formar fases aisladas o sulfuradas del metal. Por otro lado, en las condiciones de reacción establecidas, se favoreció la asociación del hierro con el fósforo en las zonas donde se ubica el Fe. Al encontrarse en una atmósfera reductora a elevada temperatura, se propicia la formación de diferentes fases estables de fosfuro de hierro ( $\text{Fe}_x\text{P}$ ), donde el enlace covalente prevalece en el sistema

Fe-P [18]. También, se aprecia una estrecha correlación entre el Mo y el S, manteniéndose ambos con una buena dispersión (Figura 5).

Por otro lado, los resultados obtenidos para la muestra nitrurada se muestran en la Figura 6. Puede apreciarse la fijación del N en el sólido, quedando altamente disperso, y manteniendo una distribución semejante a la del V, esto podría sugerir la formación de fases nitruradas del metal.

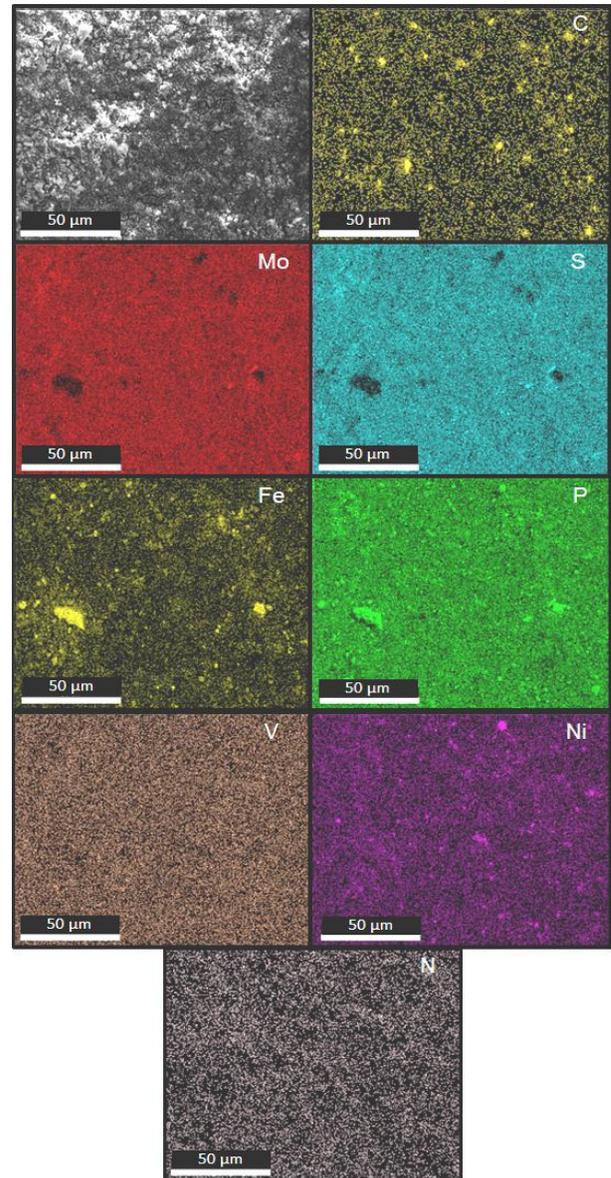


**Fig. 5.** Imágenes de MEB y mapeo de los elementos estudiados para la muestra de catalizador carburado (Cat-Car).

La Tabla 2 muestra un aumento importante en el contenido de Mo en la superficie del catalizador, esto se debe a la migración atómica del metal ubicado en las capas más internas del soporte, considerando la elevada temperatura de reacción. Se tienen amplios reportes en la

literatura, de que los metales soportados en catalizadores de HDT, comienzan a sinterizar a partir de los 500 °C [5]. Adicionalmente, se aprecia una disminución importante para el contenido de S.

Al observar la Figura 6, es posible notar una fuerte coincidencia entre ambos elementos (Mo y S), lo que sugiere que el azufre se encuentra asociado a este metal.



**Fig. 6.** Imágenes de MEB y mapeo de los elementos estudiados para la muestra de catalizador nitrurado (Cat-Nit).

Nuevamente, se aprecia una marcado similitud entre la distribución obtenida para el hierro y el fósforo, lo que

Pinto-Castilla, *et al.*

sugiere la formación de alguna fase de  $Fe_xP$ . Por su parte, el níquel mantuvo la tendencia de formar fases aisladas, pudiendo formar pequeñas aglomeraciones metálicas o sulfuradas.

