

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA



"HIDROTRATAMIENTO DE UN RESIDUO DE REFINERÍA, EMPLEANDO
CATALIZADORES EN BASE A Mo, Ni-Mo y Co-Mo SOPORTADOS Y ACTIVADOS
CON COMPUESTOS ORGÁNICOS DE AZUFRE"

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. **Joanne Auza** para optar
al título de Licenciado en Química.

Tutor:
Prof. Carmelo Bolívar
Prof. Carlos Scott

Caracas, Junio del 2009

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Seminario de Investigación titulado: "Hidrotratamiento de un residuo de refinería empleando catalizadores en base a Mo, Ni-Mo y Co-Mo soportados y activados con compuestos orgánicos de azufre". Presentado por la Br. Joanne Auza, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Prof. Carmelo Bolívar
(Tutor)

Dr. Marcos Rosa-Brussin
(Jurado)

Dr. Trino Romero
(Jurado)

Yo Profesor Carmelo Bolívar, Investigador del Laboratorio 141 del Centro de Catálisis de Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor Carlos Scott, Investigador del Laboratorio 141 del Centro de Catálisis de Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“HIDROTRATAMIENTO DE UN RESIDUO DE REFINERÍA, EMPLEANDO CATALIZADORES EN BASE A Mo, Ni-Mo y Co-Mo SOPORTADOS Y ACTIVADOS CON COMPUESTOS ORGÁNICOS DE AZUFRE”.

Que presenta el Br. Joanne Auza, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio 141 del Centro de Catálisis de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Junio del 2009

AGRADECIMIENTOS

El dar las gracias y reconocer la ayuda y apoyo de la gente que ha compartido contigo un largo camino, es tarea fácil, pero para ser plasmado en papel y en un espacio limitado, es muy difícil, pero de igual modo lo intentaré. Quiero comenzar dando las gracias a Dios por darme salud, fuerza, razón, entendimiento, tolerancia, inteligencia y vocación para alcanzar mis metas a nivel personal como profesional. A mis padres (Mary y Jaime) y a mis hermanos (Jenny y Jimmy) por apoyarme en mis decisiones y animarme en esos momentos de decaimiento. A mis otras dos madres que Dios me dio, mi abuela María y mi tía Ana, por su cariño, por su cuidado, por tolerarme y por ser incondicionales conmigo. Al amor de mi vida, Richard, por estar ahí siempre para mí, por ser el soporte de mis sentimientos; por su colaboración, dedicación y paciencia. Parece ayer cuando te sentabas a mi lado para acompañarme a estudiar para la prueba interna, y lo logramos Novio! Logramos nuestro título de Licenciado en Química! A la Universidad Central de Venezuela, a la Facultad de Ciencias, a esta casa que vence las sombras, por ser mi segundo hogar durante los años de estudio de mi carrera, y que me permitió conocer gente maravillosa, desde mi inicio como ucevista, como Orlando, que fue la primera amistad que coseche, a mis amigos del alma, Doris, Karina, Claudia, Osmary, Eduardo, Daniel, Manuel, Alexia, Carlos y muchos otros compañeros, gracias por su amistad inigualable. A mi tutor, el Prof. Carmelo, que aparte de compartir sus conocimientos académicos, me impartió sus conocimientos de la vida, me brindo su amistad, su cariño como un gran y maravilloso padre putativo. Como olvidar a mis compañeros, Clarimar, Luis, Hector, Juan Pablo, que forman parte del grupo de trabajo del Laboratorio 141 donde realicé mi trabajo de grado, gracias chicos por darme esa mano amiga, y por hacerme pasar momentos tan agradables y enriquecedores. Y por ultimo, a la empresa TOTAL OIL por el financiamiento del proyecto "Sílices modificadas y su aplicación como soportes de catalizadores nanodispersos" a través de la LOCTI y al CDCH de la UCV-Proyecto de Grupo 03.00.6552.2006.

RESUMEN

Debido a restricciones cada vez mayores en el campo ambiental, existe un interés especial a nivel global en el desarrollo de catalizadores más selectivos para el proceso de hidrotratamiento (HDT) de combustibles fósiles. El mejoramiento de los catalizadores para HDT considera el entendimiento de sus propiedades físicas y químicas las cuales se ven afectadas por el uso de distintos materiales como soportes y la interacción de los mismos con las fases metálicas que constituyen los centros activos. En este aspecto los métodos de preparación de los precursores catalíticos, incluyendo los procesos de modificación, juegan un papel fundamental en favorecer la actividad para la remoción de compuestos sulfurados y nitrogenados.

El siguiente trabajo de grado se enfocó en un método de síntesis que implica la modificación de la superficie del soporte con γ -aminopropiltriétoxisilano (GAPS) con el objetivo de sintetizar nanocatalizadores de sulfuros de CoMo, NiMo y Mo. La modificación consiste en el anclaje de grupos organometálicos en la superficie de la sepiolita que luego es expuesta a la adsorción de los iones Co^{2+} , seguidos de la formación de clorhidratos que permite el intercambio iónico de los iones cloruros con la especie de Mo^{6+} de la sal empleada. La modificación del soporte permitió que hasta 4% de carga metálica fuera depositada en el soporte, siendo este valor menor que la carga metálica de los catalizadores comerciales utilizados actualmente en la industria y utilizados como referencia en este trabajo. El carbono formado in-situ, actuó como soporte, mejorando la dispersión de la fase metálica y evitando la interacción directa con la sepiolita. Los precursores catalíticos fueron activados con disulfuro de carbono (CS_2) como agente sulfurante con una composición definida de H_2/CS_2 a baja temperatura (-18;-20°C), proveyendo la composición necesaria para la activación del precursor catalítico.

Los métodos empleados para la caracterización del soporte, los precursores catalíticos, los catalizadores sintetizados y el gasóleo proveniente de la destilación al vacío (VGO) una vez hidrotratado, fueron establecidos por las siguientes técnicas: Área Específica, Espectroscopía de Infrarrojo (IR-TF) y Análisis Termogravimétrico. Con este último, se determinó la cantidad total de carbono depositado sobre la superficie del catalizador, donde se pudo observar que en el catalizador NiMo se formó menos capa carbonácea, posiblemente por la tendencia hacia un mecanismo de reacción que involucra la presencia de H⁺ proveniente de un proceso de *spill-over*, facilitado por NiS altamente disperso.

La actividad de los catalizadores fue medida por un proceso de hidrotratamiento empleando un reactor por carga, bajo las mismas condiciones en la reacción de HDS de un residuo de refinería. Los catalizadores bimetalicos diseñados mostraron una mayor actividad con relación al comercial, a pesar que este último posee una carga metálica 3 veces superior. Esto pone en relieve el valor del método de preparación con GAPS para obtener catalizadores más activos y contribuir al desarrollo de la industria de la refinación petrolera venezolana, en uno de los principales de procesos como lo es el hidrotratamiento catalítico.

INDICE GENERAL

	Pág.
ÍNDICE GENERAL	7
ÍNDICE DE FIGURAS	11
ÍNDICE DE TABLAS	14
CAPITULO I. Introducción	16
CAPITULO II. Revisión Bibliográfica	18
2.1 El petróleo.....	18
2.1.1 Origen.....	18
2.1.2 Composición.....	19
2.1.3 Clasificación del petróleo.....	23
2.1.4 Reservas de crudo.....	25
2.2 Influencia ambiental.....	27
2.3 Hidrotratamiento.....	29
2.3.1 Hidrodesnitrogenación (HDN).....	32
2.3.2 Hidrodesmetalización (HDM).....	32
2.3.3 Reacción de hidrogenación (HYD).....	33
2.3.4 Hidrodesoxigenación (HDO).....	33
2.3.5 Hidrodesulfuración (HDS).....	34
2.4 Catalizadores de hidrotratamiento.....	35
2.5 Modelos que explican la actividad de los catalizadores de HDS.....	38
2.5.1 Modelo de la monocapa.....	38
2.5.2 Modelo de intercalación.....	39
2.5.3 Modelo de sinergia por contacto.....	40
2.5.4 Modelo de la fase Co-Mo-S.....	41

ÍNDICE GENERAL *(Continuación)*

2.6 Estrategias para la optimización de los catalizadores de HDT.....	42
2.6.1 Modificación de la fase activa.....	43
2.6.2 Eliminación del soporte.....	43
2.6.3 Uso de metales nobles.....	43
2.6.4 Modificación o cambio del soporte.....	44
2.6.4.1 Catalizadores soportados sobre carbón activado.....	44
2.6.4.2 Gel de Sílice.....	45
2.6.4.3 Alúmina.....	46
2.6.4.4 Sepiolita.....	47
2.7 Modificación de la superficie del soporte con el agente modificante γ-aminopropil-trietoxisilano.....	49
2.8 Métodos de impregnación de catalizadores.....	51
2.8.1 Impregnación húmeda.....	51
2.8.2 Impregnación incipiente.....	51
2.8.3 Intercambio iónico.....	52
2.9 Precursores de molibdeno.....	52
 CAPITULO III. Antecedentes.....	 55
 CAPITULO IV. Objetivos.....	 58
4.1 Objetivo General.....	58
4.2 Objetivos Específicos.....	58
 CAPITULO V. Metodología Experimental.....	 59
5.1 Preparación de los catalizadores.....	59
5.1.1 Preparación del soporte.....	59
5.1.2 Preparación de los precursores catalíticos.....	60

ÍNDICE GENERAL *(Continuación)*

5.1.3 Cuantificación de los grupos amino en el soporte modificado.....	61
5.2 Activación de los precursores catalíticos.....	61
5.3 Actividad de los catalizadores en HDS para el VGO.....	63
5.4 Caracterización de los sólidos.....	63
5.4.1 Espectroscopia de IR-FT.....	63
5.4.2 Área Específica.....	63
5.4.3 Análisis Termogravimétrico.....	64
5.5 Caracterización de los productos de reacción de HDS del VGO.....	65
5.5.1 Análisis de azufre.....	65
5.5.2 Determinación de densidad de los productos de reacción y de la carga.....	65
5.5.3 Análisis Termogravimétrico.....	66
5.6 Catalizador Comercial.....	66
CAPITULO VI. Resultados y Discusión.....	67
6.1 Modificación de los soportes.....	67
6.1.1 Cuantificación de los grupos aminos en la superficie del soporte.....	67
6.1.2 Análisis de IR.....	67
6.1.3 Área Específica.....	69
6.1.4 Análisis Termogravimétrico.....	69
6.2 Precursores Catalíticos.....	72
6.2.1 Composición de los Precursores Catalíticos.....	72
6.2.2 Análisis Termogravimétrico.....	72
6.2.3 Activación de los Precursores Catalíticos.....	78
6.3 Reacciones de Hidrotratamiento.....	82
6.3.1 Reacciones de HDS de referencia.....	82
6.3.2 Reacciones de HDS empleando los catalizadores sintetizados	83

ÍNDICE GENERAL *(Continuación)*

6.4 Caracterización de los catalizadores sintetizados antes y después de la reacción de HDS.....	84
6.4.1 Análisis Termogravimétrico antes de la reacción de HDS.....	84
6.4.2 Análisis Termogravimétrico después de la reacción de HDS...	88
6.5 Caracterización de los productos de la reacción de HDS.....	92
6.5.1 Análisis Termogravimétrico.....	92
6.5.2 Densidad y Gravedad API°.....	95
6.6 Actividad de los catalizadores de sulfuros de Mo, Ni-Mo y Co-Mo en la reacción de HDS en VGO.....	95
6.7 Cuantificación de la capa carbonácea de los catalizadores.....	97
6.8 Comparación entre la actividad del catalizador comercial y la actividad de los catalizadores sintetizados en la reacción de HDS del VGO.....	98
 CAPITULO VII. Conclusiones	 100
 CAPITULO VIII. Referencias Bibliográficas	 101

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Reservas de petróleo y gas natural en el mundo.....	25
Figura 2. Reservas mundiales de crudo por zonas geográficas.....	26
Figura 3. Orden de reacción de algunos compuestos orgánicos sulfurados...	34
Figura 4. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de HDS del tiofeno.....	35
Figura 5. Actividad de HDS del dibenzotiofeno vs. posición periódica de los sulfuros de metales de transición.....	38
Figura 6. Representación esquemática del enlace Mo-Al que se forma según el modelo de la monocapa.....	39
Figura 7. Estructura de las láminas de MoS ₂ que se forma según el modelo de intercalación.....	40
Figura 8. Estructura de la fase activa en catalizadores Co-Mo según el modelo de sinergia.....	41
Figura 9. Modelo de la fase CoMoS.....	42
Figura 10. Estructura molecular del gel de sílice.....	45
Figura 11. Estructura molecular de la alúmina.....	46
Figura 12. Distribución de capas t-o-t de la sepiolita.....	47
Figura 13. Estructura de la sepiolita.....	48
Figura 14. Corte longitudinal de la estructura de la sepiolita.....	49
Figura 15. Reacción de condensación del gel de sílice con γ -aminopropil-trietoxisilano.....	50
Figura 16. Estructura del gel de sílice modificado (<i>2-3 moléculas de modificante amino por nm²</i>).....	50
Figura 17. Descomposición térmica del TTMA.....	53
Figura 18. Montaje empleado para la modificación del soporte.....	59
Figura 19. Equipo del Sistema de Sulfuración.....	62
Figura 20. Espectros de IR-FT de (i) Sepiolita sin modificar, (ii) Sepiolita modificada-GAPS.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS (Continuación)

Figura 21. Termograma de la sepiolita tratada y después de modificar en atmósfera de N ₂ a 60 mL/min.....	70
Figura 22. Termograma de la sepiolita tratada y después de modificar en atmósfera de aire a 60 mL/min.....	71
Figura 23. Termograma del precursor catalítico 30%Co-70%Mo. Atmósfera de N ₂ a 60 mL/min y atmósfera de aire a 60 mL/min.....	74
Figura 24. Termograma del precursor catalítico 100% Mo. Atmósfera de N ₂ a 60 mL/min y atmósfera de aire a 60 mL/min.....	75
Figura 25. Termograma del precursor catalítico 40%Ni-60% Mo. Atmósfera de N ₂ a 60 mL/min y atmósfera de aire a 60 mL/min.....	76
Figura 26. Pérdida de peso de los precursores catalíticos 30% Co-Mo, 100% Mo y 40%Ni-60% Mo en función de la temperatura.....	77
Figura 27. Dependencia de la actividad catalítica del catalizador comercial en HDS con respecto al tiempo de activación con CS ₂ , expresada por gramo de fase metálica, con respecto al tiempo de activación	78
Figura 28. Dependencia de la actividad del catalizador comercial, expresada por gramo de fase metálica, con respecto al flujo de CS ₂ /H ₂	80
Figura 29. Actividad en %HDS del catalizador 30%Co-70%Mo en función del flujo de CS ₂ ; T: 400°C; t:2h.....	80
Figura 30. Actividad en %HDS del catalizador 100% Mo en función del flujo de CS ₂ ; T: 400°C; t:2h.....	81
Figura 31. Actividad en %HDS del catalizador 40% Ni-60% Mo en función del flujo de CS ₂ ; T: 400°C; t:2h.....	81
Figura 32. Termograma correspondiente al catalizador 30% Co -70% Mo en atmósfera de aire a 60 mL/min.....	85
Figura 33. Termograma correspondiente al catalizador 100% Mo en atmósfera de aire a 60 mL/min.....	86
Figura 34. Termograma correspondiente al catalizador 40% Ni – 60%Mo en atmósfera de aire a 60 mL/min.....	87
Figura 35. Termograma correspondiente al catalizador 30% Co-70% Mo recuperado del proceso de HDT en atmósfera de aire a 60 mL/min.....	89
Figura 36. Termograma correspondiente al catalizador 100% Mo recuperado del proceso de HDT en atmósfera de aire a 60 mL/min.....	90
Figura 37. Termograma correspondiente al catalizador 40% Ni-60% Mo recuperado del proceso de HDT en atmósfera de aire a 60 mL/min.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS *(Continuación)*

Figura 38. Termograma correspondiente al VGO inicial en atmósfera de aire a 60 mL/min.....	92
Figura 39. Termograma comparativo de los productos de VGO después de la reacción de HDS con el VGO inicial, en atmósfera de aire a 60 mL/min.....	93

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Tipos de hidrocarburos que conforman el petróleo.....	21
Tabla 2. Clasificación del petróleo según la gravedad API.....	24
Tabla 3. Total de reservas mundiales estimadas de crudo.....	26
Tabla 4. Porcentaje sobre el total de reservas mundiales y su consumo.....	27
Tabla 5. Algunos heteroátomos y compuestos aromáticos encontrados en las fracciones de petróleo.....	30
Tabla 6. Especies de molibdeno en solución acuosa, vistas en UV-visible.....	54
Tabla 7. Optimización del proceso de sulfuración empleando como agente sulfurante el disulfuro de carbono (CS ₂).....	61
Tabla 8. Optimización del proceso de sulfuración de los precursores catalíticos Co-Mo, Mo y Ni-Mo.....	62
Tabla 9. Condiciones para la reacción de HDS del VGO.....	63
Tabla 10. Condiciones experimentales para el análisis termogravimétrico de los sólidos.....	64
Tabla 11. Condiciones experimentales para el análisis termogravimétrico del VGO antes y después de la reacción de HDS.....	66
Tabla 12. Área específica del soporte.....	69
Tabla 13. Composición de los Precursores Catalíticos.....	72
Tabla 14. Flujo ideal para la activación de los precursores catalíticos en el sistema de sulfuración de CS ₂	82
Tabla 15. Propiedades fisicoquímicas del VGO antes y después de las reacciones de referencia de HDS y utilizando KF75 STARS.....	83
Tabla 16. Propiedades fisicoquímicas del VGO después de la reacción de HDS con los catalizadores sintetizados.....	83

ÍNDICE DE TABLAS *(Continuación)*

Tabla 17. Porcentaje de pérdida por zonas en intervalo de temperatura para las reacciones de hidrotratamiento de VGO.....	94
Tabla 18. Actividad del catalizador Co-Mo en la reacción de HDS del VGO...	96
Tabla 19. Actividad del catalizador Mo en la reacción de HDS del VGO.....	96
Tabla 20. Actividad del catalizador Ni-Mo en la reacción de HDS del VGO...	96
Tabla 21. Total de carbono depositado en los catalizadores sintetizados.....	97
Tabla 22. Actividad de los catalizadores sintetizados y comercial ante la reacción de HDS del VGO	98

CAPITULO I

INTRODUCCION

El petróleo tal como se genera en la naturaleza puede utilizarse como combustible. Sin embargo, para aprovechar al máximo las propiedades de los diferentes hidrocarburos que lo conforman, es necesario someterlo a procesos de refinación con el objeto de lograr productos adecuados para necesidades específicas.

El desarrollo de los procesos de conversión, mediante los cuales las moléculas de hidrocarburos pueden ser modificados en tamaño y estructura, ha dado origen a la industria de refinación moderna la cual está orientada a satisfacer en cantidad y calidad la demanda de productos.

Además del carbono e hidrógeno, en el petróleo y sus derivados pueden estar presentes otros elementos o compuestos que en algunos casos son beneficiosos y deben ser preservados; pero en otros afectan los procesos y los productos terminados por lo que es necesario eliminarlos o transformarlos en sustancias inofensivas.

Azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio, níquel, hierro, cobre, zinc, sodio y potasio en muy variadas combinaciones naturales o producidas en los procesos hacen mucho más compleja la tarea de refinación.

Hoy en día existe particular interés en la eliminación exhaustiva de compuestos de azufre con el objetivo de evitar daños ambientales causados por las emisiones de los motores de combustión interna, utilizados en el sector transporte ^[1]. Las legislaciones ambientales en el mundo han conducido a implantar rigurosas normas ambientales para minimizar la contaminación atmosférica, forzando a cambios dramáticos en las especificaciones de los combustibles. El aumento de consumo de combustibles limpios

conduce a la necesidad de desarrollar catalizadores más activos y menos sensibles a los venenos provenientes del crudo. Las mayores restricciones fueron establecidas para el año 2006 y 2007 en Estados Unidos de América, cuando se requirieron niveles máximos de sulfuros de 15 ppm en diesel, 30 ppm en gasolina y 3000 ppm en combustibles para aviones jet fuel (Agencia EPA -*Environmental Protection Agency*-) ^[2].

Para este propósito se utiliza un proceso en el cual son sometidas las diferentes fracciones que se obtienen de la destilación atmosférica y al vacío, denominado hidrotratamiento (HDT). Este proceso catalítico requiere condiciones de temperatura de alrededor de 400 °C y presiones de más de 100 bar, en atmósfera de hidrógeno. El hidrotratamiento cubre el propósito no sólo de desulfurizar sino también de desnitrógenar, desmetalizar y desoxigenar moléculas de fracciones de crudo. Las operaciones de hidrotratamiento se utilizan actualmente como una etapa de pretratamiento de las alimentaciones que se dirigen a unidades de conversión aguas abajo en las refinerías.

Mayores restricciones en el contenido de azufre permiten y fomentan que día a día surjan nuevas tecnologías en lo que se refiere al diseño de catalizadores de hidrotratamiento. Este Trabajo Especial de Grado tiene como objetivo el estudiar la actividad catalítica de catalizadores Mo, Ni-Mo y Co-Mo soportados en filosilicatos (sepiolita) empleando heptamolibdato de amonio como sal precursora. Este soporte tiene características térmicas, químicas, y estructurales adecuadas, en donde la actividad de los catalizadores soportados está directamente relacionada con las propiedades de partículas altamente dispersas de metales o de óxidos metálicos anclados en la superficie de materiales porosos.

CAPITULO II**REVISION BIBLIOGRAFICA****2.1 El petróleo**

El petróleo ("aceite de piedra") es una mezcla compleja no homogénea de hidrocarburos. Éste, por lo general, es el resultado de restos fósiles. Puede caracterizarse a través de propiedades físico-químicas tales como: color, densidad, gravedad, viscosidad, capacidad calórica, etc.

El petróleo es un recurso natural no renovable y actualmente también es la principal fuente de energía en el mundo. El petróleo líquido puede estar asociado a las capas de gas natural en yacimientos que han estado enterrados durante millones de años y que están cubiertos por los estratos superiores de la corteza terrestre.

2.1.1 Origen

Factores para su formación:

- Ausencia de aire
- Restos de plantas y animales
- Gran presión de las capas
- Altas temperaturas
- Acción de microorganismos (bacterias)

Los restos de animales y plantas cubiertos por arcilla durante muchos millones de años, sometidos a grandes presiones, altas temperaturas y la acción de bacterias anaerobias, dieron origen a la formación del petróleo. El hecho de su origen variado depende de la combinación de los factores anteriormente citados; formando diversos tipos de yacimientos: líquido, volátil, semisólido o con textura de ceras.

2.1.2 Composición

La composición elemental del petróleo normalmente está formada por hidrocarburos. En su mayoría estos compuestos son parafinas, naftenos y aromáticos acompañados por cantidades variables de derivados hidrocarbonados de azufre, oxígeno y nitrógeno. Asimismo existen cantidades variables de gas disuelto, pequeñas proporciones de componentes metálicos, sales y agua en emulsión o libre.

La diversidad de componentes del petróleo se separa por destilación simple y al vacío, seguido por otros procesos más complejos de refinación. Los componentes no deseados tales como azufre, oxígeno, nitrógeno y metales se eliminan principalmente mediante procesos de hidrotratamiento (HDT).

Aunque el número de compuestos presentes en el petróleo es muy grande, la mayoría de los hidrocarburos aislados se podrían clasificar en:

- Hidrocarburos parafínicos: Hidrocarburos saturados homólogos del metano (CH_4). Su fórmula general es $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
- Cicloparafinas y Naftenos: Hidrocarburos cíclicos saturados, derivados del ciclopentano (C_5H_{10}) y del ciclohexano (C_6H_{12}). Muchos de estos hidrocarburos contienen grupos metilo enlazados con cadenas parafínicas ramificadas. Su fórmula general es C_nH_{2n}
- Hidrocarburos aromáticos: Hidrocarburos cíclicos insaturados constituidos por el benceno (C_6H_6) y sus homólogos. Su fórmula general es C_nH_n .

Otros hidrocarburos presentes:

- Olefinas: Son moléculas lineales o ramificadas insaturadas que contienen un enlace doble carbono- carbono. Su fórmula general es C_nH_{2n}

- Dienos: Son moléculas lineales o ramificadas insaturadas que contienen dos enlaces dobles carbono- carbono. Su fórmula general es C_nH_{2n-2}
- Otros hidrocarburos: Los compuestos más importantes son los sulfuros orgánicos y los compuestos de nitrógeno y de oxígeno.

También lo constituyen trazas de compuestos metálicos, tales como sodio (Na), hierro (Fe), níquel (Ni), vanadio (V), plomo (Pb), asociados o no. Asimismo pueden poseer trazas de petroporfirinas, que son especies organometálicas.

Dependiendo de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, los crudos poseen propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión. Un ejemplo son los asfaltenos que forman parte del residuo de la destilación al vacío. Estos compuestos además están presentes como coloides en una suspensión estable que se genera por el agrupamiento envolvente de las moléculas grandes por otras cada vez menores para constituir un todo semi-continuo.

