

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CARBUROS DE V-Mo
SOPORTADOS SOBRE γ -ALÚMINA EN HIDRODESULFURACIÓN**

Trabajo Especial de Grado
Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Br. Jóneth
Alexandra Mendoza Baute, para
optar por el título de Licenciado
en Química

Caracas, Marzo de 2013

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CARBUROS DE V-Mo SOPORTADOS SOBRE γ -ALÚMINA EN HIDRODESULFURACIÓN”** presentado por la Br. Jóeneth Alexandra Mendoza Baute, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Paulino J. Betancourt F.
(Tutor)

Dr. Joaquín L. Brito
(Tutor)

Prof. Olgioy Domínguez
(Jurado)

Prof. Susana Martínez
(Jurado)

RESUMEN

La demanda de petróleo ha impulsado la explotación de crudos pesados y extrapesados, y Venezuela cuenta con enormes reservas probadas de estos hidrocarburos. Sin embargo, la refinación de este tipo de alimentación demanda un mejor conocimiento de su estructura molecular para permitir el desarrollo de novedosos sistemas catalíticos.

El hidrotratamiento ha recibido considerable atención, especialmente con el objetivo de optimizar el proceso del crudo a nivel internacional. Recientemente el interés en el estudio del proceso de hidrosulfuración se ha acrecentado en respuesta a las legislaciones que exigen la reducción de azufre en gasolina y diesel. Una gran cantidad de estudios han sido dirigidos a mejorar los catalizadores empleados en el hidrotratamiento. Los carburos de metales de transición se han perfilado como una buena alternativa para ser utilizados en estos procesos.

En este trabajo se sintetizaron carburos de molibdeno y vanadio, con contenido de vanadio variable, soportados sobre γ -alúmina. Los carburos se obtuvieron a partir de los nitruros, los cuales se sintetizaron por amonólisis. Luego se trataron los nitruros ya sintetizados bajo una corriente de gas licuado de petróleo (GLP). Los sólidos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X, medidas de área superficial por el método B.E.T. y finalmente fueron evaluados catalíticamente en la reacción de hidrosulfuración (HDS) de tiofeno a presión atmosférica y Light-cycle-oil (LCO, por sus siglas en inglés) a alta presión. La ausencia de señales por las medidas de DRX, sugiere la obtención de partículas muy pequeñas que se encuentran fuera del intervalo de detección del equipo. Una vez caracterizados los sólidos fueron evaluados catalíticamente en la hidrosulfuración, obteniéndose conversiones iniciales entre el 20-30% para tiofeno y 40-80% para el caso del LCO. La conversión en HDS indicó que los catalizadores de V-Mo/alúmina fueron tan activos como los catalizadores comerciales.

A mi Madre, Padre, Hermano y Abuela
Bases Fundamentales en mi Vida

AGRADECIMIENTOS

A la ilustre Universidad Central de Venezuela, la casa que vence las sombras, por ser mi segundo hogar durante estos años, por darme la educación y formación que hoy día tengo.

A mi madre ejemplo hoy, mañana y siempre de vida, a ti que siempre mantienes tus manos trabajando, tus pies en movimiento, a pesar de que tuviste muchos días difíciles, siempre saliste adelante, que tu ejemplo se multiplique. A ti mamá que miraste la senda que estaba frente a tus ojos y comprendiste que el camino iba a ser duro y aun así aceptaste seguir. Gracias por hacer de mí lo que soy. TE AMO!

A mi padre, INFINITAMENTE agradecida, porque llegaste para ayudar a mi mamá en mi formación, por ese cariño incondicional que me has dado sin pedir nada a cambio, por ese apoyo, por estar en mi vida.

A mi hermano, que me llegaste como una lucecita en ese oscuro camino, agradezco a la fuerza mágica porque hoy estés conmigo, gracias por el simple hecho de existir.

A mi abuela, mi viejita, te agradezco todo el amor, todas esas palabras de aliento, te agradezco mi Vida, también eres un ejemplo para mí.