## CONCLUSIONES

De los análisis de EDX por área se pudo observar un cambio importante en los porcentajes en peso de los elementos presentes en el catalizador, resaltando una disminución significativa en el contenido de azufre, elemento contaminante del catalizador proveniente de la corriente de HDT. Adicionalmente, se observa el aumento de carbono y aparición del nitrógeno posterior a los procesos de carburación y nitruración, respectivamente. Por otro lado, en las imágenes de mapeo químico se aprecia como los elementos hierro – fósforo se encuentran ubicados en las mismas zonas analizadas posterior a los tratamientos, lo que permite proponer la formación de fosfuro de hierro como nueva especie activa. También se sugiere la formación de nitruro de vanadio. Adicionalmente, se pudieron seguir los cambios en el entorno químico del Mo, pasando del  $FeMoS$  a las distintas fases oxidadas y sulfuradas, sin descartar la formación de carburos o nitruros del metal. De esta manera, puede apreciarse cómo la técnica de MEB-EDX, permite realizar una caracterización química detallada para llevar un seguimiento de los procesos de recuperación propuestos para los catalizadores gastados de HDT.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a PDVSA-Intevep por facilitar la muestra de catalizador gastado.

## REFERENCIAS

[1] Rana M.S., Sámano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I. (2007) “A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua” *Fuel* 86:1216–1231.

*Acta Microscópica* Vol. 31, No. 2, 2022, pp. 41-42

[2] Speight, J.G. (1999) “The desulfurization of heavy oils and residua”. Second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York – Basel.

[3] Elizalde I., Ancheyta J. (2014) “Modeling the deactivation by metal deposition of heavy oil hydrotreating catalyst” *Catalysis Today* 220-222:221-227.

[4] Marafí M., Stanislaus A., Furimsky E. (2010) “Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts”. Elsevier.

[5] Téllez-Romero J.G., Sarabia-Bañuelos P., Hernández-González S., Nolasco-Arizmendi V.A. (2021) “Mecanismos de desactivación de catalizadores heterogéneos” *Mundo nano* 14(26).

[6] Guichard B., Roy-Auberger M., Devers E., Pichon C., Legens C. (2009) “Characterization of aged hydrotreating catalysts. Part II: The evolution of the mixed phase. Effects of deactivation, activation and/or regeneration” *Applied Catalysis A: General* 367:9–22.

[7] Eijsbouts S., Battiston A.A., Van Leerdam G.C. (2008) “Life cycle of hydroprocessing catalysts and total catalyst management” *Catalysis Today* 130:361.

[8] Dufresne P. (2007) “Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling” *Applied Catalysis A: General* 322:67–75.

[9] Pinto-Castilla C.S. (2012) “Síntesis y caracterización de sistemas nanoestructurados soportados a base de vanadio. Estudio de reactividad en Hidrotratamiento Catalítico”. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería.

[10] Figueroa Da Silva D.A., Rodríguez Torrez J.A. (2015) “Evaluación de técnicas no convencionales para la reactivación de catalizadores empleados en Hidrodesulfuración”. Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”, Vice-Rectorado Barquisimeto.

[11] Eijsbouts S. (1999) “Life cycle of hydroprocessing catalysts and total catalyst management”

*Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*  
127:21-36.

- [12] Karroua M., Ladrière J., Matralis H., Grange P., Delmon B. (1992) "Characterisation of Unsupported FeMoS Catalysts: Stability during Reaction and Effect of the Sulfiding Temperature" *Journal of Catalysis* 138:640--658.
- [13] Guichard B., Roy-Auberger M., Devers E., Legens C., Raybaud P. (2008) "Aging of Co(Ni)MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in working state" *Catalysis Today* 130:97–108.
- [14] Furimsky E., Massoth F.E. (1999) "Deactivation of hydroprocessing catalysts" *Catalysis Today* 52:381-495.
- [15] Lippolis, L. (2011) "Síntesis sonoquímica de sulfuros bimetálicos para ser empleadas como Catalizadores de Hidrotratamiento". Tesis Doctoral.

Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

- [16] Tanimu A., Alhooshani K. (2019) "Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis" *Energy Fuels* 33:2810–2838.
- [17] Chacon Ferra, E.A. (2017) "Estudio de estabilidad térmica y química de catalizadores de sulfuro de rutenio y sulfuro de rutenio promovido con titanio". Tesis de Maestría. Centro de Investigación de Materiales Avanzados. S.C. Departamento de Estudios de Posgrado.
- [18] Zaitsev A.I., Dobrokhotova Zh.V., Litvina A.D., Mogutnov B.M. (1995) "Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the Fe-P System" *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91(4):703-712.