Tabla 1. Tipos de hidrocarburos que conforman el petróleo ^[1]

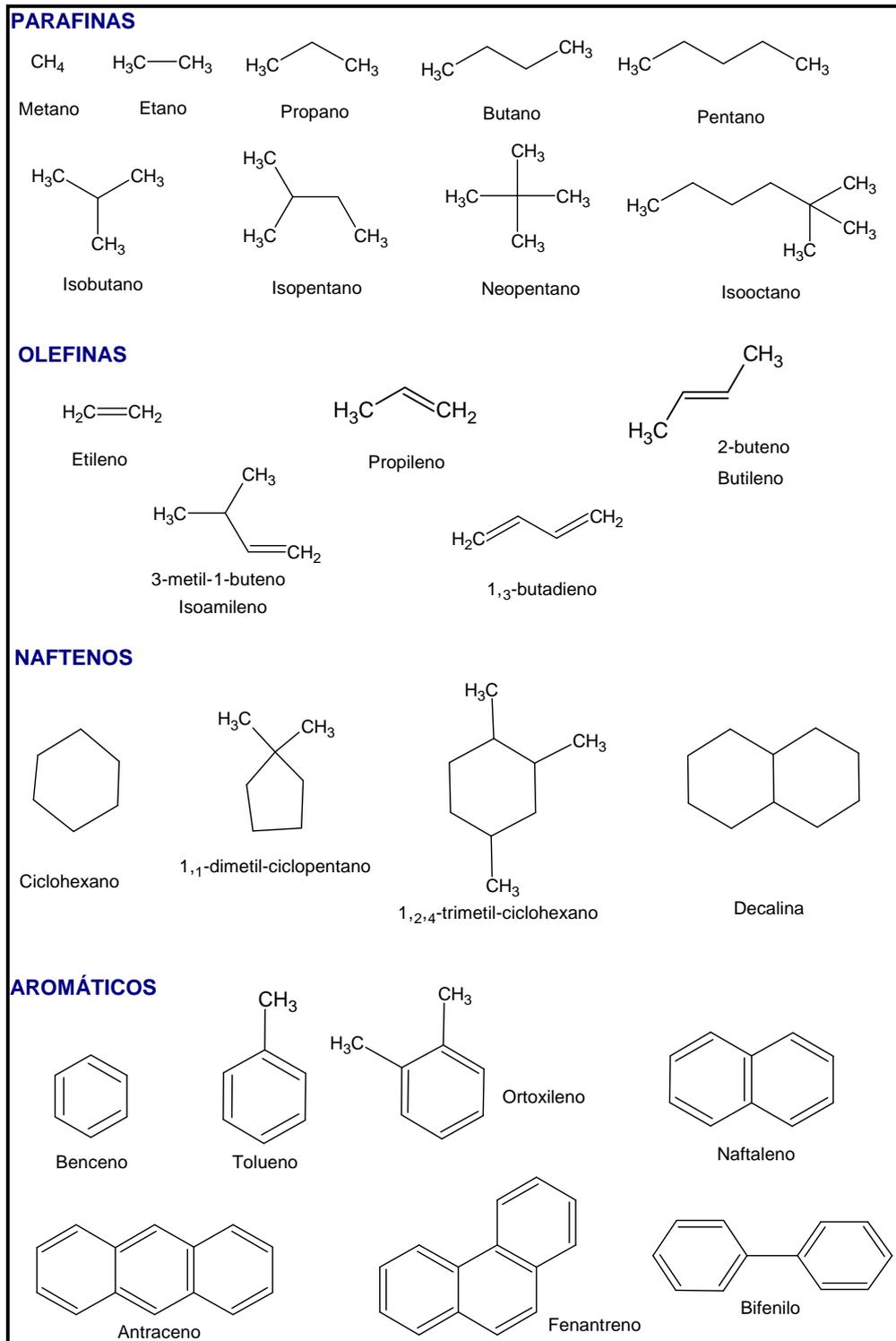


Tabla 1. Tipos de hidrocarburos que conforman el petróleo ^[1] (Continuación)

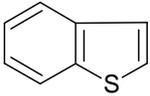
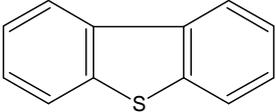
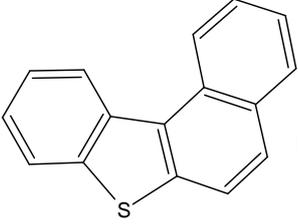
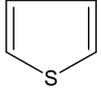
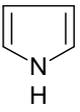
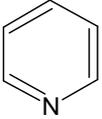
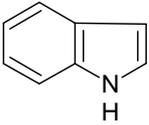
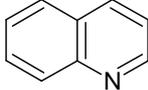
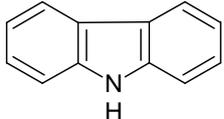
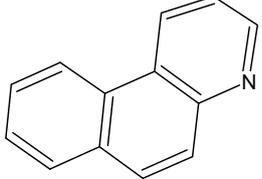
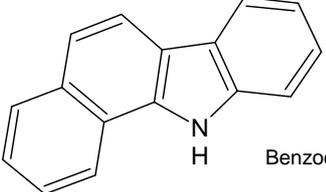
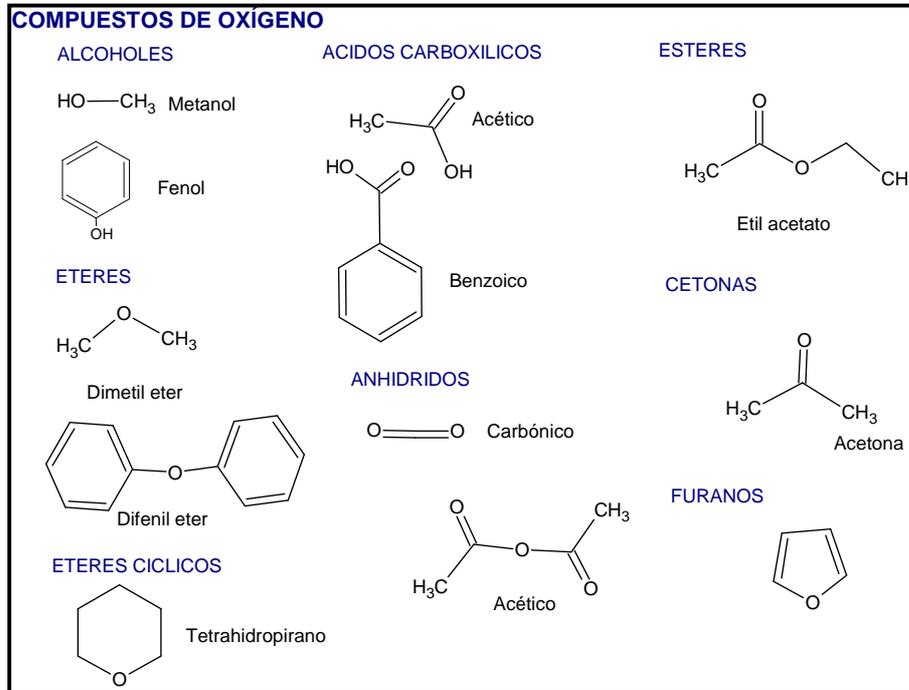
COMPUESTOS DE AZUFRE			
	Ácido Sulphídrico		Benzotiofeno
R_1-SH	Mercaptanos		Dibenzotiofeno
R_1-S-R	Sulfuros		Naftobenzotiofeno
	Sulfuros ciclicos		
$R_1-S-S-R$	Disulfuros		
	Tiofenos		
COMPUESTOS DE NITRÓGENO			
	Pirrol		Piridina
	Indol		Quinolina
	Carbazol		Benzoquinolina
	Benzocarbazol		

Tabla 1. Tipos de hidrocarburos que conforman el petróleo ^[1] (Continuación)



2.1.3 Clasificación del petróleo

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo y entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad. Al calentarse el petróleo, se evaporan inicialmente los compuestos ligeros, de estructura química sencilla y bajo peso molecular.

Las curvas de destilación TBP (del inglés “*true boiling point*”, temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo a su densidad API. La densidad, la gravedad específica o grados API° (API°, abreviatura de

American Petroleum Institute) denotan la fluidez de los crudos. La industria petrolera internacional adoptó la nueva escala, que es utilizada para comparar la densidad de líquidos más livianos o más pesados que el agua.

La ecuación general de la gravedad API, en el intervalo de 60 °F ó 15,5 °C, es la siguiente: $^{\circ}\text{API} = 141,5 / \text{gravedad específica del crudo} - 131,5$ (1)

Tabla 2. Clasificación del petróleo según la gravedad API ^[1]

Aceite Crudo	Densidad (g/cm³)	Densidad (°API)
Extrapesado	> 1,00	10,0
Pesado	1,00 – 0,92	10,0 – 22,3
Mediano	0,92 – 0,87	22,3 – 31,1
Ligero	0,87 – 0,83	31,1 – 39,0
Superligero	< 0,83	> 39,0

Todos los crudos: livianos, medianos, pesados y extrapesados tienen características y propiedades físicas que a la vista sirven para distinguir unos de otros.

Generalmente se piensa que todos los crudos son de color negro, generando así cierta sinonimia. Sin embargo, a través de la transmisión de la luz pueden observarse otros colores en los crudos tales como amarillo pálido, tonos de rojo y marrón hasta llegar a negro; este último característico de los crudos pesados y extrapesados.

La viscosidad es una de las características más importantes de los hidrocarburos para los aspectos operacionales de producción, transporte, refinación y petroquímica. La viscosidad es la propiedad de los fluidos a oponerse a su flujo cuando se le es aplicada una fuerza. La unidad básica de la medida de viscosidad es el Poise o Centipoise (0,01Poise) que se define como la fuerza en dinas requerida para mover un plano de centímetro cuadrado de área, sobre otro de igual área y separado por un centímetro de distancia entre sí y con el espacio relleno del líquido analizado.

2.1.4 Reservas de crudo

Se puede encontrar petróleo y gas natural en todos los continentes distribuidos de forma muy irregular. Enormes campos petrolíferos que contienen alrededor de la mitad del petróleo mundial se encuentran en el Medio Oriente. También existen grandes cantidades de petróleo en el Golfo de México, Mar del Norte y el Ártico. Se piensa que debe haber notables reservas en las plataformas continentales, aunque por diversos problemas la mayoría de ellos no están todavía localizados y explotados.

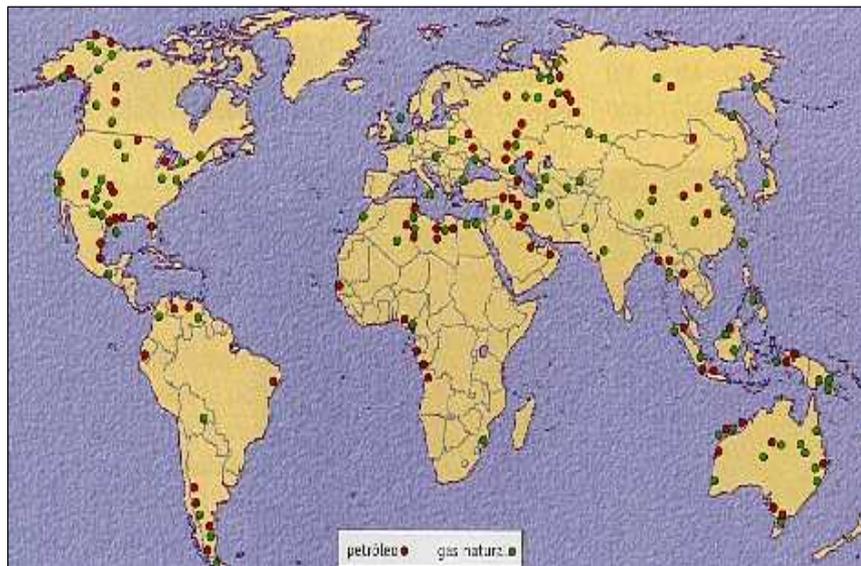


Figura 1. Reservas de petróleo y gas natural en el mundo

Si la extracción continúa al mismo ritmo que en el año 2002, salvo que se encontrasen nuevos yacimientos, las reservas mundiales durarían aproximadamente 42 años. Se calcula que quedan unos 143.000 billones de toneladas ^[2]. El 78% de esas reservas se encuentran en los 11 países pertenecientes a la Organización de Países Productores de Petróleo (OPEP) – Arabia Saudita, Argelia, Emiratos Árabes Unidos, Indonesia, Irak, Irán, Kuwait, Libia, Nigeria, Qatar y Venezuela. El 7,8% del total mundial se encuentra en países pertenecientes a la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), formada por 30 países entre los que se encuentran los económicamente

más energéticos del mundo. El resto, un 15,2%, está repartido en los demás países del mundo (entre éstos destacan por sus reservas Rusia y China). Esto quiere decir que el 87,4% de las reservas actualmente existentes de petróleo en el mundo se encuentran en esos 13 países.

Tabla 3. Total de las reservas mundiales estimadas de crudo ^[2]

País	Barriles (Millardo)	País	Barriles (Millardo)
Arabia Saudita	261,8	Libia	29,5
Irak	112,5	México	26,9
EAU	97,8	China	24,0
Kuwait	96,5	Nigeria	24,0
Irán	89,7	EEUU	22,4
Venezuela	77,7	Qatar	15,2
Rusia	48,6	Otros	39,4

En la figura 2 se expresan las reservas mundiales de crudo por zonas geográficas indicando que algo más de dos tercios de las reservas mundiales de petróleo se encuentran en Oriente Medio ^[2].

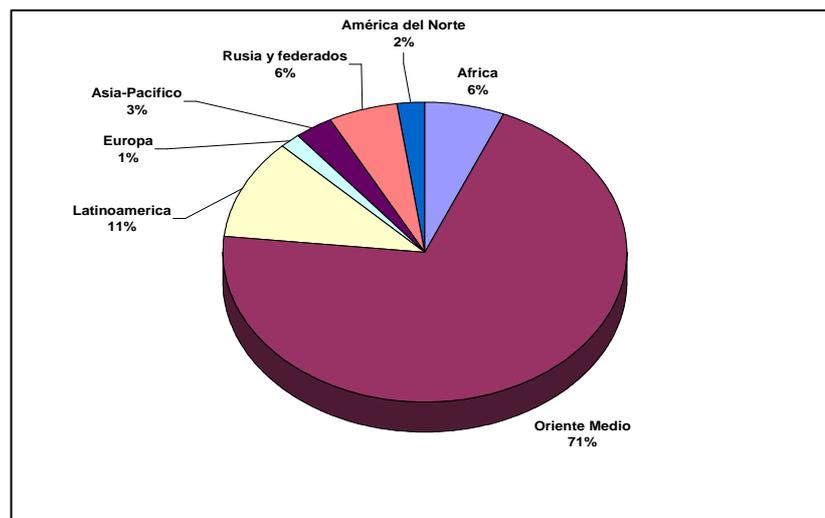


Figura 2. Reservas mundiales de crudo por zonas geográficas ^[2]

Tabla 4. *Porcentaje sobre el total de reservas mundiales y su consumo* ^[2]

Zona	% Reservas Mundiales	% Consumo Global
Oriente Medio	71	5,9
Latinoamérica	11	6,2
Rusia y federados	6	4,8
África	6	3,3
Asia-Pacífico	3	27,7
América del Norte	2	30,4
Europa	1	21,7

Existen otros tipos de reservas de hidrocarburos conocidos como bitúmenes. De este tipo, las reservas más conocidas son las de bitumen de las Arenas de Athabasca en Canadá.

Una fuente mundial importante de crudos extrapesados, que no deben confundirse con bitumen, es la faja petrolífera del Orinoco en Venezuela. Según cálculos de la estatal venezolana PDVSA, el conjunto de reservas de la Faja y las reservas anteriormente certificadas le da a Venezuela el primer puesto como el país con mayores reservas de hidrocarburos en el planeta.

2.2. Influencia ambiental

La contaminación ambiental hace referencia a la alteración de la atmósfera terrestre, suelos y agua, por la adición o incremento de gases, o partículas sólidas o líquidas en suspensión en proporciones distintas a las presentes naturalmente.

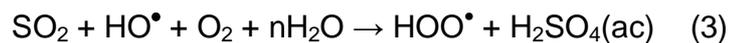
El impacto ambiental potencial de las intervenciones humanas destinadas a la transformación de petróleo y gas en tierra, cubre todos los aspectos relacionados tales como la búsqueda, exploración, desarrollo, producción y transporte de los recursos de petróleo y gas.

Uno de los grandes impactos ambientales es la lluvia ácida ^[3], que se forma al combinarse el vapor de agua con óxidos de nitrógeno y el dióxido de azufre en el aire y que son emitidos por fábricas, centrales eléctricas y vehículos que utilizan como combustible carbón o productos derivados del petróleo. La emisión genera ácido sulfúrico y ácido nítrico que caen a la tierra acompañados de las precipitaciones, constituyéndose de este modo la lluvia ácida. El azufre, proveniente de los hidrocarburos, es oxidado a dióxido de azufre como se muestra simplificada en la ecuación 2.

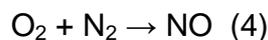


El SO₂ procede típicamente del sulfuro de dimetilo, (CH₃)₂S y del sulfuro de hidrógeno, H₂S. Estos compuestos se oxidan con el oxígeno atmosférico generando SO₂.

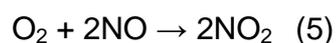
El SO₂ se oxida a SO₃ (interviniendo en la reacción radicales hidroxilo y oxígeno) y este SO₃ se disuelve en las gotas de lluvia, en forma de H₂SO₄. La reacción global podría establecerse como:



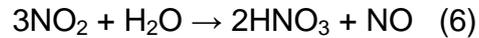
El NO se forma mediante reacción entre el oxígeno y el nitrógeno a altas temperaturas:



Una de las fuentes más importante de oxido de nitrógeno proviene de las reacciones producidas en los vehículos de los automóviles y aviones. Este NO se oxida con el oxígeno atmosférico:



El NO₂ reacciona con el agua produciendo ácido nítrico que se disuelve en el agua:



2.3 Hidrotratamiento

La destilación es un proceso fundamental en la industria de la refinación del petróleo, pues permite la separación de los hidrocarburos de acuerdo a sus puntos de ebullición a una presión dada. El primer proceso que aparece en una refinería es la destilación atmosférica seguida por la destilación al vacío.

El petróleo se separa en fracciones que, después de procesamiento adicional, darán origen a los productos principales que se venden en el mercado: el gas licuado de petróleo (utilizado en estufas domésticas), gasolina para los automóviles, jet-fuel para los aviones, diesel para los vehículos pesados y gasóleos pesados para la generación de energía y vapor en las operaciones industriales.

Luego de los procesos de destilación, las corrientes de refinería deben tratarse para eliminar el contenido de azufre, nitrógeno y metales principalmente con dos fines:

- i.) el de llevar las fracciones o cargas a los niveles requeridos para su comercialización como productos terminados y/o
- ii.) el de mejorar las alimentaciones a otros procesos de conversión en la refinería evitando el envenenamiento de ciertos catalizadores, tales como los usados en la reformación catalítica.

El proceso conocido como **Hidrotratamiento** (HDT) consiste en hacer pasar las corrientes de refinería por un lecho catalítico sólido a altas temperaturas y altas presiones parciales de hidrógeno. Una vez que ocurren las reacciones, el ácido sulfhídrico originado como subproducto se puede procesar para recuperar el azufre en su estado elemental, el cual tiene importantes aplicaciones industriales ^[1].

En el proceso de hidrotratamiento ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento de las corrientes eliminando compuestos nitrogenados (hidrodesnitrogenación - HDN), convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos (hidrogenación) y la hidrodesmetalización (HDM) para la eliminación de metales pesados contaminantes (Ni, V).

Tabla 5. Algunos heteroátomos y compuestos aromáticos presentes en las fracciones de petróleo ^[5]

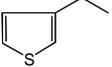
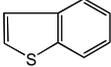
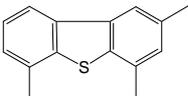
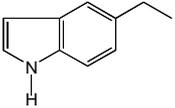
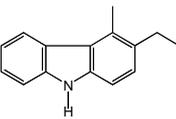
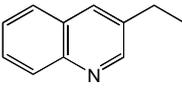
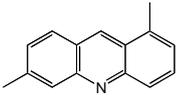
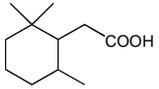
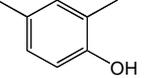
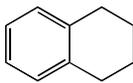
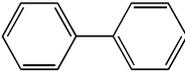
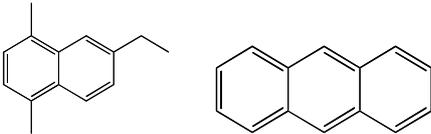
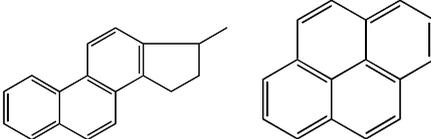
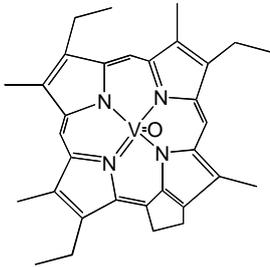
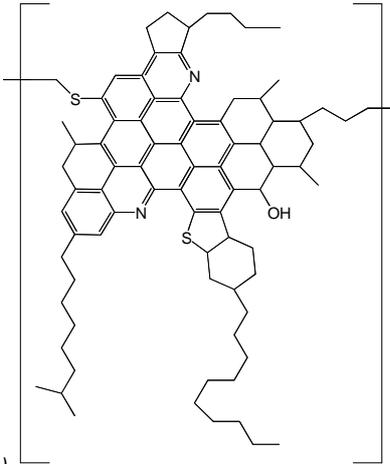
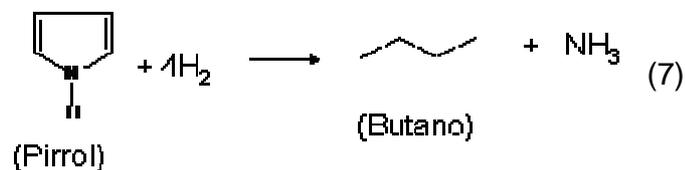
Compuestos Sulfurados			
Tioles (mercaptanos), sulfuros y disulfuros	R-SH	R-S-R'	R-S-S-R'
Tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos			
			
Compuestos Nitrogenados			
Pirrol, indoles y Carbazoles			
Piridina, quinolinas y acridinas.			
Compuestos Oxigenados			
Furano, ácidos carboxílicos y Fenoles			

Tabla 5. Algunos heteroátomos y compuestos aromáticos presentes en las fracciones de petróleo (Continuación)

Aromáticos			
Benceno, tetralina y bifenilo			
Naftalenos y antraceno			
Fenantrenos y pirenos			
Porfirina, estructura básica:			
Estructura hipotética de un Asfalteno (*):			
(*) Estructura hipotética propuesta por Speight (1991)			

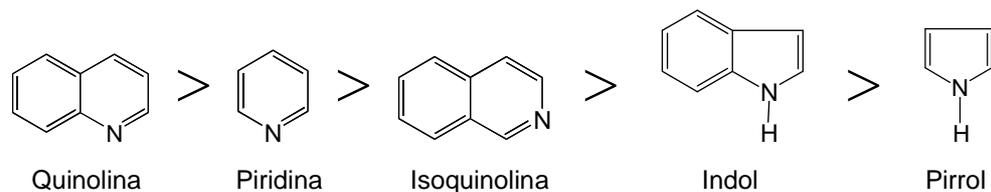
2.3.1 Hidrodesnitrogenación (HDN)

La hidrodesnitrogenación es uno de los muchos procesos catalíticos de hidrogenación que ocurre en paralelo con la hidrodesulfuración. Bajo esta reacción, los compuestos orgánicos nitrogenados se convierten en su respectiva molécula de heteroátomo. En el proceso de HDN los productos obtenidos son hidrocarburos y amoníaco. Este proceso catalítico esta representada por la siguiente reacción:



El principal propósito es impedir o reducir las emisiones al medio ambiente de óxidos de nitrógeno NO_x así como evitar que los compuestos nitrogenados envenenen catalizadores aguas abajo en la refinería como en los procesos de craqueo catalítico, hidrocrqueo y reformación catalítica.

Estudios realizados han demostrado que la reactividad en la reacción de HDN de los anillos heterocíclicos de N, decrece en el siguiente orden ^[6]:



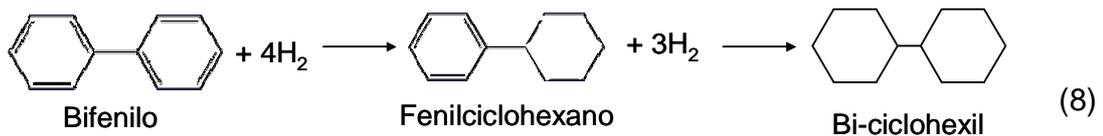
2.3.2 Hidrodesmetalización (HDM)

El proceso de hidrodesmetalización tiene como objetivo remover los metales pesados contaminantes como Ni y V, en las fracciones de petróleo, los cuales se encuentran en moléculas de alto peso molecular denominadas petroporfirinas y otros asfaltenos muy

condensados. Uno de los problemas que generan dichos metales, es que pueden bloquear los sitios activos de los catalizadores ^[7,8].

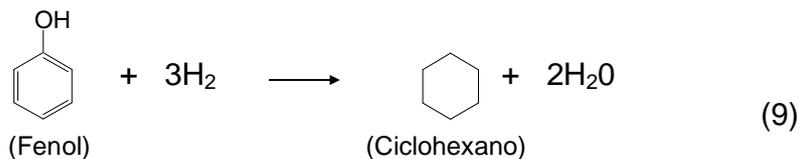
2.3.3 Reacción de hidrogenación (HYD)

La hidrogenación es una reacción química donde ocurre la adición de hidrógeno (H_2) a un compuesto a baja presión. Los compuestos que suelen ser hidrogenados son los compuestos orgánicos insaturados (olefinas y diolefinas), compuestos aromáticos y poliaromáticos, en compuestos hidroaromáticos de las corrientes de refinería.



2.3.4 Hidrodesoxigenación (HDO)

La hidrodesoxigenación implica la ruptura de enlaces tipo C-O en presencia de hidrógeno. Los compuestos típicos que sufren la reacción de hidrodesoxigenación son los fenoles y ésteres, así como también los heterocíclicos.

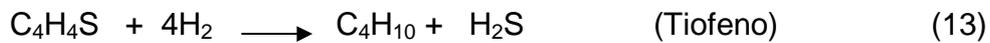
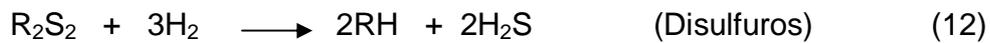
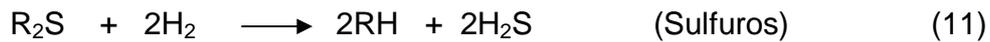
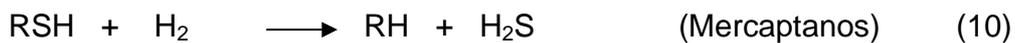


La reactividad de los diferentes tipos de compuestos oxigenados puede variar considerablemente, siendo los éteres, por ejemplo, relativamente fáciles de convertir, mientras que los furanos exhiben mayor dificultad ^[11].