A ti Paola, porque a pesar de la distancia la cual hemos hecho imperceptible, nuestra Amistad permanece inmutable, gracias por el Apoyo, por estar en mente, alma y corazón a mi lado.

A mi tía Yusely, porque mi abuela nos colocó otra vez en el camino, Juntas, gracias por su apoyo y por su amor, por ser una de las piezas claves en este camino, agradecida por demás.

Y a ustedes amigos, mi: Martha, Maidet, Eliana, Betzabet, Williams, David, Luisa y Emmanuel con los que empecé este viaje, para que recuerden que la vida es como una gran carrera ciclística, cuya meta es alcanzar la Leyenda personal. En la salida estamos todos juntos, compartiendo camaradería y entusiasmo. Pero a medida que la carrera se desarrolla, la alegría inicial da lugar a los verdaderos desafíos: el cansancio la monotonía, la duda sobre la propia capacidad. Algunos desistieron: aun están corriendo, pero apenas porque no pueden detenerse en el medio de una carretera. Son numerosos, pedalean al lado. Acabamos distanciándonos de ellos y entonces nos vemos obligados a enfrentar la soledad (y muchos de ustedes saben lo que es), las sorpresas con las curvas desconocidas, los problemas con la bicicleta. Y al cabo de un tiempo, empezamos a preguntarnos si merece la pena tanto esfuerzo. Sí que vale la pena. Lo único que hay que hacer es PERSISTIR. (P.C). Gracias Amigos!!!

A esos amigos que me encontré en el camino que también me ayudaron en mi crecimiento, que no se les olvide lo que escribí arriba, inmensamente agradecida Alejandra, gracias por los consejos y la compañía, Yamelis (mi Mc) gracias por esas sonrisas y por siempre estar pendiente del desarrollo de este trabajo, Grener, gracias mi flaco por estar al inicio de mi proyecto, Javier mi preocupado amigo gracias por auparme siempre hacia adelante, David R. tus consejos fueron de mucha ayuda, John tu apoyo lo agradezco muchísimo, gracias a ustedes por esos buenos momentos compartidos, por las enseñanzas, por colocar siempre una sonrisa en mi rostro.

A mis amigos Inolvidables, INVALUABLES del IVIC, Kimberley, Jefferson, Reynaldo, gracias por sus conocimientos, por esas horas invertidas en el Laboratorio, por el apoyo y por la Amistad, todo lo aprendido ahí, en parte fue gracias a ustedes.

Al Dr. Paulino J. Betancourt F, por darme la oportunidad de ingresar a su laboratorio, por los conocimientos que adquirí, por su confianza, paciencia y sobre todo por sus exigencias para lograr la excelencia.

Al Dr. Joaquin L. Brito por abrirme las puertas del Centro de Química, me llevo una gran experiencia el haber trabajado junto a usted y su excelente equipo humano de laboratorio.

A la Ing. Yraida, el Sr. Pedro y Douglas por el entrenamiento y colaboración brindada en gran parte de mi trabajo realizado en el IVIC.

A la Dra. Susana Pinto gracias por tus excelentes consejos, dedicación y por el entrenamiento, siempre sacando un tiempo para ayudarme, definitivamente un Ángel.

A mis compañeros del Galpón, Keyla, mi Randolph, Manuel (gracias por la compañía en esas horas eternas en el galpón), gracias a ustedes por la ayuda desinteresada y por compartir sus conocimientos conmigo.

A ti mi héroe invisible Ronald, por llegar en el momento justo a mi Vida, tu influencia ha sido Increíble, gracias por ese apoyo Incondicional, por esa confianza, eres realmente ADMIRABLE.

A los jurados, Prof. Olgioly y Prof. Susana, por su disponibilidad, y sus valiosas recomendaciones para este trabajo.