2.3.5 Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración es un proceso destinado a disminuir el porcentaje de azufre que se encuentra en las corrientes de refinación. Las unidades de HDS se encuentran generalmente aguas debajo de las destiladoras atmosféricas y de vacío, antes y después del craqueo térmico catalítico y antes de la reformación catalítica.

Las siguientes son reacciones típicas de hidrodesulfuración y vienen clasificadas de acuerdo a los hidrocarburos típicos conteniendo azufre:



La reactividad de los compuestos dependen principalmente del tamaño de las moléculas y estructura del compuesto que contiene el azufre; el siguiente orden de velocidad de desulfuración se ha reportado: ^[5]

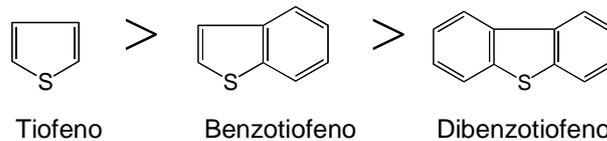


Figura 3. Orden de reacción de algunos compuestos orgánicos sulfurados

Según el siguiente esquema de la hidrodesulfuración del tiofeno se observa que existen tres posibles reacciones competitivas (a, b y f). La selectividad de la reacción sería establecida por las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo. ^[5]

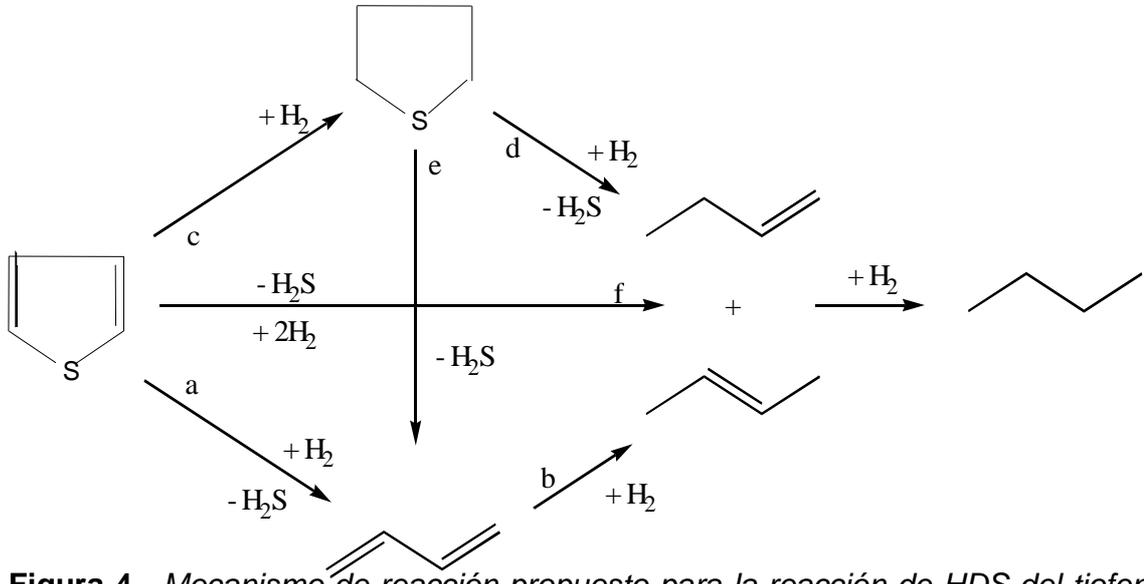


Figura 4. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de HDS del tiofeno (Adaptado de la referencia ^[5])

2.4 Catalizadores de hidrotratamiento

Hoy en día en el mercado mundial, todos los catalizadores de HDT contemplan o consideran en el diseño de sus propiedades físicas y químicas, el proceso para el cual serán utilizados (HDS/HDN/HDM o combinación de los mismos). Existen distintas gama de formulaciones que contemplan fases metálicas de: Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W, Co-Ni-Mo, Pt, Fe, Zn, entre otras, soportadas en distintos materiales tales como: alúmina, gel de sílice, silice-alúminas, etc ^[21,39,40,47,48]. Los catalizadores resultantes se encuentran en las más variadas formas y tamaños.

La formulación química del catalizador, el tipo y la concentración de la fase activa empleada son las características más importantes. Existen otros parámetros, más bien propiedades fisicoquímicas, que también son fundamentales al momento de formular el catalizador tales como: el estado de oxidación de la fase activa y el área específica del soporte.

Los crudos pesados (y por ende los cortes de refinería derivados de los mismos) se caracterizan por poseer cantidades considerables de azufre y nitrógeno, además de un alto contenido de metales, los cuales se encuentran formando complejos organometálicos del tipo asfálténico. La presencia de metales pesados en las alimentaciones a hidrotratar en adición a los procesos de desactivación por deposición de coque (al operar a altas temperaturas) conduce a la necesidad de desarrollar catalizadores más activos y menos sensibles a estos venenos.

Los primeros desarrollos de catalizadores para hidrotratamiento fueron orientados principalmente para lograr una eliminación eficaz de azufre. Los catalizadores típicos para hidrodesulfuración (HDS) están compuestos por dos metales de transición, uno que es más activo (seleccionado del grupo VIB de la tabla periódica) y que es promovido por otro metal elegido del grupo VIII de la tabla periódica. Mientras que los del grupo VIII, esencialmente son Co y Ni, corresponden al cuarto periodo, los del grupo VIB corresponden al quinto y sexto periodo, Mo y W ^[1].

La concentración del elemento promotor, (Co ó Ni evaluada en base a CoO ó NiO), esta generalmente comprendida en el intervalo de 2 a 5% en peso. En el caso del metal activo, Mo ó W, esta concentración (también en base óxido) se sitúa en el intervalo de 10 a 16 % en peso.

Las especificaciones correspondientes al soporte están definidas, principalmente, por las condiciones de operación y las propiedades de la carga. Las mayores exigencias al soporte se refieren a sus propiedades físicas. El soporte más ampliamente empleado es la alúmina, sin embargo también se conocen catalizadores soportados sobre gel de sílice y sílice-alúmina ^[1].

La necesidad de catalizadores más activos y selectivos para HDN es cada día más preventiva debido a las nuevas regulaciones ambientales. Los catalizadores comunes

de craqueo, reformación, hidrocrqueo, hidrogenación, isomerización y aún mismo los de hidrodesulfuración, son envenenados por los compuestos nitrogenados del crudo.

Los catalizadores de hidrodesnitrogenación generalmente preferidos son aquellos del tipo NiMo/ Al₂O₃. En este caso se usa como promotor Ni, ya que este posee una gran actividad hidrogenante mayor que la del Co ^[1]. También son utilizados catalizadores del tipo Co-Mo, Ni-W y Co-Ni-Mo, mayormente cuando se requiere la eliminación de azufre en paralelo con la HDN ^[1].

En general, los catalizadores utilizados para hidrotratamiento son sulfuros de metales de transición, ya que estos representan la única clase conocida de fases activas catalíticamente estables para las exigentes condiciones sulfo-reductivas del hidroprocesamiento ^[12]. Se ha demostrado que el uso de catalizadores de sulfuros de metales como el Os, Rh, Ir y Ru, los cuales poseen una altísima actividad en HDS ^[5], y poseen altos costos. A pesar de que se ha observado una altísima actividad catalítica de los sulfuros de Ir, Rh, Ru y Os, como se aprecia en la Figura 5, se ha establecido que la adición de un segundo metal de transición como níquel o cobalto a un sulfuro como MoS₂ o WS₂, produce un aumento en la actividad en HDS debido a un efecto de sinergia, adquiriendo una mejor relación costo-actividad que para los metales antes mencionados^[5].

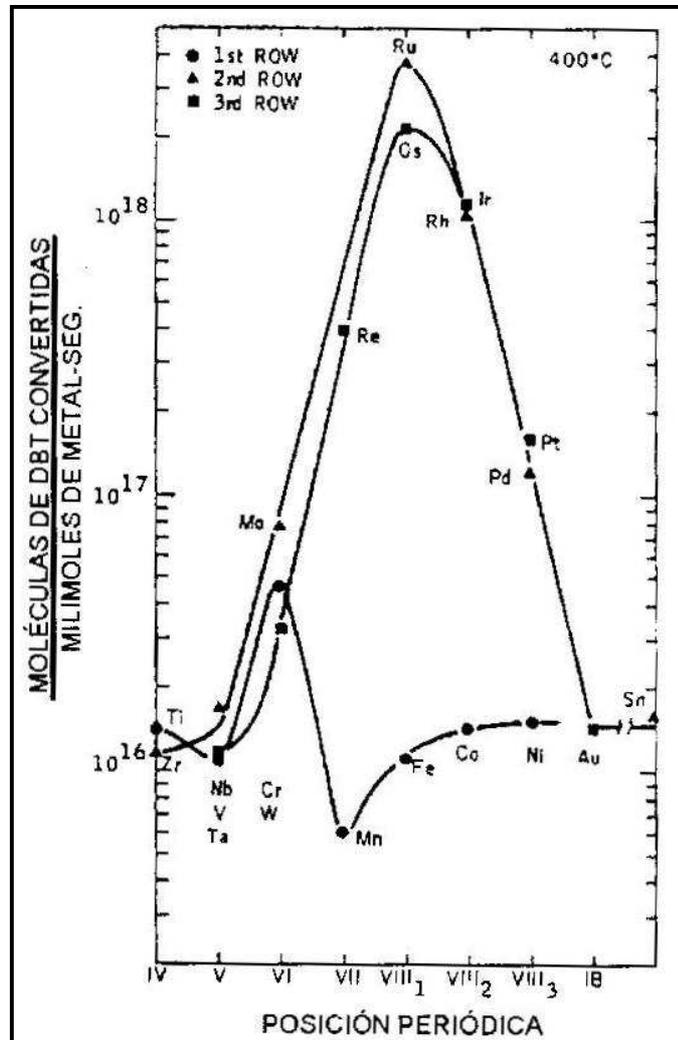


Figura 5. Actividad en HDS del dibenzotiofeno vs. posición periódica de los sulfuros de metales de transición. (Adaptado de la referencia [5])

2.5 Modelos que explican la actividad de los catalizadores de HDS

2.5.1 Modelo de la monocapa

Fue el primer modelo propuesto empleando el catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [12,13,14]. Se propone la formación de una monocapa. Cuando el catalizador es calcinado el molibdeno forma compuestos con la alúmina. La interacción del Mo con la alúmina se

considera que se debe a enlaces con el oxígeno, (puentes de oxígeno) que resultan por la reacción de los grupos OH que posee la alumina en su superficie ^[15]. En este modelo se asume que el Co^{2+} presente, reemplaza en la superficie de la alúmina a los iones Al^{3+} . El efecto promotor del cobalto se debe al incremento en la estabilidad de la monocapa de Mo por el reemplazo de cationes de aluminio. Se ha propuesto que este modelo sólo describe al estado inicial de una catálisis por sulfuración ^[15].

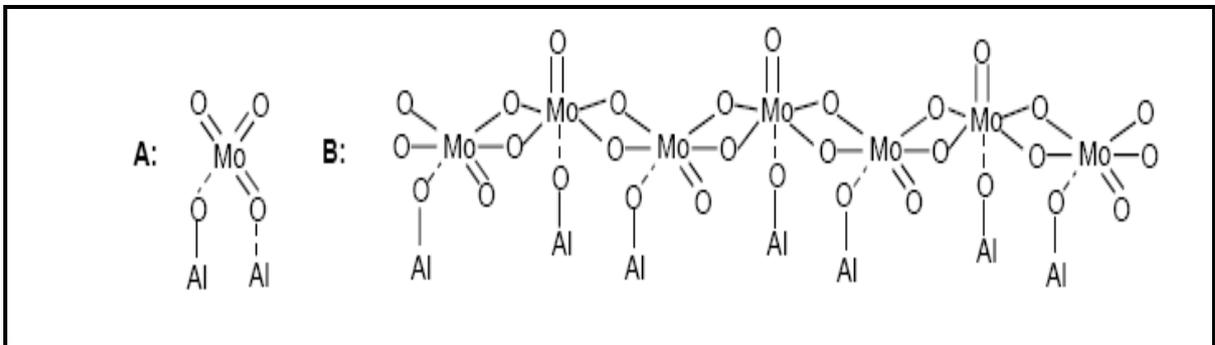


Figura 6. Representación esquemática del enlace Mo-Al que se forma según el modelo de la monocapa. **A** es la estructura monomérica tetraédrica rodeada por óxido de Mo (VI) en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y **B** es la estructura polimérica de MoO_3 soportado ^[22]

2.5.2 Modelo de intercalación

En el modelo de intercalación se asume que en la superficie de la alúmina el metal sulfurado contiene MoS_2 . La estructura del MoS_2 es laminar, contiene en un plano átomos de Mo comprimido entre dos planos de átomos de sulfuro en posición hexagonal, y los iones Co^{2+} se estima que están ocupando posiciones octaédricas intercaladas entre las láminas ^[16,17]. Este modelo fue luego modificado y denominado de “pseudo-intercalación”, pues se observó en fases puras de MoS_2 que la intercalación de Co^{2+} no era energéticamente posible. Este modelo puede explicar la relativa alta relación Co/Mo necesaria para alcanzar la máxima actividad catalítica.

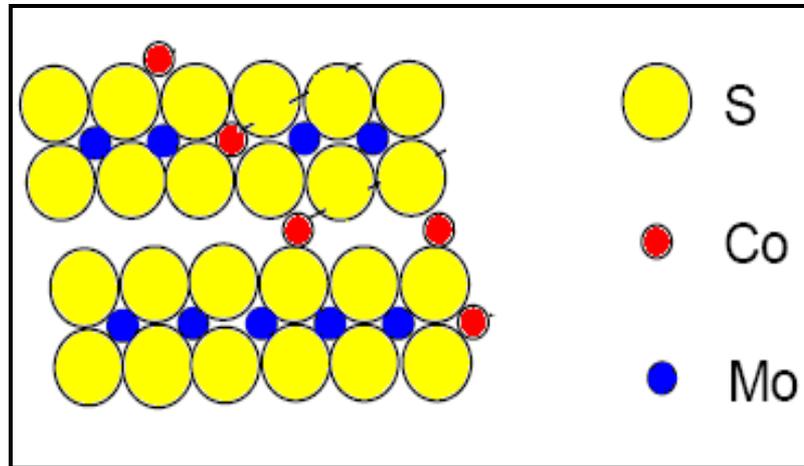


Figura 7. Estructura de las láminas de MoS_2 que se forma según el modelo de intercalación^[22]

2.5.3 Modelo de sinergia por contacto

Este modelo se basó en estudios sobre catalizadores no soportados en base a Co-Mo. Se estableció que existen dos fases, una fase de Co_9S_8 y otra de MoS_2 , el efecto promotor del Co^{2+} fue atribuido al contacto entre las dos fases. Como resultado del contacto se sugiere que existe una migración del hidrógeno atómico en fase adsorbida, desde la superficie de Co_9S_8 a la superficie de MoS_2 , denominada spill-over.

Cuando coexisten ambas fases (Co_9S_8 y MoS_2), la actividad catalítica aumenta en consecuencia a que una de las fases proporciona el hidrógeno necesario para la reacción (Co_9S_8), mientras que la otra (MoS_2) proporciona el sitio de adsorción de la molécula a desulfurar. Los sulfuros puros involucrados, son termodinámicamente estables bajo las condiciones de la reacción^[18].

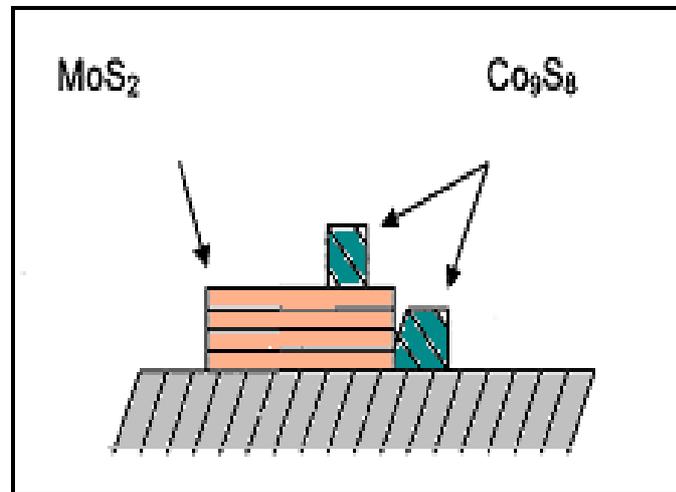


Figura 8. Estructura de la fase activa en catalizadores Co-Mo según el modelo de sinergia

2.5.4 Modelo de la fase Co-Mo-S

Este modelo muestra la actividad de los catalizadores estructurados Co-Mo-S o Ni-Mo-S, en donde la fase Co-Mo-S consiste en estructuras laminares de MoS_2 con los átomos promotores de Co^{2+} localizados en los bordes de los planos del sulfuro, ejerciendo el efecto promotor al generar una vacante.^[5]

Cálculos utilizando la Teoría de Densidad Funcional (TDF), muestran que la adición de la estructura Co-Mo-S, genera más sitios activos debido a la disminución de la energía de enlace en los bordes^[18,19,20]. La estructura vacante de sulfuro fue analizada empleando Microscopía de Barrido Tunnel (MBT), donde muestran que dichas partículas con o sin átomos promotores poseen una forma triangular y al momento de que el átomo promotor Co entra al cristal, las partículas toman una forma hexagonal triangular truncada con los vértices deformados.

Estudios recientes han demostrado que la existencia de la fase Co-Mo-S o Ni-Mo-S no es aplicado para catalizadores de bajo contenido metálico ($\text{CoMo} \leq 4\%$)^[21].

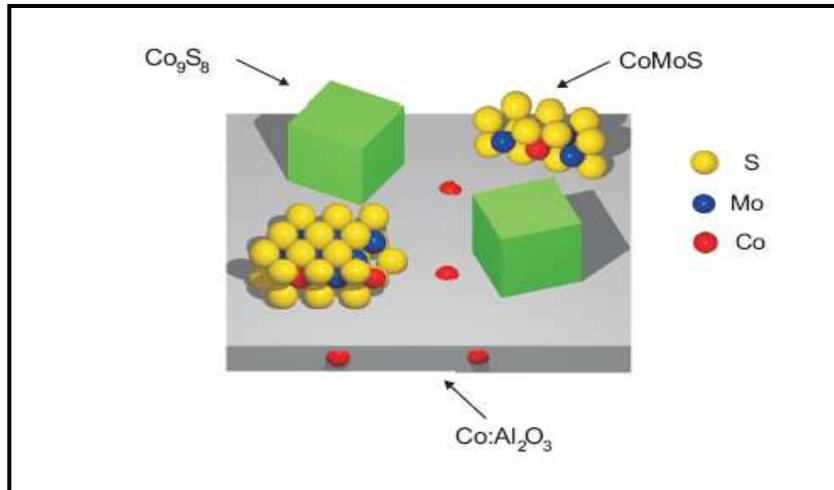


Figura 9. Modelo de la fase CoMoS ^[18]

2.6 Estrategias para la optimización de los catalizadores de HDT

Con el transcurso del tiempo se han desarrollado grandes avances en la optimización de catalizadores convencionales, sobre todo en el continuo aumento de su actividad y selectividad.

De igual modo, se requiere cada vez más de nuevas generaciones de catalizadores de mayor actividad, mayor selectividad hacia los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento inducido por el deterioro en la calidad de los crudos (disminución de las reservas de crudos livianos y medianos y mayor disponibilidad de crudos pesados) que alimentan la industria del petróleo.

Con el objetivo de cumplir con este reto de obtener mayor selectividad y actividad en los catalizadores de HDT, se estudian los procesos de optimización de los catalizadores, los cuales se pueden enfocar en ^[23]: i.) La modificación de la fase activa con aditivos ^[5]; ii.) La eliminación del soporte; iii.) El uso de metales nobles y iv.) La modificación o cambio del soporte.

2.6.1 Modificación de la fase activa

Al ser modificados con fósforo como aditivo, los catalizadores Ni-Mo han reportado mejoras en su actividad con respecto a los catalizadores no promovidos ^[24]. Entre las posibles explicaciones de este aumento de actividad se encuentran los siguientes: el cambio en la dispersión del molibdeno; el aumento del apilamiento de las láminas de MoS₂ y la modificación de los sitios activos en los bordes ^[24].

2.6.2 Eliminación del soporte

Eijsbouts y colaboradores ^[24], hacen referencia que los catalizadores no soportados poseen mayor actividad que los soportados. Entre las razones que pueden explicar este patrón se pueden mencionar: i.) La ausencia de interacciones soporte- metal y ii.) A pesar de que los sitios activos en la mezcla de sulfuro Co(Ni)Mo(W), no son necesariamente distintos a los de los catalizadores soportados, la población de los sitios activos sí lo es, siendo mucho mayor en los catalizadores no soportados.

El uso de sistemas no soportados, hace posible el estudio del apilamiento y la curvatura de las capas de MoS₂, así como las propiedades magnéticas, electrónicas, conductivas y de acidez y basicidad de la superficie de MoS₂ ^[24].

Los compuestos orgánicos, aceites solubles, precursores como nafta de molibdeno, surfactantes no iónicos o solventes acuosos, son empleados en los procedimientos de preparación de catalizadores no soportados.

2.6.3 Uso de metales nobles

El empleo de metales nobles está basado en resultados experimentales ^[25], en los cuales concluyen que el efecto primario en la reacción de HDS del dibenzotiofeno, DBT,

está relacionado con la posición que ocupa en la tabla periódica y que los sulfuros de muchos de ellos tienen una actividad más grande que la del sulfuro de Mo.

Los metales nobles poseen actividades intrínsecas mucho mayores y/o mayor selectividad que los catalizadores tradicionales Co(Ni)Mo(W). La mayor actividad se observa para los sulfuros de la segunda y tercera serie de los metales de transición: Ru, Rh, Os e Ir (ver Figura 5). El alto precio de los metales nobles, restringe su aplicación en los procesos de hidrotreatmento a nivel industrial. El Ru es el más barato de los metales nobles, pero su precio es aún más de 40 veces el precio del Mo y 80 veces más el de W ^[24].

2.6.4 Modificación o cambio del soporte

Existe una gran variedad de compuestos empleados como soportes tales como: carbón, gel de sílice, óxidos de titanio y circonio, zeolitas y arcillas. La dispersión de la fase activa de un catalizador se ve favorecida por la modificación de la superficie del soporte o por el cambio del mismo. La modificación o cambio de soporte tiene también como objetivo el modificar la reducibilidad del óxido precursor, incrementar el contenido de Co(Ni) útil del catalizador y por último reducir la desactivación por formación de coque.

2.6.4.1 Catalizadores soportados sobre carbón activado

Al comparar los catalizadores soportados por alúmina con los depositados sobre carbón activado, se ha establecido que estos últimos muestran ventajas ya que poseen una mayor actividad en el proceso de hidrosulfuración ^[26]. La alta actividad en HDS es atribuida a la mayor dispersión del MoS₂ sobre carbón. Otros sugieren que la débil interacción entre las especies activas y el soporte, promueven la formación de cristales de MoS₂ más pequeños durante la sulfuración, en contraste a las dispersas láminas individuales de MoS₂ que se forman cuando es soportado por alúmina ^[27].

2.6.4.2 Gel de Sílice

El gel de sílice es una forma granular y porosa de dióxido de silicio obtenido a partir de silicato sódico. Es una sustancia de aspecto cristalino, porosa, inerte e inodora, de fórmula química molecular $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, insoluble en agua y en cualquier otro solvente, químicamente estable, sólo reacciona con el ácido fluorhídrico y en medio alcalino. La superficie del gel de sílice puede alcanzar hasta $800 \text{ m}^2/\text{g}$.

Bajo diferentes métodos de síntesis, se obtienen varios tipos de gel de sílice, con diversas estructuras de poro, pudiendo llegar algunos a absorber hasta un 40% de su propio peso en agua. Gracias a su composición química única y a su estructura, el gel de sílice posee características incomparables con otros materiales similares, por ejemplo la alta adsorción, el desempeño térmico estable y una resistencia mecánica relativamente alta.

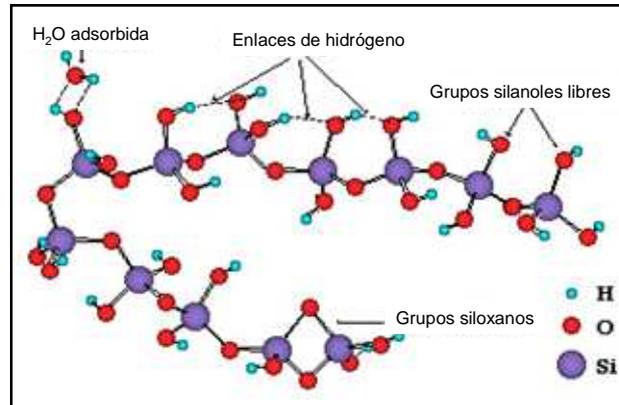


Figura 10. Estructura molecular del gel de sílice

La superficie del gel de sílice posee grupos silanoles, lo que permite su fácil modificación con agentes organometálicos. La modificación de la superficie del gel de sílice, mediante reacciones de silanización, por ejemplo, permite obtener productos con

propiedades adsorptivas selectiva a compuestos orgánicos, o en transformar el gel de sílice en intercambiador iónico ^[30].

2.6.4.3 Alúmina

La Alúmina es el óxido de aluminio (Al_2O_3). Conjuntamente con la sílice, es el compuesto más importante para la elaboración de arcillas y barnices, confiriéndoles resistencia y aumentando su temperatura de maduración. El óxido de aluminio se obtiene de la naturaleza en los minerales de corindón y esmeril. Los cristales de óxido de aluminio son normalmente hexagonales y de tamaño pequeño (nm).

La estructura de la alumina es en forma de octaedro, en el cual 6 grupos hidroxilos (OH^-) o átomos de oxígeno están dispuestos de tal manera que cada uno forma un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de aluminio en el centro. Los octaedros se encuentran unidos entre sí en una hoja o lámina conocida como hoja de alúmina u octaédrica. Al igual que el gel de sílice la alúmina posee características físicas extraordinarias como lo son: resistencia química a ácidos, bases, metales y halógenos, así como alta área específica ($100\text{-}600\text{m}^2/\text{g}$).

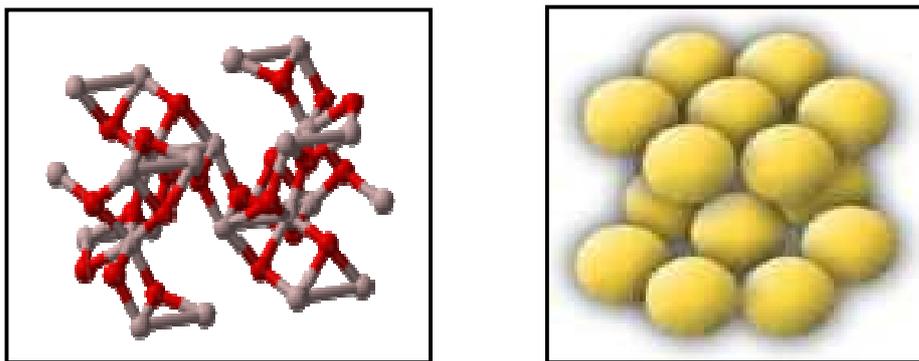


Figura 11. Estructura molecular de la alúmina

La clasificación de la alúmina viene dada por su estructura, dependiendo del método de preparación y deshidratación de la misma. Entre las alúminas existentes encontramos: la α -alúmina, la β -alúmina, la γ -alúmina, la η -alúmina, la χ -alúmina, la κ -alúmina y la θ -alúmina.

2.6.4.4 Sepiolita

La sepiolita es un mineral fibroso con estructura laminar de filosilicatos. Corresponde químicamente a un silicato de magnesio hidratado que mineralógicamente pertenece al grupo de los filosilicatos y cuya fórmula ideal según Brauner y Preisinger es $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HO}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La unidad estructural básica de los filosilicatos es el tetraedro de silicio y oxígeno $[(\text{SiO})_4]^{4-}$. Dichos tetraedros se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos y forman capas de extensión infinita y de fórmula $[(\text{Si}_2\text{O}_5)]^{2-}$ (capa tetraédrica o capa T). Esta capa constituye la unidad fundamental de los filosilicatos. Estructuralmente, posee capas t-o-t, en que la octaédrica está ocupada por Mg^{+2} trioctaédrico, ocupando las tres posiciones posibles. Típicamente contiene de 0% a 10% de Al^{+3} y de 90% a 100% de Mg^{+2} .

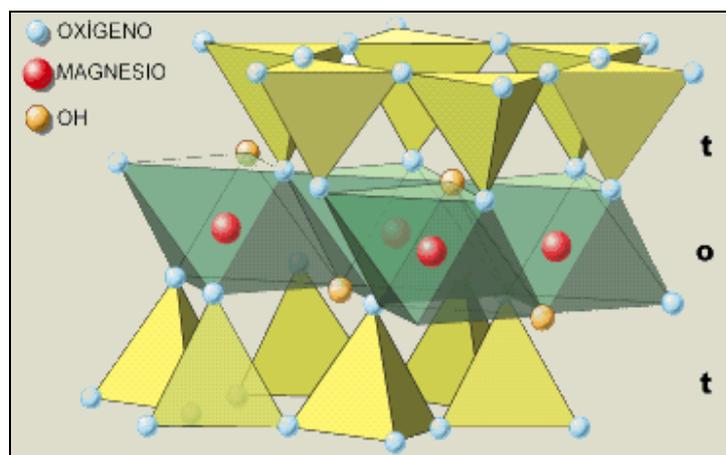


Figura 12. Distribución de capas t-o-t de la sepiolita (Adaptado de la referencia^[31])

La particularidad de la estructura de la sepiolita consiste en que los tetraedros de sílice alternan su orientación a ambos lados de la capa tetraédrica en grupos de seis pares de

tetraedros. En su estructura se crean amplios canales longitudinales que confieren a la sepiolita su característica de estructura capilar y su elevada superficie específica ($>300\text{m}^2/\text{g}$) como también, su gran capacidad absorbente y escasa densidad (2 g/cm^3) [31].

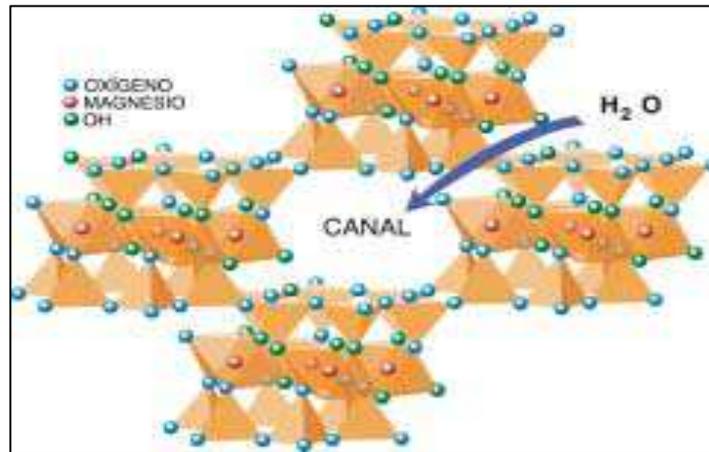


Figura 13. Estructura de la sepiolita (Adaptado de la referencia^[31])

La baja capacidad de intercambio catiónico de la sepiolita natural (del orden de 0.07 meq/g) se debe al reducido grado de sustitución isomórfica del silicio por el aluminio de la red de igual modo al limitado intercambio de los iones magnesios octaédricos de los bordes. Si el mineral es sometido a un tratamiento de desgasificación a temperaturas elevadas ($>300\text{ }^\circ\text{C}$), su superficie específica decrece irreversiblemente por el plegamiento producido por la pérdida gradual de las moléculas de agua de cristalización y a la consiguiente destrucción de la estructura microporosa, lo que hace que sólo se mantenga el área asociada a los mesoporos.

Si el tratamiento se realiza a temperaturas menores ($<150\text{ }^\circ\text{C}$), la superficie específica se mantiene; sin embargo, un tratamiento con hidróxido de sodio ayuda a sustituir la mayor parte de los átomos de Magnesio en los bordes por átomos de sodio.

De igual forma, por medio de tratamientos térmicos en soluciones ácidas se pueden romper las fibras que están unidas por puentes Si–O–Si y extraer los magnesios de los bordes aumentando la capacidad de intercambio ^[31].

Sus variadas características hacen de la sepiolita un material con enorme importancia económica. Su aplicabilidad a nivel industrial es variada en segmentos tales como: la industria farmacéutica, de cosméticos, en el sector de agroalimentación, y campo de catálisis; donde son empleadas como soportes de catalizadores para el proceso de hidrotratamiento en las fracciones pesadas de petróleo.

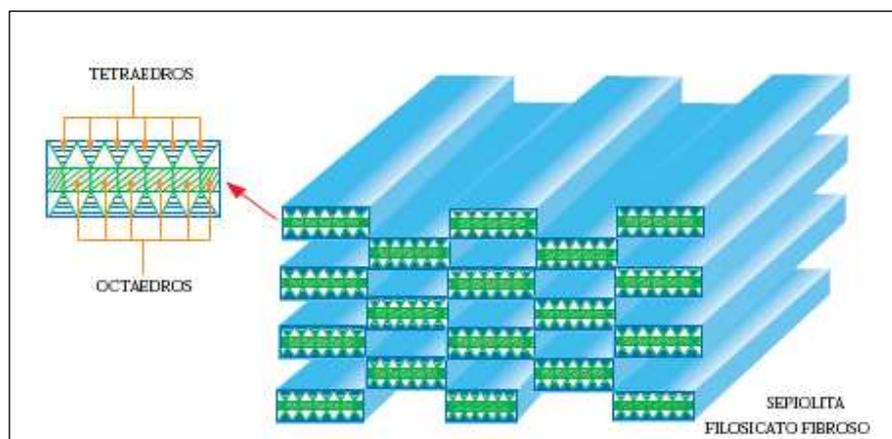


Figura 14. Corte longitudinal de la estructura de la sepiolita. (Adaptado de la referencia ^[31])

2.7 Modificación de la superficie del soporte con el agente modificador γ -aminopropil-trietoxisilano.

La modificación de soportes mediante el uso de alcoxi silanos con el objetivo de mejorar sus propiedades, ha logrado anclar en superficie una gran variedad de grupos funcionales; obteniéndose de esta manera materiales de diferente polaridad en superficie, que son de amplia utilidad en aplicaciones como adsorbente y catalizadores ^[32]. La reacción entre la superficie del gel de sílice con compuestos del tipo

organotrialcóxidosilanos (γ -aminopropil-trietoxisilano) implica la condensación de uno, dos o tres grupos silanoles (-OH) por molécula de alcóxido, creando estructuras orgánicas enlazadas a la superficie del gel. Para la preparación del adsorbente es necesario disponer de matrices porosas con un gran número de grupos -OH en la superficie (de 4 a 8 grupos por cada 10 nm^2).^[33]

Las condiciones de reacción y la distribución de los grupos silanoles en la superficie del soporte están correlacionadas con la naturaleza de las especies enlazadas. La modificación de la superficie del gel de sílice con agentes polialcoxisilanos conduce a un producto con un dienzamamiento del silano a la superficie, según la siguiente reacción:

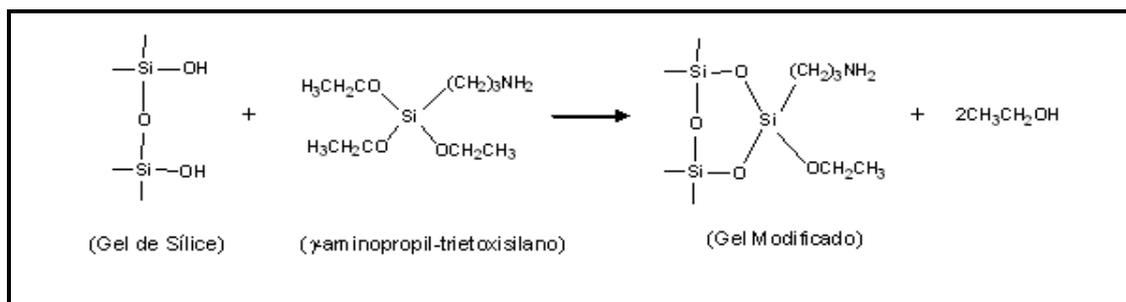


Figura 15. Reacción de condensación del gel de sílice con γ -aminopropil-trietoxisilano

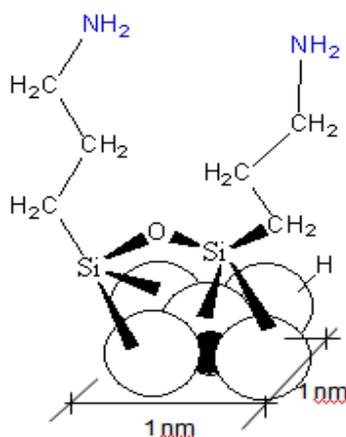


Figura 16. Estructura del gel de sílice modificado (2-3 moléculas de modificador amina por nm^2)

El sólido obtenido luego de la modificación de la superficie del gel con agente aminosilano, exhibe entre 2 y 3 moléculas de agente modificante por nanómetro cuadrado de superficie ^[33]. Este tipo de modificación constituye la base de sistemas adsorbentes específicos para CO₂ en ambiente cerrados ^[33]. La modificación de la γ -Al₂O₃ se desarrollará bajo el mismo fundamento.

2.8 Métodos de impregnación de catalizadores

El método de impregnación ocurre principalmente en tres etapas: i.) El contacto del soporte con la solución de impregnación por un período de tiempo; ii.) El secado del soporte para remover el exceso de líquido y iii.) La activación del precursor catalítico por calcinación, reducción u otro tratamiento. Existen varios tipos de impregnación mencionados a continuación ^[34].

2.8.1 Impregnación húmeda

En este tipo de impregnación el soporte se pone en contacto con una solución que contiene un exceso del metal precursor por el tiempo necesario para lograr la impregnación total del soporte. Luego el sólido es filtrado, lavado y secado.

2.8.2 Impregnación incipiente

También se denomina impregnación “al seco”. Se basa en la impregnación del soporte con una solución de concentración apropiada del ión en solución, correspondiendo en cantidad al volumen total de poro del soporte utilizado.

2.8.3 Intercambio iónico

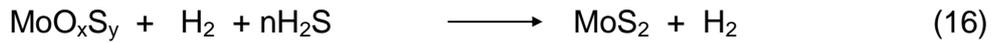
Este método permite la adsorción o intercambio controlado de un ión desde una solución hacia la superficie del soporte. El término intercambio iónico ha sido utilizado para describir todos los procesos, en donde las especies iónicas de una solución acuosa, son atraídas electrostáticamente por las cargas situadas sobre una superficie [15].

En general este método se basa en el mismo principio de las resinas de intercambio iónico, en donde el soporte posee un grupo de anclaje que posee carácter iónico; además posee, un contra-ión que tiene una carga opuesta a la del ión fijo y que es intercambiable.

2.9 Precursores de molibdeno

Los óxidos como las tiosales y las aleaciones de metales son utilizados frecuentemente como precursores catalíticos [35]. El tetratiomolibdato de amonio $\text{MoS}_4(\text{NH}_4)_2$ (TTMA) y el heptamolibdato de amonio $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6$ (HMA), son empleados como precursores catalíticos, siendo el TTMA el que posee mayores ventajas sobre el HMA. El HMA, al estar en presencia de H_2S puede generar el TTMA y de este, el sulfuro de molibdeno deseado; mientras que el tetratiomolibdato de amonio al contener azufre en su estructura, genera fácilmente los sulfuros metálicos correspondientes.

Según se muestra en el siguiente esquema de reacción, la descomposición térmica del HMA, en presencia de sulfuro de hidrógeno, para la obtención del sulfuro de molibdeno activo, ocurre la formación de una serie de oxisulfuros, las cuales dependerán de la presión parcial de H_2S utilizada en el proceso, así como de la velocidad de calentamiento y la relación NH_3/Mo : [36,37]



El tetratiomolibdato de amonio (TTMA), por poseer azufre en su estructura, no necesita una fuente externa de H_2S para su activación. En estudios realizados sobre la descomposición térmica de este precursor, indica que la misma procede por vía de un intermediario del tipo MoS_3 [36], como se ilustra en el siguiente esquema:

Como se puede observar en la Figura 17, dependiendo de las condiciones de reacción, la descomposición del intermediario MoS_3 , puede conducir a la obtención de MoS_2 con diferentes superficies específicas, como se muestra en las reacciones (a), (b) y (c). En resumen se puede decir que, el MoS_3 produce un sulfuro de molibdeno de alta superficie específica ($\sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$) si la reacción térmica es rápida y, de superficie específica baja ($\sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$), si la reacción térmica es lenta o gradual. [37]

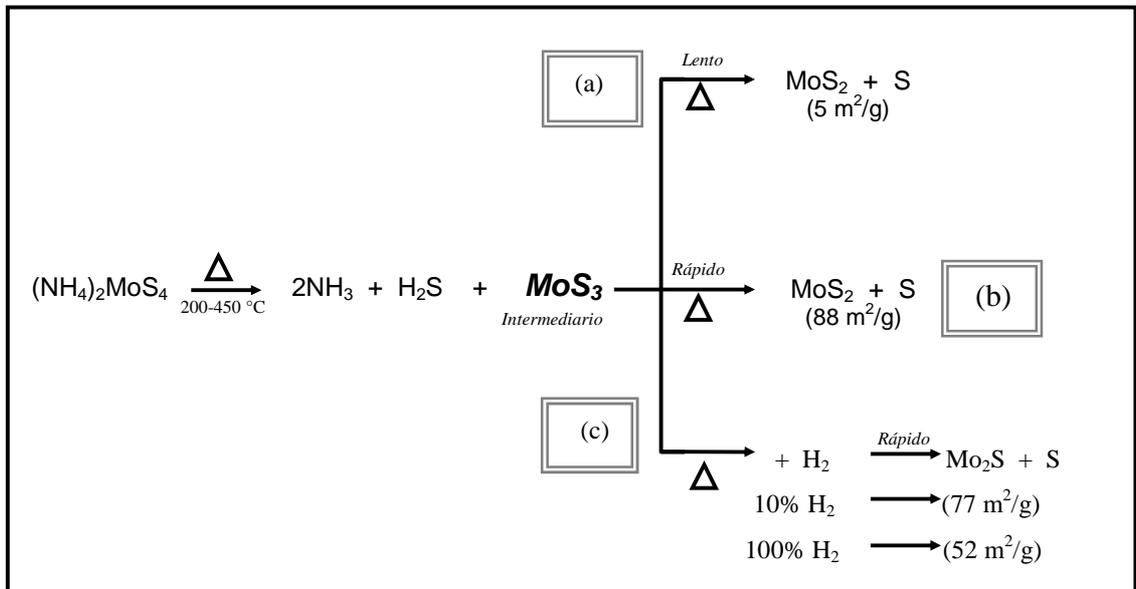


Figura 17. Descomposición térmica del TTMA. (Adaptado de la ref. [36])

La ventaja de utilizar tiosales solubles como precursores catalíticos, radica en que las especies aniónicas de molibdeno, pueden ser determinadas cualitativa y cuantitativamente. Todos los iones o complejos de metales tipo sulfuros u oxisulfuros, muestran bandas de absorción en la región UV-visible, por lo cual, la presencia de estas especies en solución pueden ser determinadas.

En la Tabla 6 se muestran las longitudes de onda a las cuales se hayan las bandas representativas de algunos de los complejos sulfurados de molibdeno ^[37,38].

Tabla 6. *Especies de molibdeno en solución acuosa, vistas en UV-visible*
(Adaptado de la Ref. [37])

Especies tiometálicas	Color en solución	λ (nm)
MoO_3S^-	Amarillo	393,70
		288,18
		223,71
		192,30
$\text{Mo}_2\text{S}_2^{2-}$	Naranja	393,70
		318,47
		288,18
MoOS_3^{2-}	Naranja-Rojo	465,11
		392,15
		259,74
		226,75
MoS_4^{2-}	Rojo	467,28
		317,46
		242,13

CAPITULO III

ANTECEDENTES

Muchas han sido las investigaciones con el fin de lograr mejoras en la eficiencia de los catalizadores catalíticos para los procesos de hidrotratamiento; desarrollando gran variedad de estudios sobre las reacciones de hidrosulfuración e hidrosnitrogenación de fracciones de crudo variando las condiciones de reacción [21,36,40,49]. Así mismo, en numerosas publicaciones se ha reportado la actividad de diversos catalizadores en la hidrosulfuración de tiofeno, utilizada como molécula modelo [39].

En la literatura abierta se encuentran muchos trabajos, cuyo objetivo es sintetizar catalizadores más activos en las reacciones de HDT, para ello han utilizado parámetros innovadores en la preparación de los precursores como es la modificación del soporte con el agente γ -aminopropiltrióxido (GAPS), obteniendo mejoras en la actividad de los catalizadores. También se ha demostrado [21,39,40,47], que el agente GAPS permite soportar la carga metálica al soporte por medio de los grupos amino y formar complejos estables con metales como el Co^{2+} y el Ni^{2+} , permitiendo seguidamente el intercambio iónico del otro metal a soportar, Mo^{6+} o W^{6+} , por medio de la formación de los clorhidratos generados con ácido clorhídrico.

En estudios anteriores el agente modificante GAPS, demostró que imparte una alta ventaja al formar una capa carbonácea *in-situ* sobre la superficie del precursor durante la activación del mismo [21]. Se demuestra que el material carbonáceo formado durante el tratamiento térmico de los precursores catalíticos proporciona una superficie que disminuye la interacción entre la fase metálica y la sepiolita y, a su vez permite la dispersión del sulfuro de níquel de manera eficaz, de tal forma de obtener mayor cantidad de sitios activos, evitando la aglomeración de las partículas de NiS, capaces

de generar un efecto de *spill-over* de hidrógeno. Algunos autores han publicado mediante la técnica de Rayos X ^[21,39] que no es posible observar los picos de difracción característicos de los sulfuros metálicos, debido posiblemente a la alta dispersión de los mismos y al enmascaramiento de los picos de difracción por parte del patrón de difracción del soporte. Sin embargo mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión en modo STEM, se observó ^[21] una alta dispersión con tamaños de partícula en el orden de los nm.

La actividad de catalizadores en base a Mo, Ni-Mo y Co-Mo, soportados sobre gel de sílice modificada con γ -aminopropil-trietoxisilano, se ha estudiado para la reacción de HDS de tiofeno ^[39], se evidenció claramente un efecto promotor de los metales Ni y Co sobre el Mo. Las actividades de los catalizadores Ni-Mo fueron mayores que la del catalizador monometálico de Mo. El mismo efecto fue observado en la serie de catalizadores Co-Mo en este estudio. Asimismo se determinó un aumento de la actividad catalítica en aproximadamente 4,6 veces, en la serie de catalizadores Ni-Mo, con 3% de carga metálica, con respecto a un catalizador comercial con 12,73% de carga metálica.

Igualmente, empleando los mismos catalizadores soportados y modificado como se describió en el trabajo anterior, otros autores realizaron estudios acerca del comportamiento en las reacción de hidrotratamiento de fracciones de HVGO, LVGO y HCGO ^[49]. Las reacciones fueron realizadas a 1300 Psig y 380°C, el autor estableció que con sólo un 3.4% de fase metálica soportada, la actividad catalítica era dos veces mayor para la reacción de HDS, y cuatro veces mayor para la reacción de HDN, con respecto a un catalizador comercial Ni-Mo, que contiene un 13% de carga metálica. El porcentaje de nitrógeno eliminado fue menor que el porcentaje de azufre, debido a la presencia de estructuras complejas en los compuestos nitrogenados y a la poca reactividad de éstos.

En la literatura abierta no se han reportado estudios sobre la preparación de catalizadores Co-Mo y Ni-Mo soportados en sepiolita en base a sulfuro de molibdeno mediante intercambio iónico para su estudio en la reacción de hidrodeshidrosulfuración; por esta razón, será evaluada como una opción para el desarrollo de nuevas tecnologías catalíticas.

CAPITULO IV**OBJETIVOS****4.1 Objetivo General**

Preparar y determinar la actividad de los catalizadores Mo, Co-Mo y Ni-Mo soportados en sepiolita previamente modificados con γ -aminopropil-trietoxisilano (GAPS), empleando heptamolibdato de amonio como precursor catalítico.

4.2 Objetivos Específicos

- ◆ Modificar el soporte catalítico (sepiolita) con γ -aminopropil-trietoxisilano.
- ◆ Preparar mediante el método de adsorción e intercambio iónico los precursores catalíticos.
- ◆ Caracterizar los soportes catalíticos modificados.
- ◆ Activar los precursores catalíticos.
- ◆ Caracterizar los precursores catalíticos.
- ◆ Caracterizar los catalizadores.
- ◆ Evaluar la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS en una fracción de gasóleo de vacío (VGO).
- ◆ Comparar y discutir los resultados obtenidos en cuanto a la actividad con un catalizador comercial.

5. 1 Preparación de los catalizadores

5.1.1 Preparación del soporte

La sepiolita ha ser utilizada como soporte, fue pre-tratada con una solución de ácido nítrico de 2M por 45min a temperatura ambiente con agitación frecuente, con el objetivo de romper las fibras que están unidas por puentes Si-O-Si y extraer los iones magnesio de los bordes; aumentando de este modo la capacidad de intercambio de la misma. Por ultimo el soporte fue secado por 12 horas a una temperatura de 105°C.

Para la modificación de la superficie del soporte se utilizó 40 g de sepiolita, la cual fue sometida a un reflujo con n-heptano en atmósfera de N₂ durante 2 horas ^[55]. Luego se añadió el agente modificante (γ -aminopropil-trietoxisilano) en proporción 1:1 en peso con respecto al soporte. Se mantuvo el reflujo durante 6 horas. El soporte modificado se lavó con n-heptano, luego se secó a 110 °C durante 24 horas. El montaje utilizado para esta modificación se muestra en la figura 18.

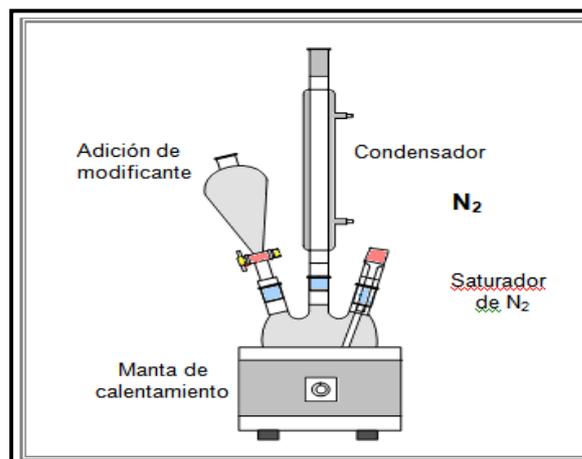


Figura 18. Montaje empleado para la modificación del soporte

5.1.2 Preparación de los precursores catalíticos

La preparación de los precursores catalíticos con un porcentaje total de 4% de fase metálica se llevó a cabo mediante un método de impregnación secuencial, según el siguiente orden de síntesis:

- a) Se utilizaron soluciones acuosas de acetato de cobalto o de acetato de níquel, en concentraciones apropiadas de manera de mantener el contenido de fase metálica en un porcentaje de 10 a 90% de Co o Ni. Estas sales y la cantidad correspondiente de soporte (4 g) fueron mantenidos en agitación por 2 horas a una temperatura de 50 °C; el sólido luego fue filtrado y se lavó con agua destilada. Finalmente el sólido se secó a temperatura ambiente por 24 horas.
- b) El sólido obtenido se trató con una solución de 10 mL de HCl 0.2M estimando una relación 1:1 molar de iones Cl^- y nitrógeno anclado en la superficie del sólido. Este paso permite generar los clorhidratos (GAPS-HCl) y una superficie adecuada para el intercambio de iones Cl^- y del ión del complejo de molibdeno. Este paso requirió una agitación por dos horas a fin de formar los clorohidratos en los grupos amino. Finalmente, se lavó el sólido con agua destilada hasta obtener un pH neutro.
- c) Posteriormente, se agregó al sólido una solución de la sal precursora de heptamolibdato de amonio (HMA) para proveer los iones MoO_4^{2-} a una concentración apropiada para la obtención de la fase metálica deseada (4%) deseada. El proceso se realizó bajo agitación a 50°C durante 2 horas, se filtró el sólido, se lavó con agua destilada y se secó en una estufa a 80°C por 15 horas.

5.1.3 Cuantificación de los grupos amino en el soporte modificado

La cuantificación de grupos NH_2 en la sepiolita modificada se estimó titulando con NaOH (0,1M) la solución remanente a la formación de los clorohidratos al tratar el soporte modificado con una solución de HCl 2M.

5.2 Activación de los precursores catalíticos

El proceso de sulfuración en la reducción de los precursores de Co-Mo, Mo y Ni-Mo, fue optimizado empleando como agente sulfurante el disulfuro de carbono (CS_2)/ H_2 . La activación de los precursores catalíticos, se realizó en un reactor de flujo continuo, en forma de U, fabricado en acero. Los parámetros involucrados para la optimización de este proceso fueron: i.) flujo de (CS_2)/ H_2 y ii.) tiempo de reacción; como se ilustra en la siguiente tabla.

Tabla 7. Optimización del proceso de sulfuración empleando como agente sulfurante el disulfuro de carbono (CS_2)

Procedimiento de Optimización	Carga	Masa de precursor, (mg)	Rampa de Calentamiento, ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temperatura de Reacción, ($^{\circ}\text{C}$)	Flujo de CS_2/H_2 , (mL/s)	Tiempo de Activación, (h)
R1	Precursor Comercial	350	10	380	1,0	1
						2
						3
						4
						5
						6
R2	Precursor Comercial	350	10	380	0,5	2
					1,0	
					1,5	

El equipo empleado para esta reacción es representado en la Figura 19. Este consta de un saturador que permite controlar la composición del H_2/CS_2 en función a la temperatura, por medio de un baño de hielo mantenido entre -18 y -20°C , proveyendo una composición estequiométrica fija y necesaria para activar el precursor. La

concentración total de CS_2 ha de estar en exceso en relación a la cantidad estequiométrica para garantizar la sulfuración completa.

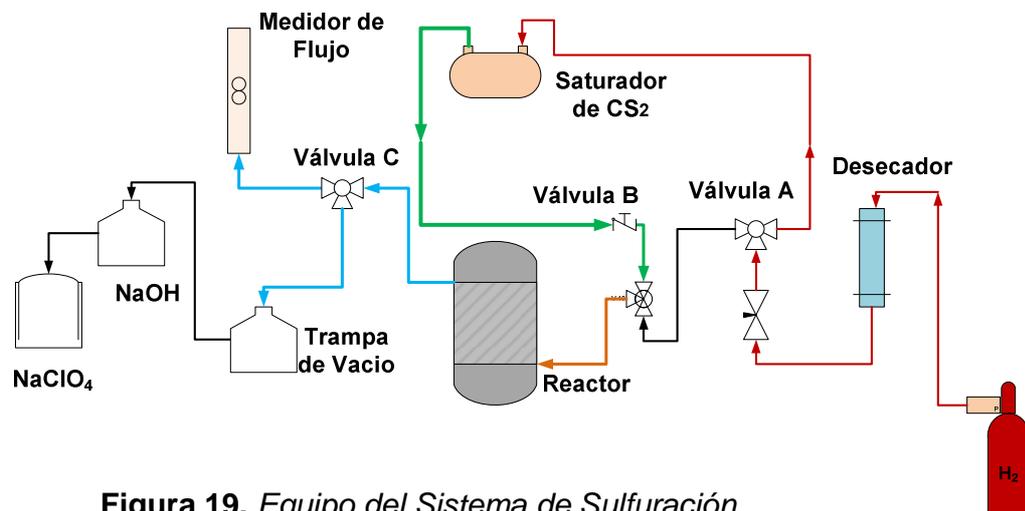


Figura 19. Equipo del Sistema de Sulfuración

Luego de optimizado el tiempo de reacción (en función de la actividad catalítica) del proceso de sulfuración con el precursor comercial, se realizó la activación de los precursores catalíticos sintetizados de Co-Mo, Mo y Ni-Mo bajo las condiciones descritas en la tabla 8.

Tabla 8. Optimización del proceso de sulfuración de los precursores catalíticos Co-Mo, Mo y Ni-Mo.

Precursores Catalíticos	Masa del precursor, (mg)	Rampa de Calentamiento, (°C/min)	Temperatura de Reacción (°C)	Flujo de CS_2/H_2 , (mL/s)	Tiempo de Activación, (h)
30%Co-70%Mo	350	10	380	0,25	2
				0,50	
				1,00	
				1,50	
				2,50	
100% Mo	350	10	380	0,50	2
				1,00	
				1,50	
40%Ni-60%Mo	350	10	380	0,25	2
				0,50	
				1,00	

5.3 Actividad de los catalizadores en HDS para el VGO

La reacción de HDS se llevó a cabo en un reactor tipo “batch” (por carga) a las siguientes condiciones de operación como se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. *Condiciones para la reacción de HDS del VGO*

Masa del Catalizador, (mg)	Masa de VGO, (g)	Presión de Carga de H ₂ (atm)	Presión Total, (atm)	Rampa de Calentamiento, (°C/ min)	Agitación, (rpm)	Temperatura de Reacción, (°C)	Tiempo de Reacción, (h)
250	30	55	102	10	500	380	4:40'

5.4 Caracterización de los sólidos

5.4.1 Espectroscopía de IR-FT

Se utilizó un equipo de Espectroscopía de IR con transformada de Fourier, marca Nicolet modelo 380. La muestra se analizó bajo forma de pastilla en un intervalo espectral de 4000-400cm⁻¹ y una resolución de 4 cm⁻¹. El uso de esta técnica permite la identificación de los grupos aminos presentes en las muestras luego de realizada la modificación de la superficie de la sepiolita, empleada como soporte.

5.4.2 Área Específica

El área específica de la sepiolita tratada, sepiolita modificada y de los precursores catalíticos fueron analizadas en un equipo FLOWSORB II 2300 (marca Micromeritics, modelo ASAP-2010) mediante la adsorción de N₂ a una temperatura de -196 °C, utilizando el método BET. Para estas medidas se empleó una mezcla de N₂-He (30/70 vol) y una masa de 100 mg de muestra, con tratamiento previo con 60 mL/s de N₂ a 250 °C por dos horas, previo al análisis.

5.4.3 Análisis Termogravimétrico

Mediante un sistema de análisis simultáneo TGA-DTA modelo 2960 TA Instruments, se determinó la pérdida de peso de los sólidos en función de la temperatura. El análisis se realizó con el fin de determinar de manera semi-cuantitativa el porcentaje de material carbonáceo depositado en el soporte tratado, el soporte modificado, los precursores catalíticos, los catalizadores antes y después de reacción de hidrotratamiento. Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo bajo las condiciones experimentales que se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Condiciones experimentales para el análisis termogravimétrico de los sólidos

Masa de la muestra	Muestra	Rampa (R1) de Calentamiento	Rampa (R2) de Calentamiento	
7-10 mg	Sepiolita †	① 10°C/min de 25°C – 550°C en N ₂ (g). ② Flujo de N ₂ (g) de 60mL/s ③ Enfriamiento de 550°C-50°C	① 10°C/min de 50°C – 1000°C en O ₂ (g). ② Flujo de O ₂ (g) de 60 mL/s ③ Enfriamiento de 1000°C-25°C	
	Sepiolita Modificada			
	Precursor catalítico Co-Mo			
	Precursor catalítico Mo			
	Precursor catalítico Ni-Mo			
	Catalizador Co-Mo			
	Catalizador Mo			
	Catalizador Ni-Mo			
	Catalizador Recuperado de HDT Co-Mo ‡			No aplica rampa de calentamiento
	Catalizador Recuperado de HDT Mo ‡			
Catalizador Recuperado de HDT Ni-Mo‡				

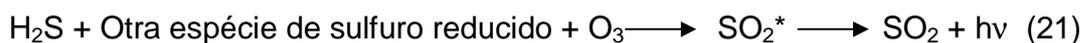
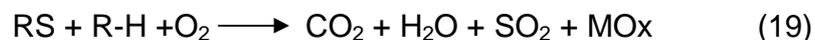
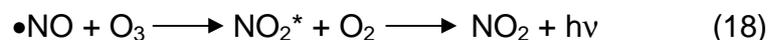
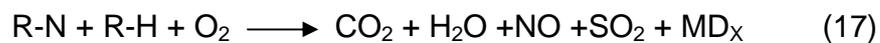
† Sólido tratado con HNO₃ a temperatura ambiente por 45 min.

‡ El sólido fue recuperado del producto de reacción de HDT y empleando posteriormente *n*-heptano como solvente orgánico para el lavado del mismo.

5.5 Caracterización de los productos de reacción de HDS de gasóleo de vacío (VGO)

5.5.1 Análisis de azufre

La cuantificación de azufre se realizó en un equipo Antek Series 9000NS, modelo 735, el cual se basa en el principio de Piro-Fluorescencia de la muestra. Se inyectó un volumen de 2 μ L de muestra, previamente diluida en 5% de tolueno, bajo atmósfera oxidante para asegurar la combustión completa en un horno a una temperatura de 1050 $^{\circ}$ C. Los productos resultantes de la combustión son óxidos de azufre y agua que son arrastrados hacia una cámara, en donde una fuente de luz ultravioleta induce la excitación de las moléculas de azufre. La emisión quimiluminiscente es proporcional a la concentración de azufre en la muestra original.



5.5.2 Determinación de la densidad de los productos de reacción y de la carga

Se prepararon mezclas de los productos de reacción y de carga con tolueno al 10%^P/_P, y se midieron las densidades a 25 $^{\circ}$ C, con un densímetro electrónico tipo Anton Par, DMA 35N. Luego con las concentraciones conocidas, se cálculo la densidad de los productos de reacción utilizando la siguiente ecuación:

$$\rho_{\text{mezcla}} = X_{\text{tolueno}}(\rho_{\text{tolueno}}) + X_{\text{HVGO}}(\rho_{\text{HVGO}}) \quad (22)$$

5.5.3 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico descrito en la sección 5.4.3 se utilizó de igual modo para la caracterización de las corrientes de VGO antes y después del HDS con los distintos catalizadores. Las condiciones empleadas para este análisis se describen, de acuerdo a la muestra, en la tabla 11.

Tabla 11. *Condiciones experimentales para el análisis termogravimétrico del VGO antes y después de la reacción de HDS.*

Masa de la muestra	Muestra	Rampa de Calentamiento (R1)
7-10 mg	VGO inicial	① 10°C/min de 25°C – 720°C en N ₂ (g). ② Flujo de N ₂ (g) de 60mL/s ③ Enfriamiento de 720°C- 25°C
	Producto de HDT sin catalizador	
	Producto de HDT; catalizador Co-Mo	
	Producto de HDT; catalizador Mo	
	Producto de HDT; catalizador Ni-Mo	

5.6 Catalizador Comercial.

Como catalizador de referencia se utilizó el catalizador comercial KF757 1,5 E (13,4% CoMo) de la compañía *Albemarle Catalyst*.

CAPITULO VI

RESULTADOS Y DISCUSION

6.1 Modificación de los soportes

6.1.1 Cuantificación de los grupos aminos en la superficie del soporte

La superficie de la sepiolita está provista por grupos silanoles (Si-OH), lo que permite realizar modificaciones en la misma.

Luego de modificado el soporte, se procedió a cuantificar los grupos amino (-NH₂), como se describe en la sección 5.1.3. El valor obtenido por titulación correspondió a 1,4 grupos de NH₂ por nm² de superficie. En estudios anteriores ^[21,33], se ha reportado para gel de sílice modificadas con agente amino-silano, un valor entre 2 y 3 moléculas de agente modificante por nm² de superficie.

Esto implica que la modificación alcanzo dos tercio menor de lo publicado en trabajos anteriores ^[21]. Una posible explicación a tal diferencia, se atribuye a que el tratamiento previo con ácido nítrico no fue suficiente extenso y condujo a un menor contenido de grupos silanoles en la superficie de la sepiolita. Sin embargo, se consideró continuar con el trabajo experimental planteado, para así observar los resultados obtenidos.

6.1.2 Análisis de IR.

Los espectros de IR de la sepiolita tratada y modificada se muestran en la figura 20. Al observar la banda ancha situada a 3450cm⁻¹ en el espectro (I), mineralógicamente se puede decir que pertenece al grupo de los filosilicatos y agua absorbida en la superficie del soporte; cuya fórmula ideal según *Brauner* y *Preisinger* pueden representarse como Si₁₂Mg₈O₄(OH)₄(HO₂)₄.8H₂O ^[31]. Luego de la modificación con GAPS (II), la banda

anteriormente descrita desaparece como consecuencia de la desaparición de grupos silanoles. Aparece una nueva banda que hemos atribuido a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica (V_s y V_{as}) del enlace N-H.

Con relación a la banda situada a 2900 cm^{-1} , corresponde a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica (V_s y V_{as}) del enlace C-H.

En la absorción situada a 1560 cm^{-1} del espectro de la sepiolita modificada, es atribuida a aminas primarias, de flexión N-H (δ_{ip}) mientras que la flexión a 1590 cm^{-1} es atribuida a los enlaces C-H.

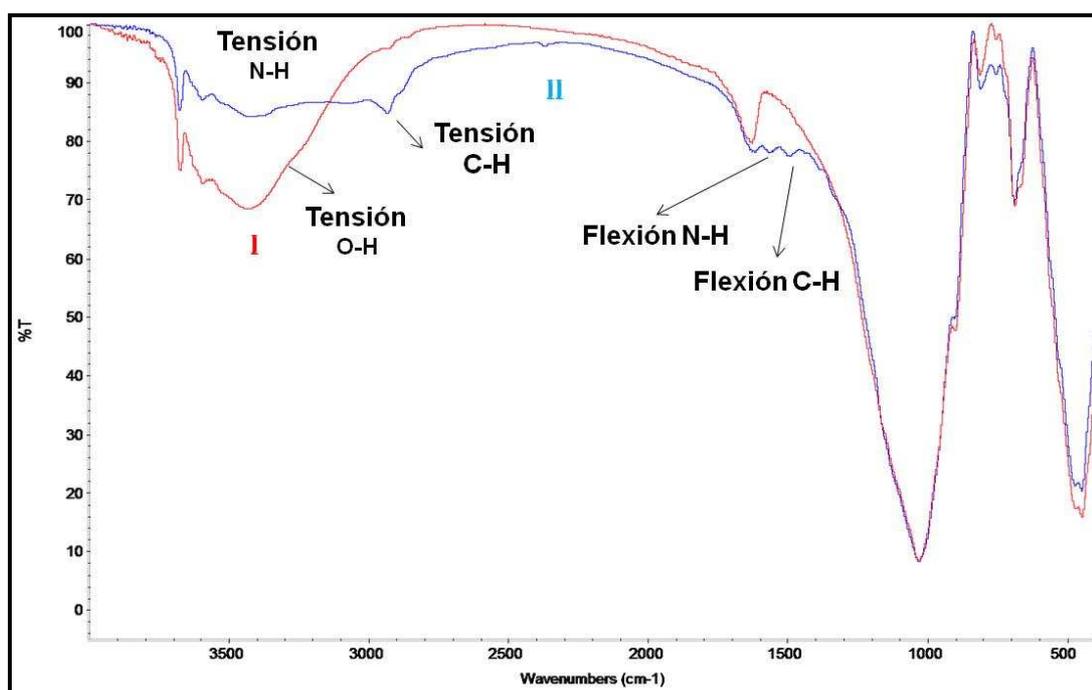


Figura 20. Espectros de IR-FT de (I) Sepiolita tratada, (II) Sepiolita modificada-GAPS.

El análisis de IR consecuentemente confirmó la modificación de la superficie con el agente γ -aminopropil-trietoxisilano (GAPS).

6.1.3 Área Específica

Al analizar los valores referentes al área específica del soporte tratado y modificado descrito en la tabla 12, se puede observar una diferencia de 67,26 m²/g en área, entre ambos sólidos. La modificación del soporte con el agente modificante γ -aminopropil-trietoxisilano conduce a la obstrucción de las cavidades del soporte y por consiguiente, el acceso del nitrógeno se restringe ^[31]. Lo que genera una disminución de la cantidad de nitrógeno adsorbido; que traduciría una menor área específica medida para el soporte.

Tabla 12. Área específica del soporte

Sepiolita	Área específica (m²/g \pm 5%)
Tratada	116
Modificada	49

6.1.4 Análisis Termogravimétrico.

La caracterización del sólido tratado y modificado por medio del análisis termogravimétrico, se muestra en los termogramas de la figura 21 y 22.

En el termograma realizado con pretratamiento con nitrógeno (figura 21) de ambas sepiolitas (tratada y modificada) se observa una pérdida de masa en el intervalo de temperatura de 60 °C a 120 °C. Para la sepiolita tratada la pérdida podría ser atribuida a la eliminación de agua adsorbida físicamente; mientras que para la sepiolita modificada la pérdida puede ser atribuida a la eliminación de n-heptano remanente, utilizado durante la modificación y, a la eliminación del agua físisorbida.

La segunda pérdida de masa observada en la sepiolita modificada entre los 300 °C y 500°C, se atribuye a la eliminación de amoníaco (NH_3) proveniente de la descomposición del GAPS en la superficie del sólido [21].

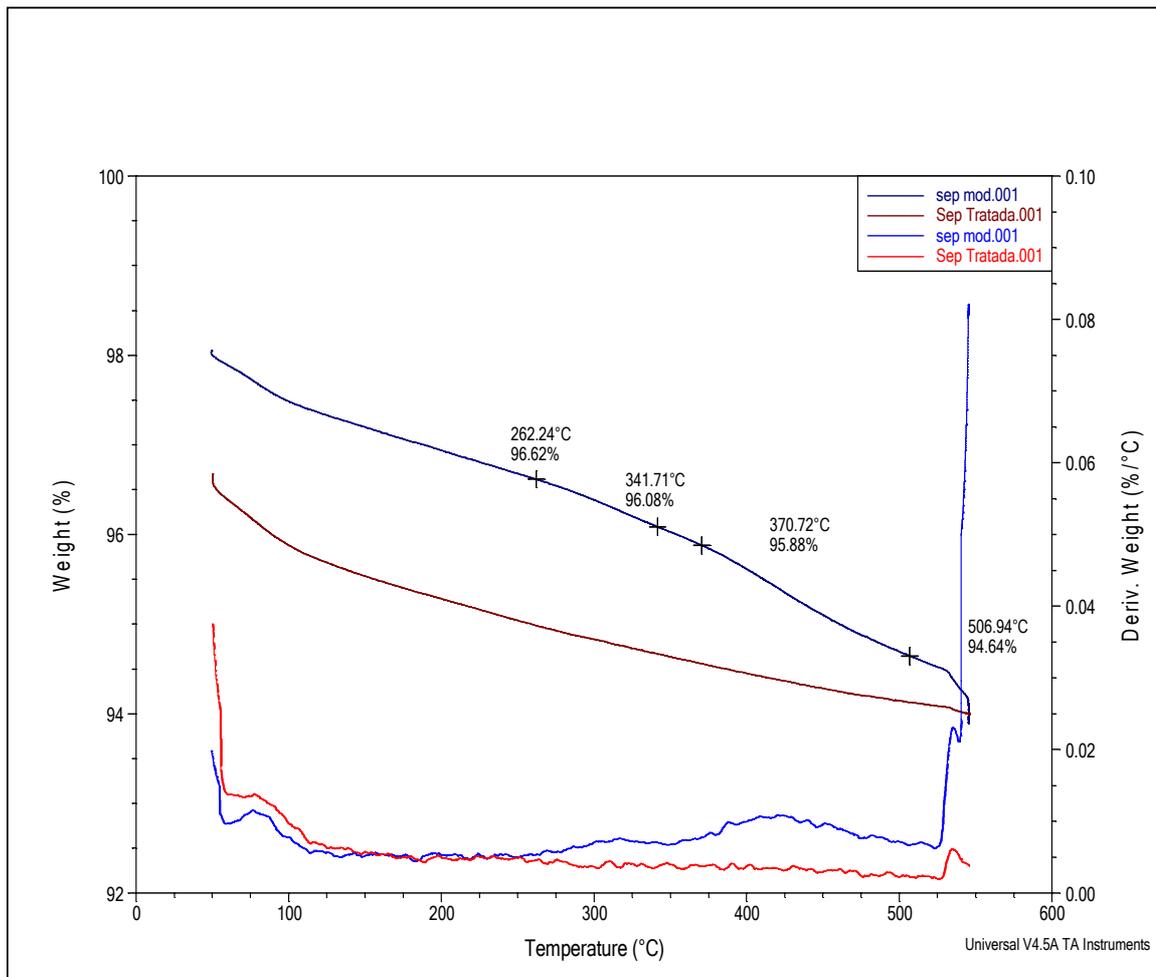


Figura 21. Termograma de la sepiolita tratada y después de modificar en atmósfera de N_2 a 60 mL/min.

La pérdida de masa de la sepiolita modificada que se observa en el termograma de la figura 22 (tratamiento realizado bajo una corriente oxidante), en el intervalo de temperatura 500 °C - 700 °C, se atribuye a la eliminación de CO_2 generado por la oxidación de la materia orgánica, proveniente del GAPS.

También se observa una pérdida de masa en ambos soportes en la zona entre 700 °C – 900 °C, la cual puede considerarse como pérdida de agua por condensación de dos grupos silanoles adyacentes presentes en la superficie de la sepiolita [21].

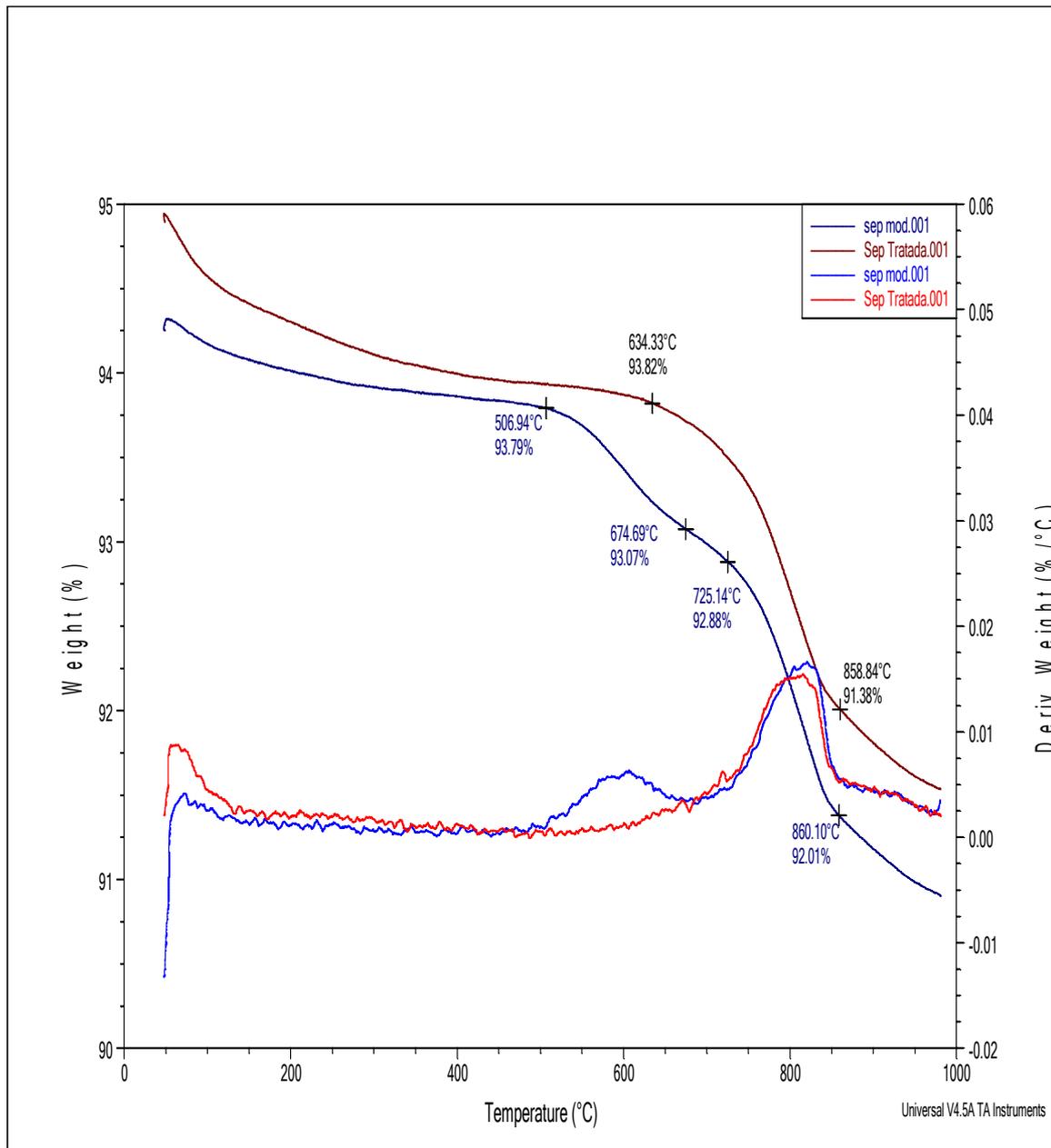


Figura 22. Termograma de la sepiolita tratada y después de modificar en atmósfera de aire a 60 mL/min.

6.2 Precursores Catalíticos.

6.2.1 Composición de los Precursores Catalíticos.

Los precursores catalíticos diseñados en este trabajo de grado fueron sintetizados bajo la misma composición de fase metálica en porcentaje de 30%Co-70%Mo y 40%Ni-60%Mo descrita en un estudio realizado anteriormente ^[39]. Este estudio demostró una máxima actividad hacia la reacción en HDS de tiofeno para catalizadores con composición de fase metálica antes mencionados, que se basaron en el mismo método de preparación de los precursores catalíticos. La composición de los precursores catalíticos es descrito en la tabla 13

Tabla 13. *Composición de los precursores catalíticos.*

Precursor	Masa de Sepiolita (g ± 0,0001)	%Fase Metálica total (Nominal)	% p/p Co Nominal	% p/p Mo Nominal
Co-Mo	4,0013	4,00	30,0	70,00
Mo	4,0048	4,00	0,00	100,00
Precursor	Masa de Sepiolita (g ± 0,0001)	%Fase Metálica total	% p/p Ni	% p/p Mo
Ni-Mo	4,0016	4,00	40,59	59,42

6.2.2 Análisis Termogravimétrico.

Los termogramas correspondiente a los precursores catalíticos descritos en la tabla 13, se observan en las figuras 23, 24 y 25, muestran que en el intervalo de temperaturas entre 60°C - 120°C, ocurre una pequeña pérdida de peso similar para todos los precursores catalíticos, que fueron atribuidas a la eliminación de agua y n-heptano físicamente adsorbidos.

En los termogramas que conciernen a los tres precursores catalíticos (figura 23, 24 y 25) se observa dos pérdidas de peso secuenciales a temperaturas de 180-300°C y 300-

500°C, estas pérdidas de peso pudieran ser atribuidas a la descomposición del agente modificante, y a la eliminación de amoníaco ^[21] proveniente de la sal de HMA.

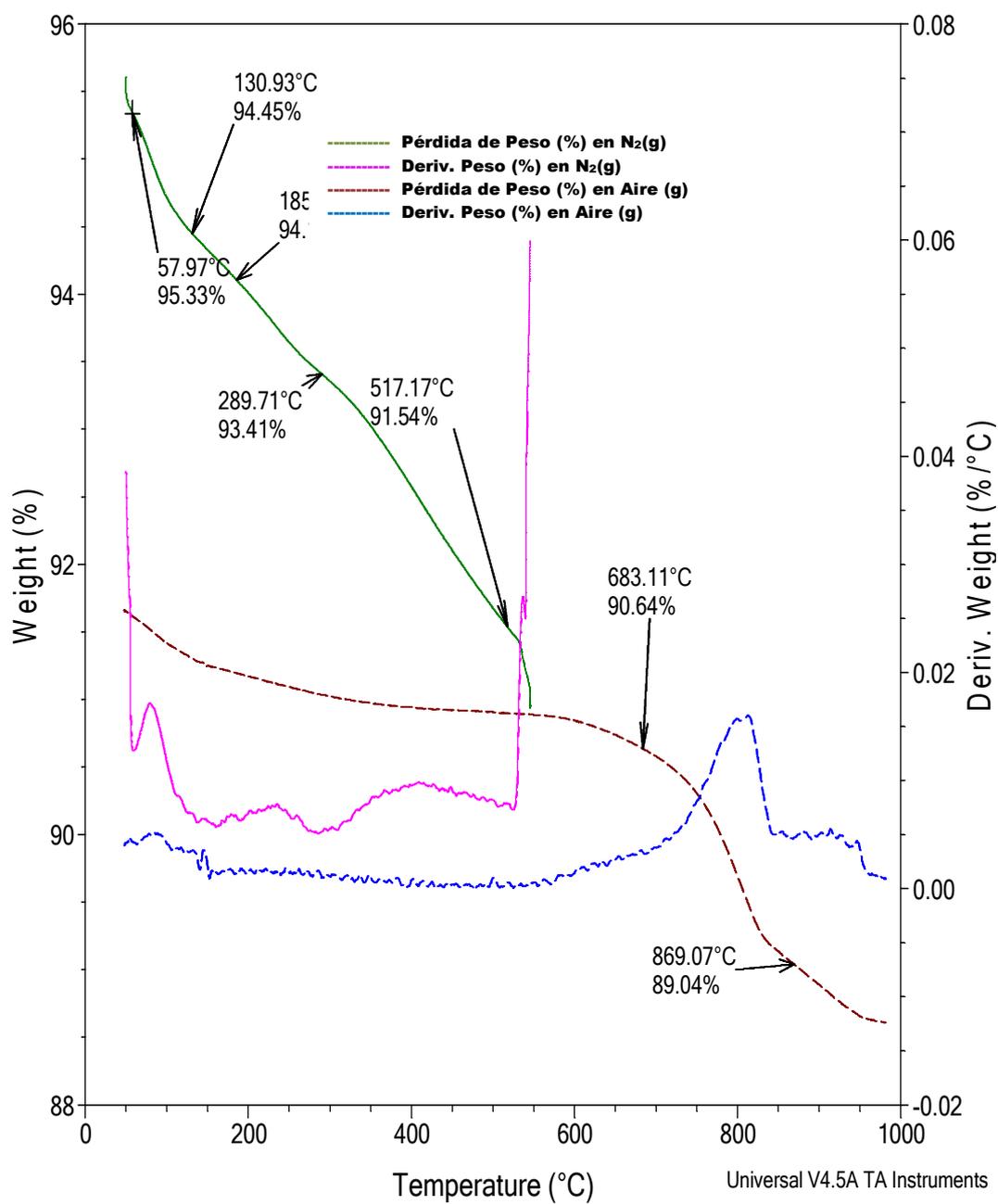


Figura 23. Termograma del precursor catalítico 30%Co-70%Mo. Atmósfera de N₂ a 60 mL/min, atmósfera de aire a 60 mL/min.

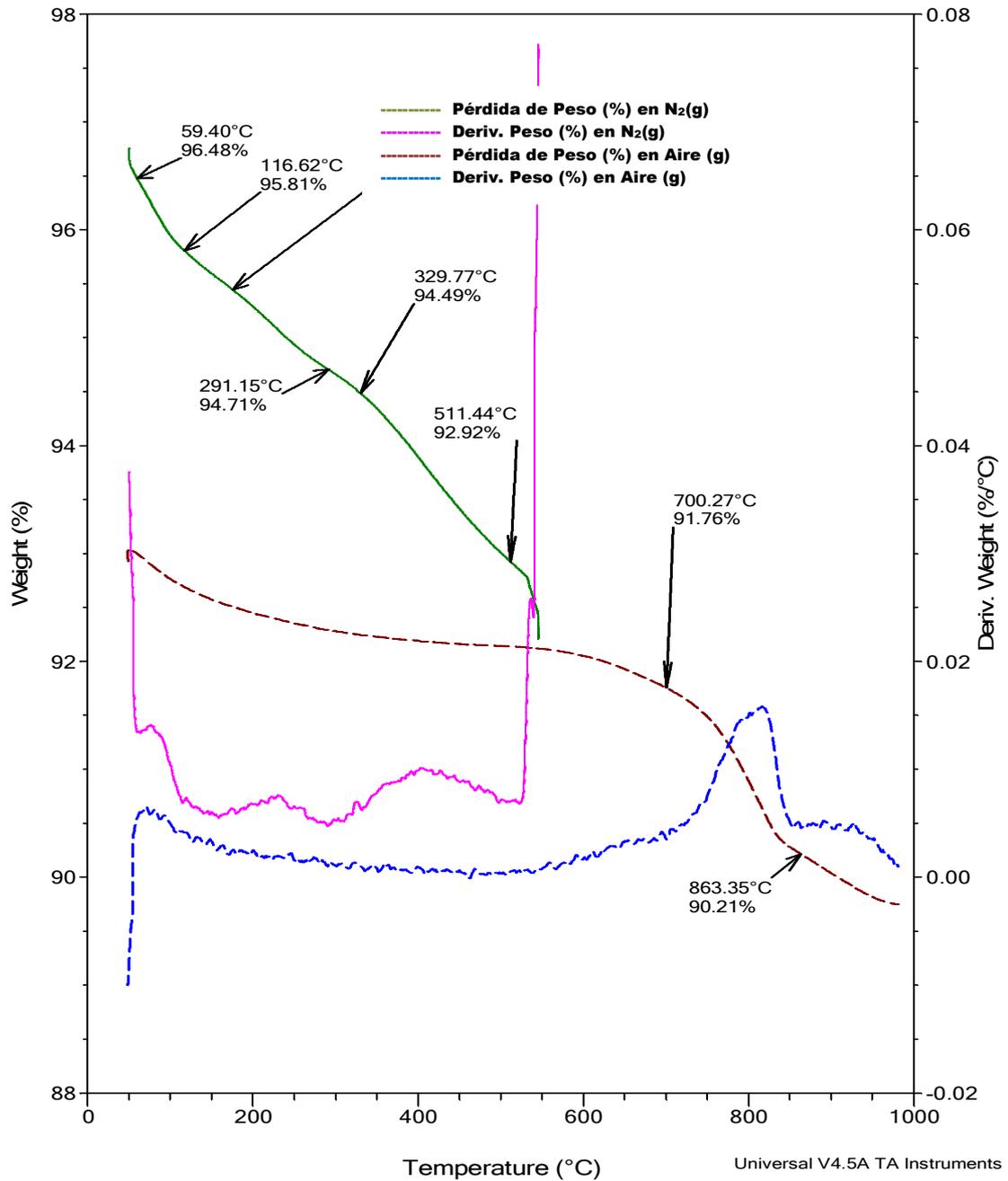


Figura 24. Termograma del precursor catalítico 100%Mo. Atmósfera de N₂ a 60mL/min, atmósfera de aire a 60 mL/min.

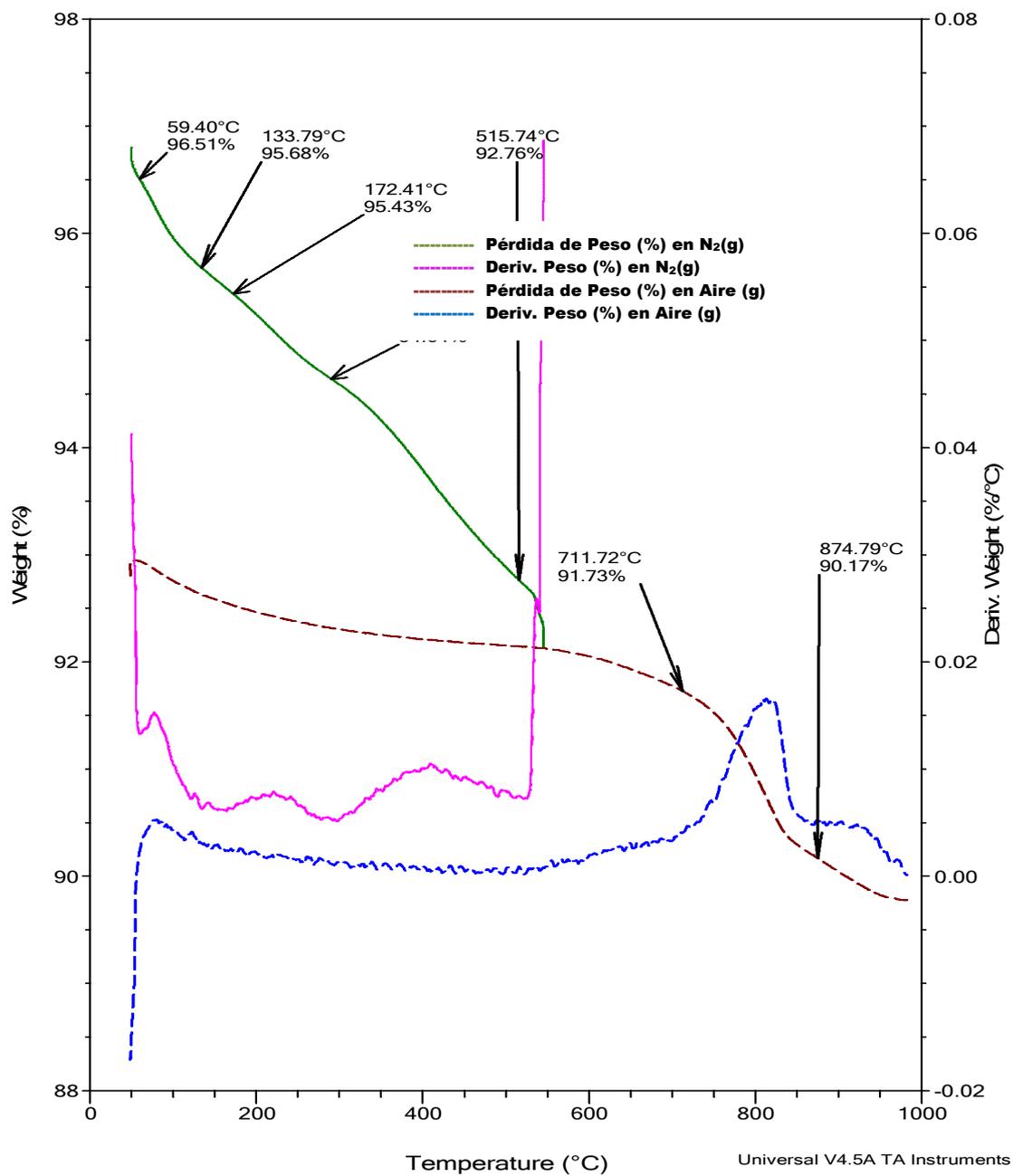


Figura 25. Termograma del precursor catalítico 40%Ni-60%Mo. Atmósfera de N₂ a 60 mL/min, atmósfera de aire a 60 mL/min.

Igualmente se observa una pérdida de peso en un intervalo de temperatura a 700-800°C para los tres precursores catalíticos, que también fue descrito en los termogramas del soporte tratado como en el soporte modificado en las figuras 22, se puede considerar una pérdida de masa en consecuencia a la pérdida de grupos silanoles de la superficie del soporte.

La pérdida de peso en porcentaje de los precursores catalíticos obtenidos del termograma fueron representados gráficamente en función de la temperatura (figura 26), y muestra que la tendencia observada es similar para los tres precursores, lo que implica que no hubo un cambio considerable, a la cantidad total de fase metálica intercambiada y disponible para el HDS.

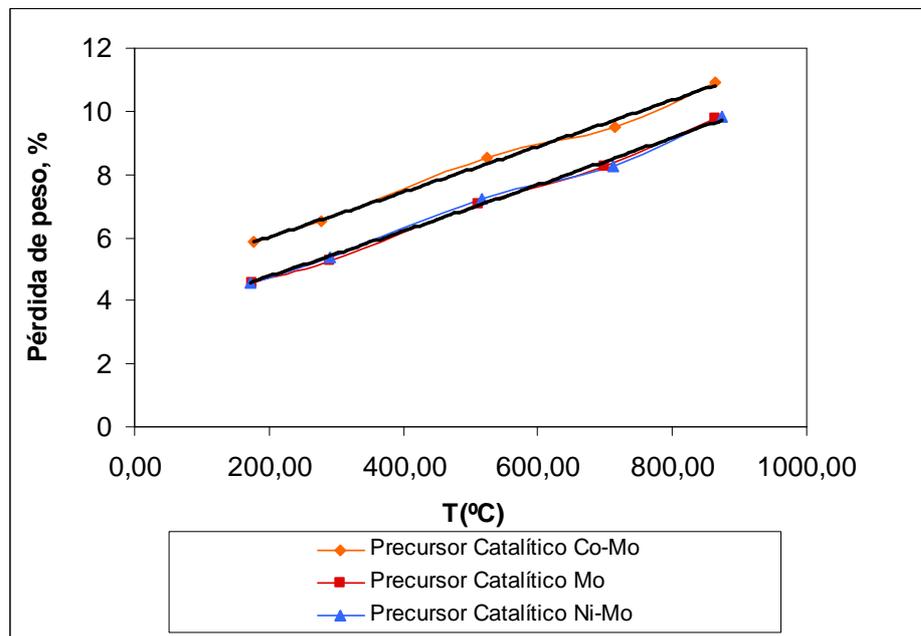


Figura 26. *Pérdida de peso de los precursores catalíticos 30%Co-70%Mo, 100%Mo y 40%Ni-60%Mo en función de la temperatura.*

6.2.3 Activación de los Precursores Catalíticos

Para optimizar las condiciones en el proceso de sulfuración se empleó un precursor comercial. El proceso de activación con el precursor se llevo a cabo tal como fue mostrado en la sección 5.2 en la figura 19.

El precursor comercial fue activado bajo las condiciones descritas en la sección 5.2. La actividad fue calculada para la reacción de hidrodesulfuración de una muestra de gasóleo de vacío. Se analizó el contenido de azufre al producto obtenido. La representación gráfica de la actividad en la reacción de HDS en función del tiempo de activación con CS_2 (flujo constante de 1 mL/s de CS_2/H_2) se muestra en la figura 27, se observa que la actividad permanece prácticamente constante entre 1 y 6 horas, por consiguiente, se consideró que el tiempo de activación en el sistema de sulfuración estipulado para trabajar experimentalmente fuera de 2 horas, para evitar la menor deposición de carbón debido a la descomposición del organosulfuro y por efectos prácticos de operación.

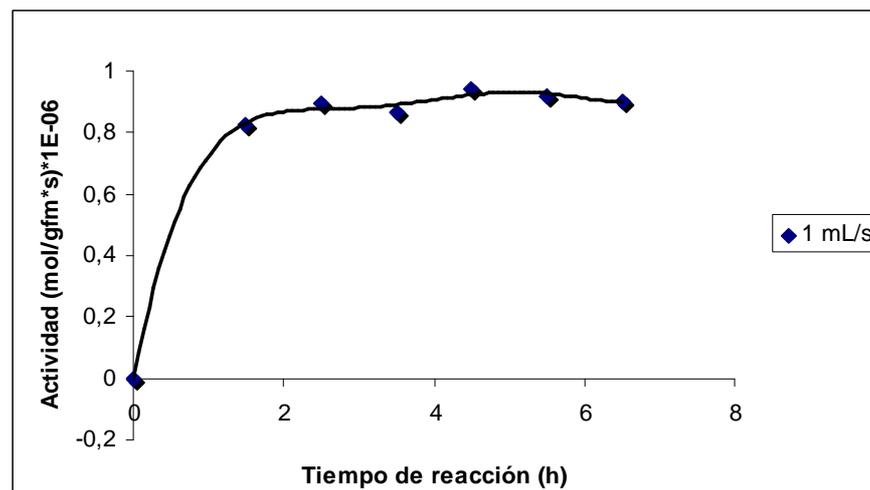


Figura 27. Dependencia de la actividad catalítica del catalizador comercial en HDS con respecto al tiempo de activación con CS_2 , expresada por gramo de fase metálica, con respecto al tiempo de activación

En la figura 28, se muestra el comportamiento de la actividad en HDS en función del flujo de CS_2/H_2 realizado a un tiempo de activación de 2 horas como se describió anteriormente. En esta gráfica se observa que el tiempo de activación abarca satisfactoriamente el porcentaje de hidrodesulfuración del VGO del precursor catalítico comercial, activado a menor flujo de contacto.

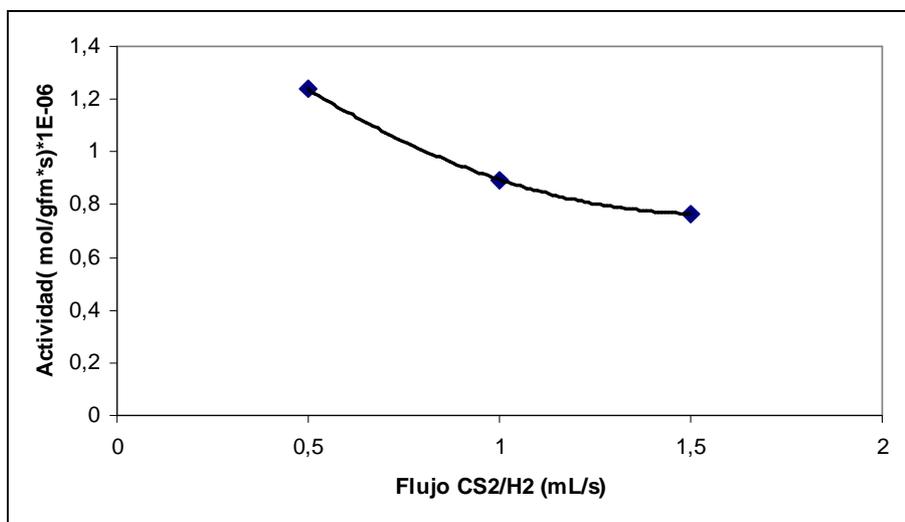


Figura 28. Dependencia de la actividad del catalizador comercial, expresada por gramo de fase metálica, con respecto al flujo de CS_2/H_2 .

La activación de los precursores catalíticos sintetizados de 30%Co-70%Mo, 100%Mo y 40%Ni-60%Mo se realizaron como se especifica en la sección 5.2 en la tabla 8. Los precursores catalíticos fueron activados bajo una serie de flujos de contacto de CS_2/H_2 . Para optimizar el flujo óptimo de operación que maximizará la actividad, se analizó el contenido de azufre en el producto de la reacción de hidrotratamiento del VGO.

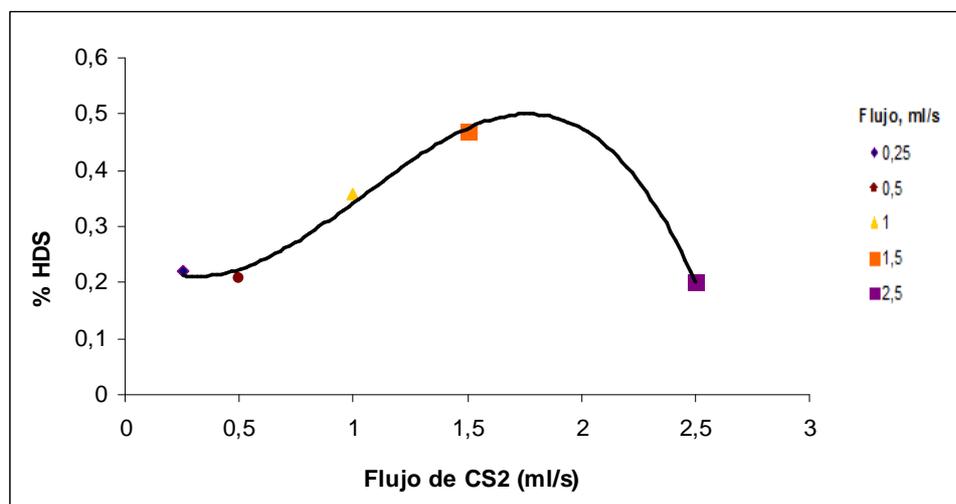


Figura 29. Actividad en %HDS del catalizador 30%Co-70%Mo en función del flujo de CS₂; T: 400°C; t: 2h

En la figura 29, 30 y 31 se muestra la actividad expresada como %HDS de los catalizadores 30%Co-70%Mo, 100%Mo y 40%Ni-60%Mo respectivamente en función del flujo de CS₂. Para realizar la sulfuración se empleó sulfuro de carbono (CS₂), la descomposición del agente sulfurante en presencia de H₂ produce H₂S y CH₄ como se ilustra en la reacción (23).



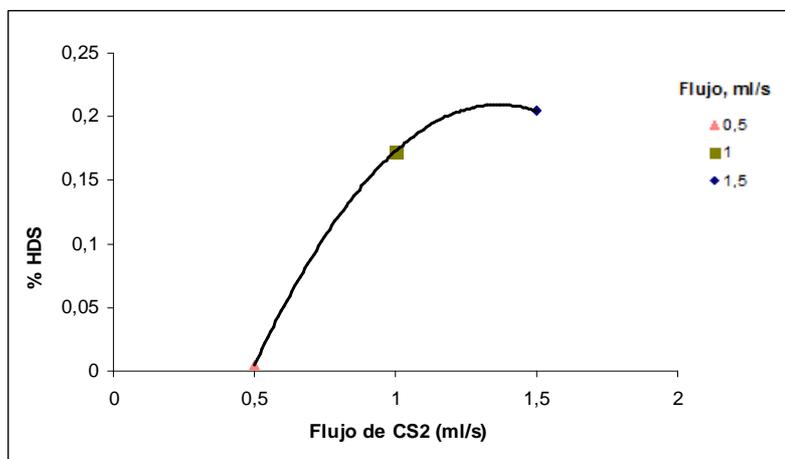


Figura 30. Actividad en %HDS del catalizador 100%Mo en función del flujo de CS₂; T: 400°C; t: 2h

En las figuras mencionadas anteriormente (figura 29, y 31), se observa, que al aumentar el flujo de CS₂ en el sistema de sulfuración ocurre una disminución en el porcentaje de hidrodesulfuración, se puede atribuir, en como la reacción ocurre a una temperatura de 400°C, podría favorecer el craqueo catalítico, lo que induciría a una mayor producción de material carbonáceo, recubriendo la fase activa del catalizador y generando la pérdida de actividad del mismo [46].

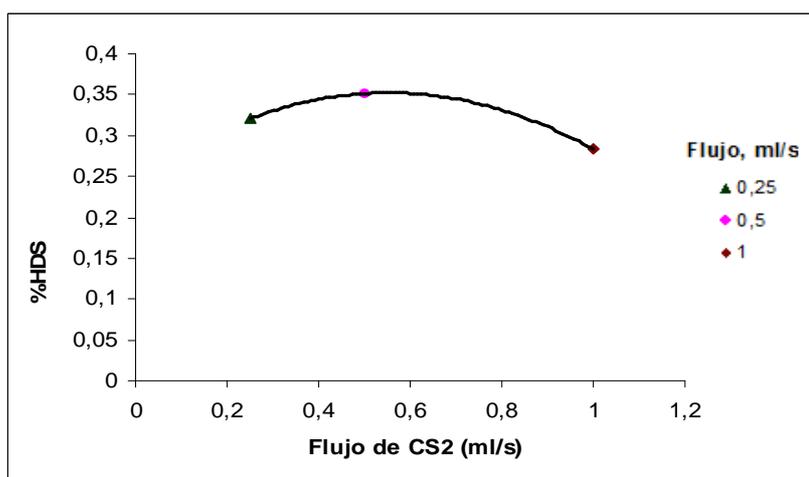


Figura 31. Actividad en %HDS del catalizador 40%Ni-60%Mo en función del flujo de CS₂; T: 400°C; t: 2h

Luego de activado los precursores catalíticos en el sistema de sulfuración con CS_2/H_2 , y de haber analizados los resultados de actividad en porcentaje de HDS eliminados, se determinó gráficamente el tiempo de residencia ideal para cada precursor sintetizado, descrito en la tabla 14, logrando establecer una importante variable operacional.

Tabla 14. *Flujo ideal para la activación de los precursores catalíticos en el sistema de sulfuración de CS_2*

Precursor Catalítico	Flujo CS_2 (mL/s)
30%Co-70%Mo	1,5
100%Mo	1,5
40%Ni-60%Mo	0,5

6.3 Reacciones de Hidrotratamiento

6.3.1 Reacciones de HDS de referencia.

Como inicio del estudio de la actividad de HDS de los precursores catalíticos, se realizó una primera reacción sin catalizador o blanco con el objetivo de apreciar si las condiciones de reacción establecidas ocasionan cambios en las propiedades fisicoquímicas del VGO.

De igual modo, la actividad de los catalizadores sintetizados y el catalizador comercial fueron determinados por medio de la reacción de HDS con fines comparativos.

Tabla 15. *Propiedades fisicoquímicas del VGO antes y después de las reacciones de referencia de HDS y utilizando KF75 STARS.*

	Densidad (g/cm ³) a temperatura (27°C)	Gravedad API°	Azufre eliminado (ppm)
VGO inicial †	0,9098	24,03	-
VGO sin catalizador	0,8746	30,29	0
VGO con Catalizador Comercial	0,8730	30,60	1894

† Contenido de S en la carga: 20900 ppm

Se observó que no existe conversión del VGO en la reacción de HDS sin catalizador como era de esperarse, pero sí una variación significativa de la densidad, debido por el craqueo térmico y la inevitable hidrogenación en atmósfera rica de hidrógeno.

6.3.2 Reacciones de HDS empleando los catalizadores sintetizados

La actividad en HDS de los catalizadores para una muestra de VGO se determinó de acuerdo a las condiciones descritas en la tabla 9 de la sección 5.3. El producto de reacción fue analizado midiendo sus propiedades fisicoquímicas, resumidas en la tabla 16.

Tabla 16. *Propiedades fisicoquímicas del VGO después de la reacción de HDS con los catalizadores sintetizados*

Catalizador	Densidad (g/cm ³) Temperatura (27°C)	Gravedad API°	Azufre eliminado (ppm)
30%Co-70%Mo Flujo: 1,5 mL/s de CS ₂ /H ₂	0,9087	24,21	4072
100%Mo Flujo: 1,5 mL/s de CS ₂ /H ₂	0,9106	23,99	1849
40%Ni-60%Mo Flujo: 0,5 mL/s de CS ₂ /H ₂	0,9095	24,07	2890

El azufre eliminado en el residuo en la reacción de HDS se ve favorecido con los catalizadores bimetalicos en comparación con el catalizador monometálico de Mo ^[39],

este comportamiento es atribuido al efecto promotor de los metales Ni y Co sobre el MoS₂. Al comparar los catalizadores bimetalicos entre sí, se puede observar que el catalizador Co-Mo se obtiene una mayor actividad en la reacción de hidrodesulfuración en comparación con el catalizador Ni-Mo, este último, en estudios anteriores ^[21], han demostrado que es un catalizador selectivo a la reacción de hidrogenación catalítica, dada a su propiedad de generar H•, es decir, es capaz de llevar a cabo la ruptura homolítica en una molécula de H₂.

6.4 Caracterización de los catalizadores sintetizados antes y después de la reacción de HDS

6.4.1 Análisis Termogravimétrico antes de la reacción de HDS

Los termogramas de los catalizadores sintetizados se muestran en la figuras 32, 33 y 34. En estos diagramas se observan tres pérdidas de masa, la primera pérdida está ubicada en un intervalo de temperatura entre 50-160°C y es atribuida a la eliminación de moléculas de agua adsorbidas en la superficie del catalizador. Una segunda pérdida se puede considerar por las moléculas de CO₂ desorbidas ^[32] producto de la oxidación de la materia carbonácea y posibles hidrocarburos livianos generados en el proceso de activación sobre la superficie del sólido, los cuales ocurren en un intervalo de temperatura de 160-360°C. La pérdida de peso debido a la eliminación de la capa carbonácea generada en la activación del precursor, puede considerarse en la zona de 400-600°C. Una última pérdida es observada en el intervalo de temperatura de 700°C-900°C la cual es asociada a las observadas en los termogramas de la sepiolita tratada, sepiolita modifica y a los precursores catalíticos. De igual modo puede sumarse a esta misma zona, pérdidas por parte de la deshidroxilación del soporte.

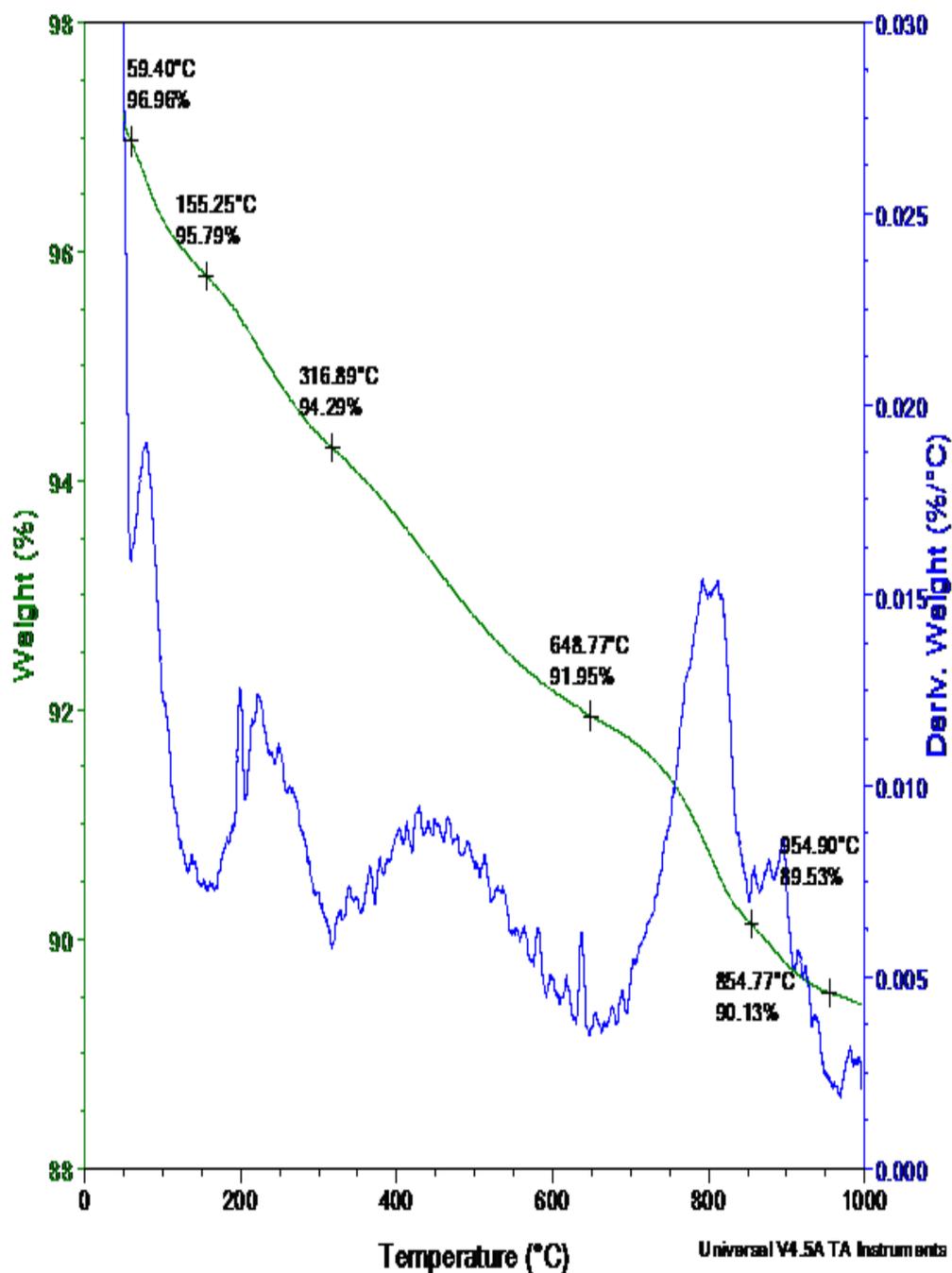


Figura 32. Termograma correspondiente al catalizador 30%Co-70%Mo en atmósfera de aire, a 60 mL/min

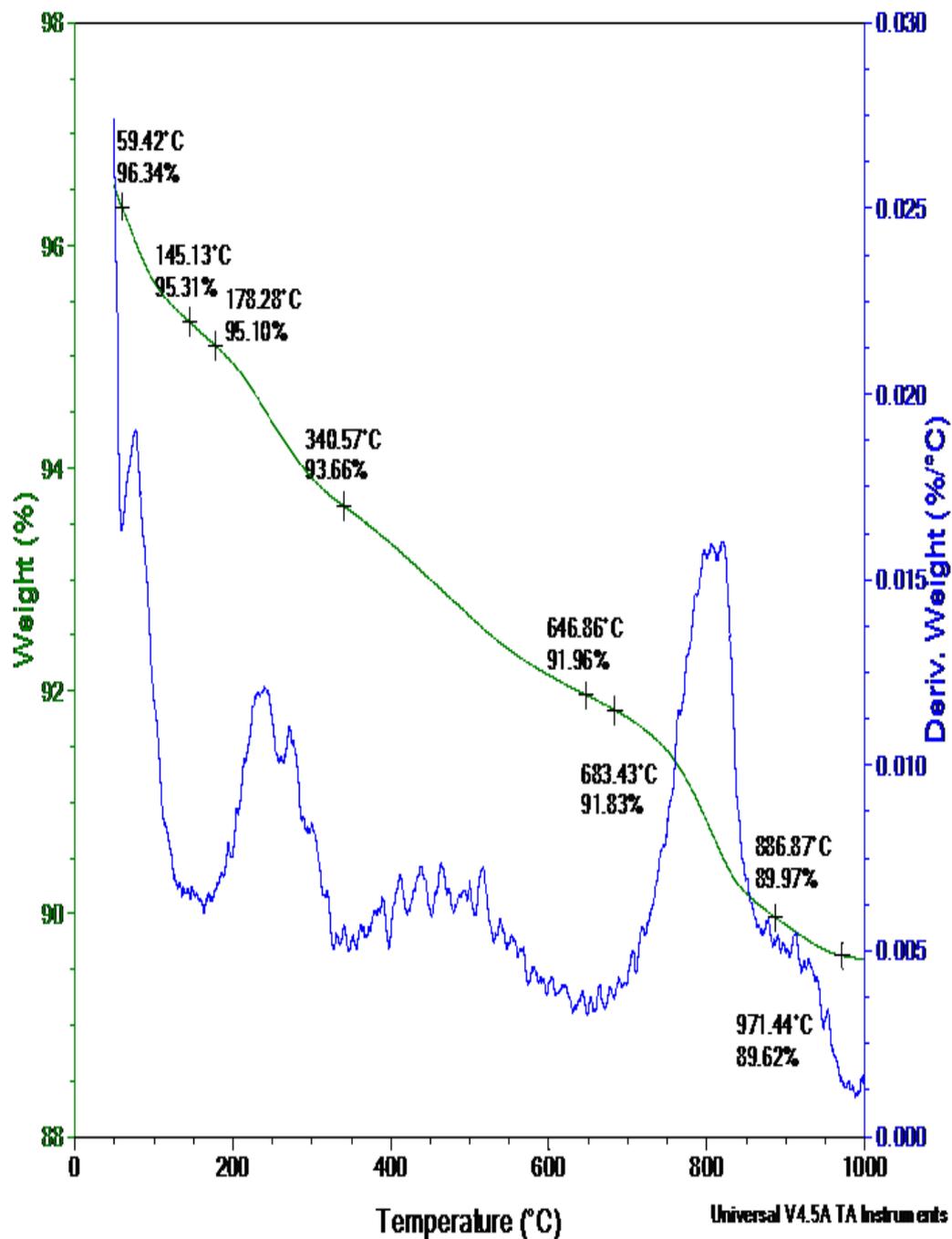


Figura 33. Termograma correspondiente al catalizador 100%Mo en atmósfera de aire, a 60 mL/min

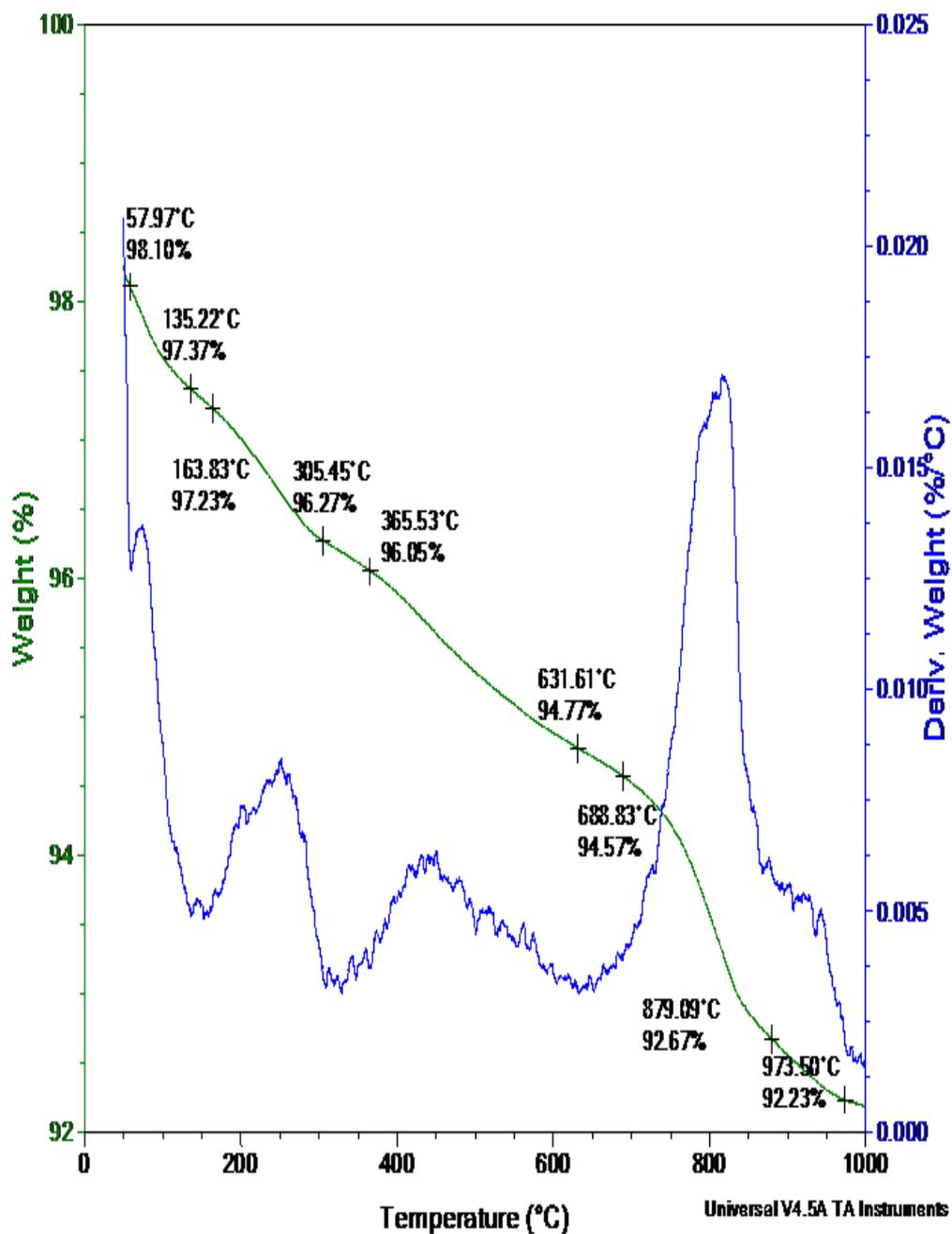


Figura 34. Termograma correspondiente al catalizador 40%Ni-60%Mo en atmósfera de aire, a 60 mL/min

6.4.2 Análisis Termogravimétrico después de la reacción de HDS

En las figuras 35, 36 y 37 se pueden observar las pérdidas de masa de los catalizadores recuperados después de la reacción de hidrotratamiento. En ellas se destacan tres pérdidas significativas para todos los catalizadores bajo atmosfera oxidante; la primera pérdida, situada en un intervalo de temperatura de 50-100°C es atribuida a la pérdida de productos orgánicos volátiles provenientes antes y después de la reacción de hidrotratamiento y como también parte de los solventes orgánicos. Una segunda pérdida entre 200-600°C pudiera corresponder a todos los hidrocarburos medianos y pesados, como también, a todos aquellos compuestos orgánicos formados, transformados y adsorbidos en la superficie del catalizador.

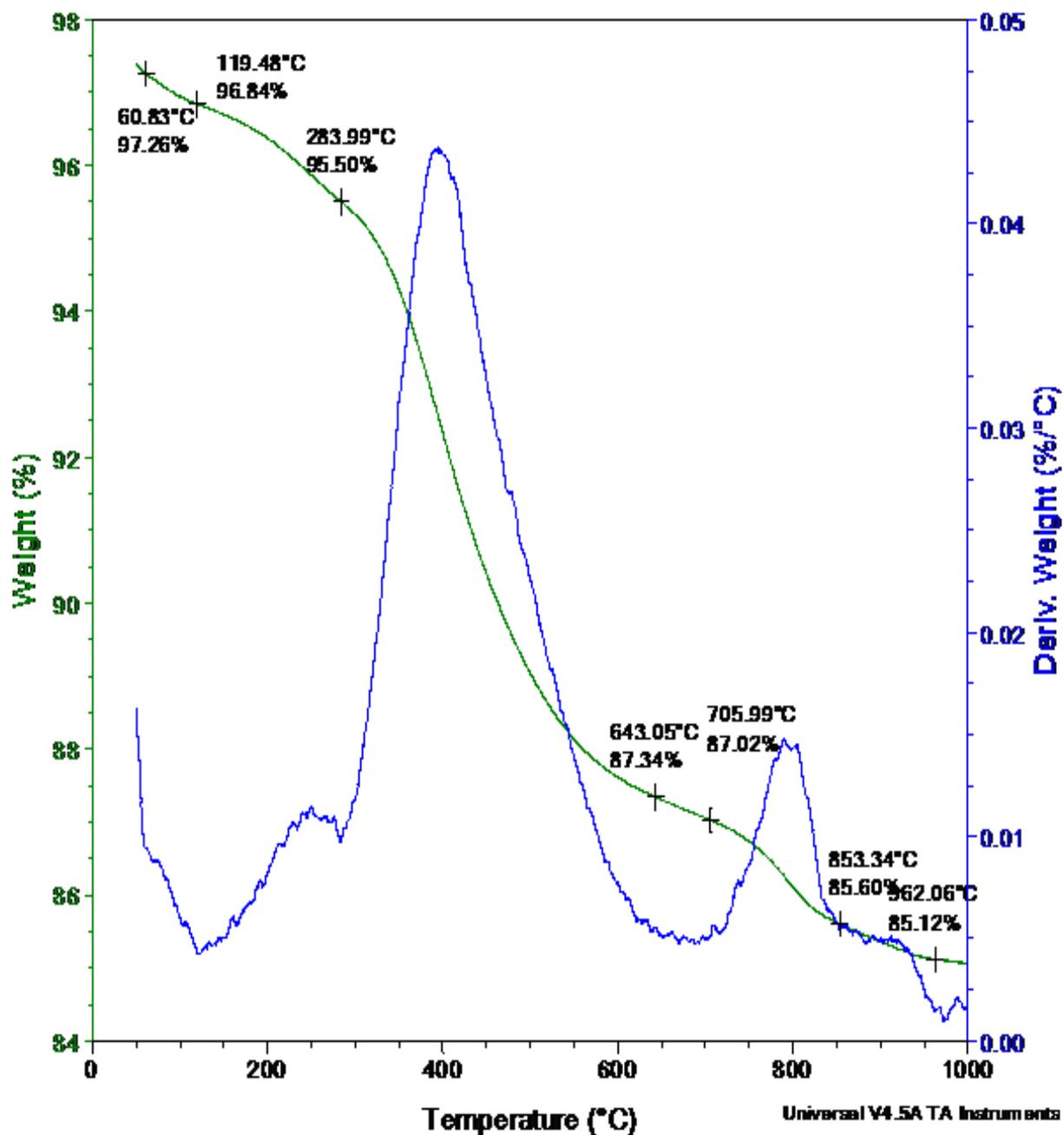


Figura 35. Termograma correspondiente al catalizador 30%Co-70%Mo recuperado del proceso de HDT en atmósfera de aire, a 60 mL/min.

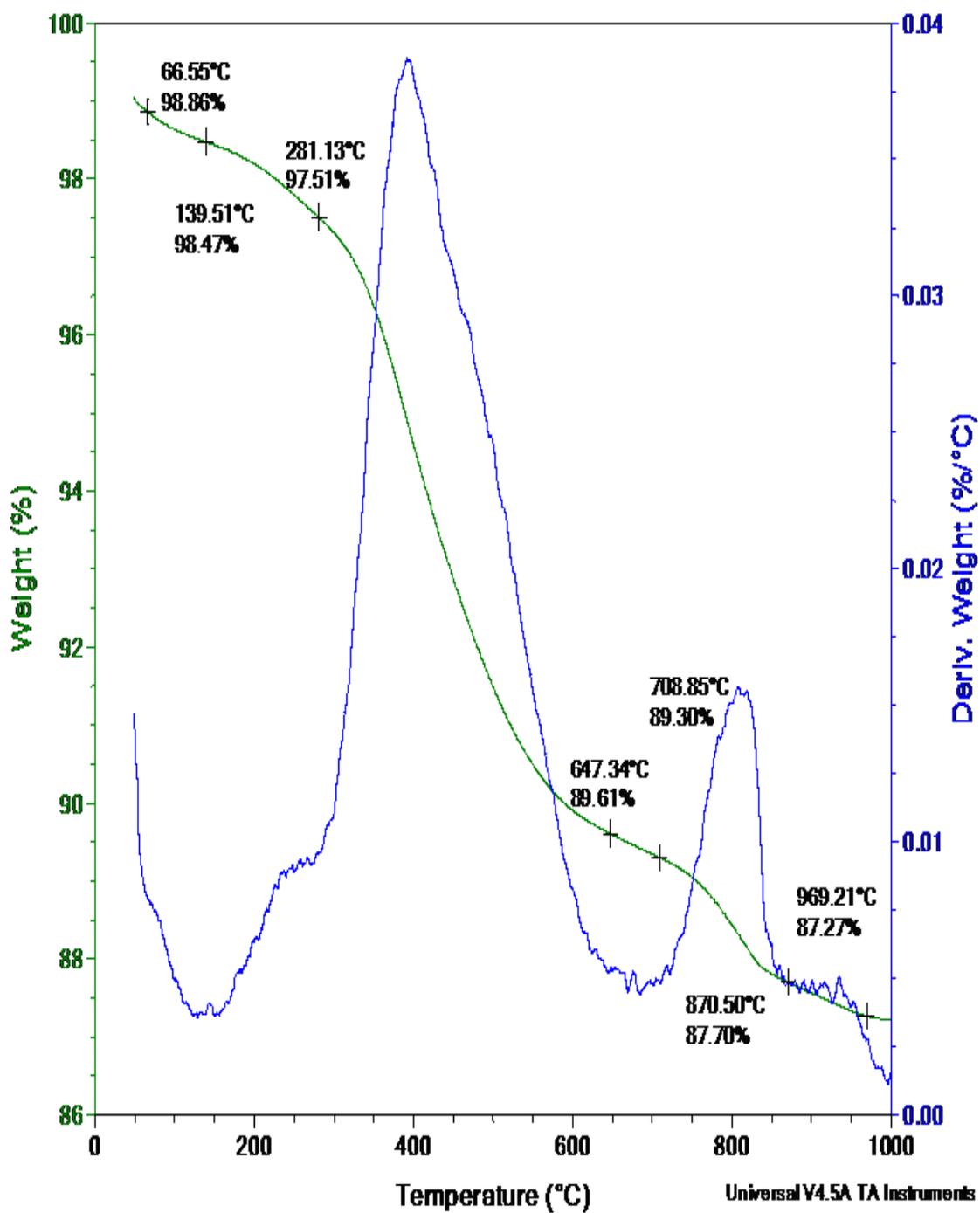


Figura 36. Termograma correspondiente al catalizador 100%Mo recuperado del proceso de HDT en atmósfera de aire, a 60 mL/min.

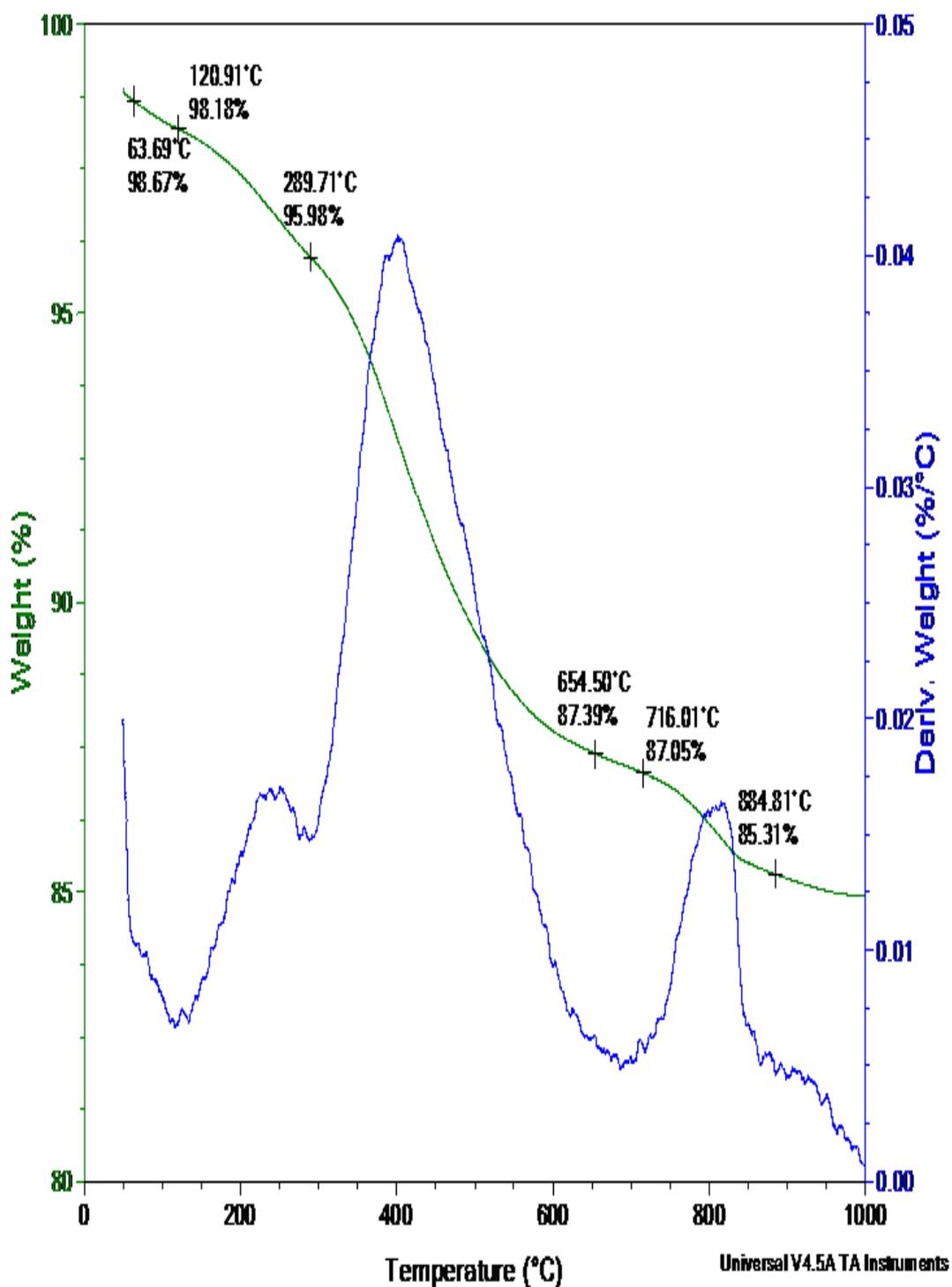


Figura 37. Termograma correspondiente al catalizador 40%Ni-60%Mo recuperado del proceso de HDT en atmósfera de aire, a 60 mL/min.

6.5 Caracterización de los productos de la reacción de HDS

6.5.1 Análisis Termogravimétrico

El termograma de la figura 38 ilustra la pérdida de masa del VGO inicial, en un intervalo de temperatura de 150-420°C, que es debida a la volatilización por la oxidación del alto contenido de compuestos orgánicos que componen la muestra de gasóleo al vacío; como son los hidrocarburos livianos, medianos y pesados entre otros.

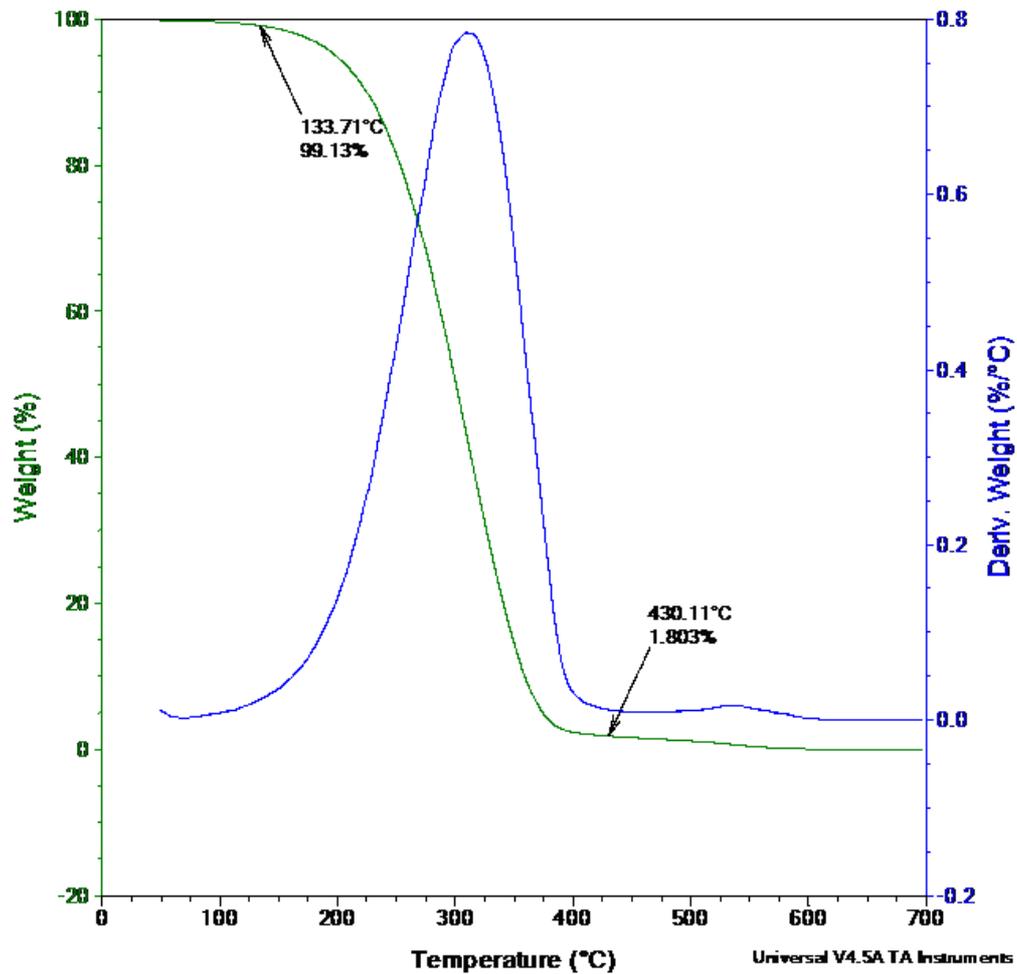


Figura 38. Termograma correspondiente al VGO inicial en atmosfera de N_2 a 60 mL/min

En cuanto al análisis termogravimétrico de los productos obtenidos luego de la reacción de hidrotratamiento empleando los catalizadores sintetizados y el comercial, que son mostrados en la figura 39, se estimó el porcentaje de pérdida de peso por rangos de temperatura y que se resumen en la tabla 17.

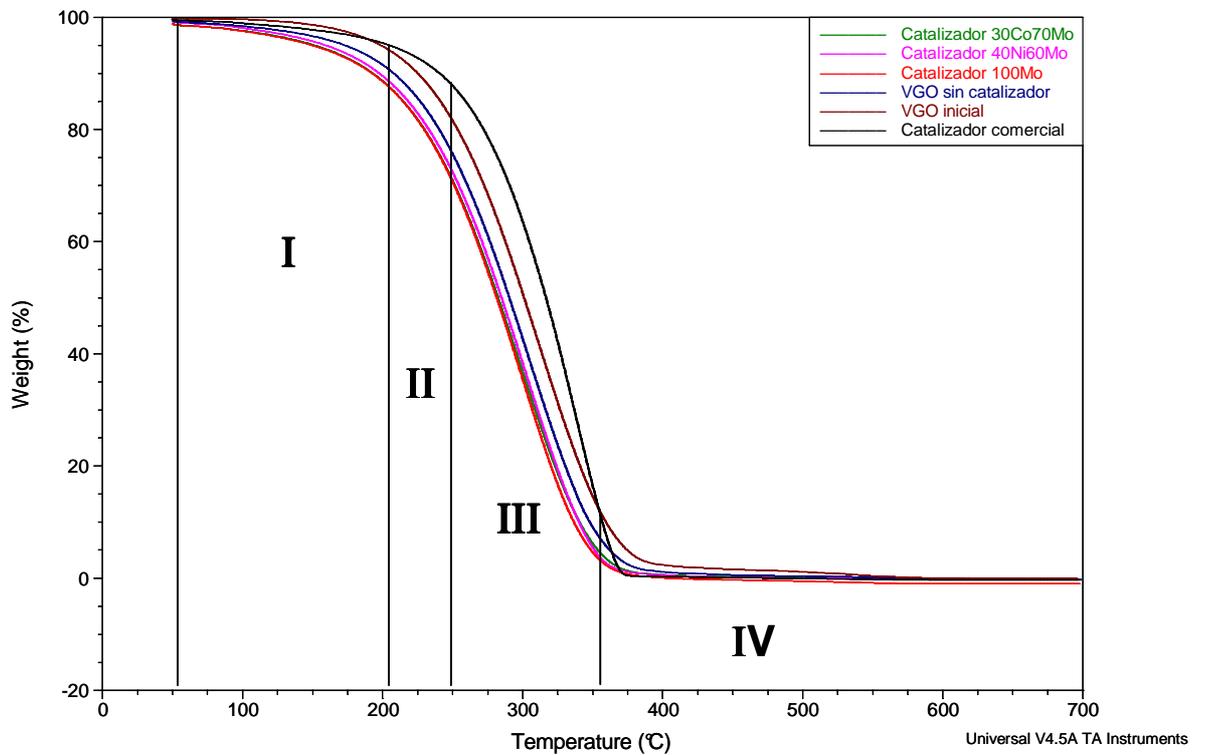


Figura 39. Termograma comparativo de los productos de VGO después de la reacción de HDS con el VGO inicial, en atmósfera de N_2 a 60 mL/min

Tabla 17. *Porcentaje de pérdida de peso por zonas en intervalo de temperatura para las reacciones de hidrotratamiento de VGO.*

Catalizador	Zona I 60 - 200°C (%p)	Zona II 200- 250°C (%p)	Zona III 250-370°C (%p)	Zona IV >370°C (%p)
VGO inicial	4,92	13,35	75,35	3,77
VGO sin catalizador	7,59	16,45	71,84	2,08
Comercial	4,00	7,81	86,78	2,01
30% Co-70%Mo	10,09	18,16	68,47	1,15
40% Ni- 60%Mo	9,58	17,03	70,84	0,89
100% Mo	9,96	17,98	69,52	0,94

Al comparar los resultados de pérdida de peso entre el VGO inicial y el producto de reacción de HDT del VGO sin catalizador, se puede observar un aumento en %p en la zona I y zona II de este último, debido al posible craqueo térmico de los hidrocarburos tal como se mencionó en la sección 6.3.1.

El incremento de la pérdida de peso de los catalizadores sintetizados en comparación al catalizador comercial, en las zonas I y II puede ser atribuido a la hidrogenación de hidrocarburos más livianos por la formación de radicales formados a partir del hidrocraqueo. Este comportamiento puede ser evidenciado al observar la disminución de las pérdidas de peso en las zonas III y IV de dichos catalizadores que induce a la transformación de los hidrocarburos medianos y pesados a un menor peso molecular. En cuanto a la pérdida de masa después de las reacciones de hidrotratamiento, con los catalizadores diseñados, no se evidencia una mayor diferencia entre ellos.

El análisis termogravimétrico nos permite estimar de forma cuantitativa las diferencias en las pérdidas de masa y las temperaturas a las cuales ocurren. Sin embargo, para una mayor diferenciación de la eficiencia de los catalizadores, se debería analizar los productos de HDT mediante las técnicas de destilación simulada, análisis de PONA, PINA, etc.

6.5.2 Densidad y Gravedad API°.

Se determinó la densidad de los productos y se calculó la gravedad API° empleando la ecuación (1), estos valores se resumen en la tabla 16 y se observa que no ocurrió una variación significativa (> 1 API°) en la gravedad específica del VGO inicial con respecto al producto de reacción. Este comportamiento es similar para el catalizador comercial

Para poder observar algún cambio característico en el producto de reacción de HDT, sería necesario emplear técnicas de análisis, tales como la destilación simulada, PINA, PONA, entre otras.

Sin embargo, la poca variación en la gravedad específica es un indicativo de la eficiencia de los catalizadores a HDS, no entrando en competencia con craqueo excesivo, que ocasionaría pérdidas en masa del VGO hacia gases livianos.

6.6 Actividad de los catalizadores de sulfuros de Mo, Ni-Mo y Co-Mo en la reacción de HDS de VGO.

La actividad de los catalizadores sintetizados se calculó mediante las ecuaciones 19 y 20 y se pueden observar en la tabla 18,19 y 20. Los valores de actividad se reportan según las condiciones experimentales establecidas en la sección 5.2 en la tabla 8.

- Actividad catalítica expresada por gramo de catalizador:

$$\text{Actividad} = \frac{\text{moles de S eliminados}}{\text{gramos de catalizador} * \text{seg}} \quad (24)$$

- Actividad catalítica expresada por gramo de fase metálica:

(25)

$$\text{Actividad} = \frac{\text{moles de S eliminados}}{\text{gramos de fase metálica} \cdot \text{seg}}$$

Tabla 18. Actividad del catalizador Co-Mo en la reacción de HDS del VGO.

Catalizador	Flujo (mL/s de CS ₂ /H ₂)	Actividad (moles S eliminados/g cat.s)x10 ⁻⁷	Actividad (moles S eliminados / g fase metálica.s)x10 ⁻⁵	Azufre eliminado (ppm)
30%Co-70%Mo	0,25	5,0297	1,2574	2210
	0,50	4,9580	1,2395	2063
	1,00	8,5435	2,1359	3577
	1,50	10,6380	2,6594	4072
	2,50	4,8056	1,2014	2016

Tabla 19. Actividad del catalizador Mo en la reacción de HDS del VGO.

Catalizador	Flujo (mL/s de CS ₂ /H ₂)	Actividad (moles S eliminados/g cat.s)x10 ⁻⁷	Actividad (moles S eliminados / g fase metálica.s)x10 ⁻⁵	Azufre eliminado (ppm)
100%Mo	0,5	0,1051	0,0262	45
	1,0	3,9674	0,9918	1518
	1,5	4,8317	1,2079	1849

Tabla 20. Actividad del catalizador Ni-Mo en la reacción de HDS del VGO.

Catalizador	Flujo (mL/s de CS ₂ /H ₂)	Actividad (moles S eliminados/g cat.s)x10 ⁻⁷	Actividad (moles S eliminados / g fase metálica. s)x10 ⁻⁵	Azufre eliminado (ppm)
40%Ni-60%Mo	0,25	7,2182	1,8045	2762
	0,50	7,5525	1,8881	2890
	1,00	6,4172	1,6043	2456

Al observar el comportamiento para cada catalizador en cuanto a su actividad, se induce, que el aumento del flujo del agente sulfurante implicó una pérdida en la actividad del catalizador por un bajo tiempo de residencia del CS₂, lo que no pudiera

permitir una activación óptima del precursor. De igual modo, al aumentar el tiempo de residencia (a bajo flujo de CS₂) pudiera generar una mayor formación de material carbonáceo adicional a la adquirida por medio de la modificación a la temperatura de reacción 400°C, que a su vez recubriría la fase activa del catalizador causando una pérdida de actividad del mismo ^[46].

Sin embargo, con el estudio realizado para la optimización del proceso de sulfuración, se estableció el flujo óptimo de activación para cada precursor catalítico.

6.7 Cuantificación de la capa carbonácea de los catalizadores

Por medio de los análisis termogravimétricos, se determinó la cantidad total de carbono depositado en la superficie de los catalizadores, precursores y del soporte modificado, como se muestra en la tabla 21.

Tabla 21. Total de carbono depositado en los catalizadores sintetizados

Catalizador	Total de carbono depositado (mg C/ mg de catalizador)	Porcentaje de carbono depositado (%)
30%Co-70%Mo	0,0384	3,84
100%Mo	0,0316	3,16
40%Ni-60%Mo	0,0226	2,26

El catalizador CoMo, muestra un mayor contenido de coque en su superficie en comparación con el catalizador Ni-Mo, lo cual corresponde a la tendencia de la diferencia en la actividad mostrada anteriormente en la tabla 18 y 20. Este resultado es atribuido a que el ión metálico de Ni genera la formación de radicales hidrógeno, y que este a su vez, disminuye la formación de capa carbonácea durante el tratamiento térmico de los precursores catalíticos, generada por la polimerización en la superficie del catalizador en el proceso de activación ^[21,40]. Sin embargo, el material carbonácea formado proporciona una superficie que elimina la posibilidad de interacción entre la

fase metálica y la sepiolita y, a su vez permite la dispersión del sulfuro de níquel de manera eficaz, de tal forma de obtener mayor cantidad de sitios activos, capaces de generar un efecto de *spill-over* de hidrógeno ^[21,40].

6.8 Comparación entre la actividad del catalizador comercial y la actividad de los catalizadores sintetizados en la reacción de HDS del VGO.

Cuando es comparada la actividad de los catalizadores sintetizados con el catalizador comercial siendo estos llevados a condiciones experimentales similares en cuanto a su activación, se observa que los catalizadores bimetalicos sintetizados poseen una mayor actividad que el comercial, como se muestra en la tabla 22.

Tabla 22. Actividad de los catalizadores sintetizados y comercial ante la reacción de HDS del VGO.

Catalizador	Actividad (moles S eliminados /g fase metálica.s)x10 ⁻⁵	Azufre eliminado (ppm)
30%Co-70%Mo	2,6594	4072
100%Mo	1,2079	1849
40%Ni-60%Mo	1,8881	2890
Comercial	1,2376	1894

Este comportamiento puede ser atribuido por el método de preparación de los catalizadores diseñados. Como se ha dicho anteriormente, uno de los pasos para la sintetización de los catalizadores es la modificación de la superficie del soporte con γ -aminopropiltrióxido (GAPS). La modificación del soporte permitió la formación de una superficie carbonácea in-situ que actuara como soporte de los metales, mejorando la dispersión de los mismos y evitando la interacción directa con la sepiolita, generando de esta manera una mayor actividad.

La modificación permite el anclaje de hasta un 4% de carga metálica en el soporte, siendo este valor menor que la carga metálica de los catalizadores comerciales utilizados actualmente en la industria.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

- ◆ La modificación de la superficie del soporte juega un papel fundamental en la coordinación e intercambio de iones y a su vez, permite la formación de material carbonáceo in-situ. Esta formación minimiza las interacciones metal-soporte y aumenta la dispersión de la fase metálica, generando un incremento en la actividad de los catalizadores.

- ◆ El material carbonáceo depositado en la superficie del catalizador desactiva frecuentemente los sitios activos y disminuye la vida útil del catalizador. La diferencia en la cantidad total de carbono depositado determinada sobre los catalizadores promovidos por Ni^{2+} como precursores, es un indicativo de un posible mecanismo de reacción que involucra la presencia de $\text{H}\bullet$ proveniente de un proceso de *spill-over*, facilitado por NiS altamente disperso.

- ◆ El método de preparación de los catalizadores condujo a la formación de un nuevo soporte sobre la sepiolita, logrando así una mayor dispersión en la superficie del precursor catalítico. Se sintetizaron catalizadores más activos que una referencia comercial, con un contenido de fase metálica hasta 3 veces mayor que los sintetizados en este estudio.

CAPITULO VI**REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

- [1] www.pdvsa.com. (febrero 2008).
- [2] Scott-Wallace Staff. Energy Information Agency.
- [3] Domenech, X.; "Química Ambiental. El impacto ambiental de los residuos". Miraguano Ediciones, Madrid, (1994)
- [4] Prins, R.; "Hydrodesulfurization, Hydrodenitrogenation, Hydrodeoxygenation and Hydrodechlorination Handbook of Heterogeneous Catalysis", editado por G. Ertl, H. Knözinger, y J.Weitkamp, 1908 (1997).
- [5] Topsoe, H; Clausen, B. S; Masoth, F. E; Hydrotreating Catalysis. Science and Technology. Ed. Springer (1996).
- [6] Schulz, H. Schon, M., Rahman, N.M. (1986). In: Studies in Surface, Science and Catalysis, vol. 27. "Catalytic Hydrogenation, a Modern Approach", Carveny L. (ed) Elseiver, Amsterdam, p. 204.
- [7] Mendioroz, S; Palacios, J. M; Fierro, J. L. G. López, B. Soc. Chim. Belg., 96, 11, 891 (1987).
- [8] Velandia, J. A.; Internacional Simposium of Vanadium and others Metals on Petroleum, 19. (1979).
- [9] Furimsky, E. ; Catal. Rev. –Sci. Eng, 25(3). 421 (1983).
- [10] Lee; Ollis, J.; of Catal, 87. 325 (1984).
- [11] Weisser, O., Landa, S., (1973) In: Sulfide Catalysts, Their Properties and Applications, Pergamon, New York.
- [12] Lesch, D. A; Richardson, J. W; Jacobson, R. A; Angelici, R. J, J. Am. Chem. Soc. 106. (1984).
- [13] Schuit, G. C. A.; Gates, B. C., AIChE Journal 19, 417 (1973).
- [14] Lipsch, JM JG, Schuit, GCA, J.; Catal 15, 163 (1969).
- [15] Schwars, J.; Contescu, C. and Contescu, A., ;Chem Rev 95, 477 (1995).
- [16] Voorhoeve, R. J. H., J.; Catal 23, 236 (1971).

- [17] Voorhoeve, R. J. H.; Stuiver, J. C. M., *J Catal* 23, 228 (1971).
- [18] Delmon, B.; Barry, H. F; Mitchell, P. C. H.; *Int. Conf. On Chemistry and Uses of Molybdenum* (1979).
- [19] Delmon, B. ;*Bull Soc Chim Belg* 88, (1979), 979.
- [20] Pirotte, D., Zabala, J. M., Grange, P., Delmon, B.; *Bull Soc Chim Belg* 90, (1981), 1239.
- [21] Rincón, M., Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela, (2007).
- [22] Karmer, P.C.J.; Rothenberg, G.; *Hydrotreating Supplementary information for the course: Catalysis, Theory and Applications.* (2004).
- [23] Kressmann, S; Guillaume, D y Roy, M.; 14th Symposium Catalysis Petroleum Refining & Petrochemicals, Arabia Saudita (2004).
- [24] Eijsbouts, S.; Mayo, S.W. y Fujita, K.; *Appl. Catal.* A322, 58-66 (2007).
- [25] Shiflett W.K.A.; *Proc. 5th Int. Conf. AIChE.*, 11–14, 101–122 (2002).
- [26] Solar, J.M; Derbyshire, F.J; de Beer, V.H.J.; Radovic, L.R., *J. Catal*129, 330 (1991).
- [27] Vissers, J.P.R.; Scheffer, B.; de Beer, V.H.J.; Moulijn, J.S.; Prins, R., *J Catal* 105, 227 (1987).
- [28] Laine, J.; Severino, F.; Labady, M.; Gallardo, J., *J. Catal* 138, 145-149 (1992).
- [29] Laine, J.; Severino, F.; Labady, M.; Gallardo, J., *J. Catal* 147, 355-357 (1994).
- [30] Hagenbach, G.; Delmon, B. *CR., Acad. Sc. Paris*, t 273 Série C, 1489 (1971).
- [31] Martín, N. *Rev. Mat. Avanzados* 3. 29. (2004).
- [32] Leal O., Bolívar C., Sepúlveda G., Mollejas G., Martínez G. And Esparragoza L. (1992) U.S. Patent N°5.087.597. Feb. ,11.
- [33] Leal, O., Bolívar, C., Ovalles, C., García J. and Espidel Y., *Inorg. Chem. Acta*, 240, 183 (1995).
- [34] Prego, C.; Villa P. *Catal Today.* 34, 281 (1997).
- [35] Utz, B.R., Cugini, A.V., Frommel, E.A., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints*, 34 (4), (1989), 1423.
- [36] Eggtsen, F.T., Roberts R.M., *J. Phys. Chem* 63, (1981), 1959.

- [37] Aymonino, P.J., Ranade, A.C., Muller, A., *Inorg. Allg. Chem.*, 371, (1969), 295.
- [38] Nagy, J.B., *Colloids Surf.*, 35, (1989), 201.
- [39] Martí, M.; Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela, (2006).
- [40] Camacho, C., Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela, (2008).
- [41] Cotton, A.; Wilkinson, G. *Química Inorgánica Avanzada*. Ed. Limusa. 1017. (1999).
- [42] Zuo, D.; Li, D; Nie, H.; Shi, Y.; Lacroix, M. y Vrinat, M. J., *Catal. A* 211, 179 (2004).
- [43] Helveg, S.; Lauritsen, J.V.; Laegsgaard, E.; Stensgaard, I.; Norskov, J.K.; Clausen, B.S.; Topsoe, H. y Besenbacher, F., *Phys. Rev. Lett.* 84, 95 (2000).
- [44] Alvez, G.; García, A.; Arriagada, R.; Cid, R. *Soc. Chil.* 44. (1999).
- [45] Burwell, R.L., *J. Chem. Technol*, 370 (1974).
- [46] Senol, O.I.; Viljava, T.R.; Krause, A.O.I., *Appl. Catal. A: General* 126, 236-244 (2007).
- [47] Lopez, J.A. Tesis de Maestria. Universidad Central de Venezuela (2007).
- [48] Simonovis, J. P. Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela, (2009)