INDICE GENERAL

	Pág.
1 Introducción.....	13
2 Revisión Bibliográfica.....	15
2.1 Carburos y nitruros de metales de transición.....	15
2.2 Método de Síntesis a Temperatura Programada.....	16
2.3 Hidrotratamiento.....	17
2.4 Hidrodesulfuración.....	19
2.4.1 Mecanismos de Reacción.....	20
2.5 Light Cycle Oil (LCO).....	23
3 Antecedentes.....	25
4 Objetivos.....	30
4.1 Objetivo General.....	30
4.2 Objetivos Específicos.....	30
5 Metodología Experimental.....	31
5.1 Reactivos.....	31
5.2 Preparación de Catalizadores: Carburos de Vanadio-Molibdeno.....	32
5.2.1 Precursores.....	32
5.2.2 Obtención de Nitruros de V-Mo.....	32
5.2.3 Obtención de Carburos de V-Mo.....	33
5.3 Caracterización de los sólidos catalíticos.....	35
5.4 Evaluación catalítica.....	35
5.4.1 Pretratamiento CS ₂ /H ₂	36
5.4.2 Reacción de HDS del Tiofeno.....	36
5.4.3 Reacción de HDS del LCO.....	36
5.4.4 Sistema de reacción.....	37
6 Resultados y discusión.....	39

6.2 Área específica (B.E.T).....	39
6.3 Determinación de las fases cristalinas por DRX.....	41
6.4 Reacción de Hidrotatamiento.....	43
6.4.1 Hidrodesulfuración de tiofeno.....	43
6.4.2 Hidrodesulfuración de LCO.....	48
7 Conclusiones.....	51
8 Recomendaciones.....	52
9 Revisión bibliográfica.....	53
10 Apéndice.....	59

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Características del LCO	24
Tabla 2 Resultados de la mejora de LCO por hidrotratamiento	28
Tabla 3 Reactivos utilizados en la síntesis y ensayo de catalizadores	31
Tabla 4 Área específica por el método de B.E.T y volumen de poro	40
Tabla 5 Conversión de tiofeno	43
Tabla 6 Cantidad de azufre y nitrógeno presentes en el LCO durante la HDS	48

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ubicación del proceso de HDT en una refinería	17
Figura 2. Rutas de reacción para la HDS del tiofeno	21
Figura 3. Mecanismo de reacción para la hidrodeshulfuración de tiofeno	22
Figura 4. Diagrama de Flujo total para una unidad de FCC (UOP).	23
Figura 5. Diagrama del equipo de Nitruración	33
Figura 6. Rampa de calentamiento para la síntesis de los carburos	34
Figura 7. Diagrama del equipo de Carburación	34
Figura 8. Diagrama del equipo para la Hidrodeshulfuración de tiofeno	36
Figura 9. Diagrama del equipo de HDS de LCO a alta presión	38
Figura 10. Patrones de difracción de los óxidos, nitruros y carburos de vanadio y molibdeno	41
Figura 11. Patrones de difracción de los óxidos, nitruros y carburos de vanadio y molibdeno	42

Figura 12. Conversión inicial de los carburos y catalizadores comerciales en función del tiempo	45
Figura 13. Modelo de oxicarbonitruros propuesto por Miga y col	47
Figura 14. Reacciones propuestas para la hidrosulfuración del dibenzotiofeno	49
Figura 15. Estructura simple en dos fases, caburada y sulfurada, en el modelo core-shell	50

1.- INTRODUCCIÓN

En el siglo pasado, la catálisis se convirtió en una de las herramientas más importantes dentro del sector petrolero. Aunque a menudo se menciona que el hidroprocesamiento catalítico es un área madura y que no hay mucho que investigar, el incremento en la demanda de los productos del petróleo se ha convertido en una tarea difícil para las unidades de hidroprocesamiento presentes en las refinerías, así como para los investigadores que tratan el tema. Durante los últimos 60 años, el hidrotratamiento (HDT) catalítico ha sido reconocido como un trabajo multidisciplinario, que ha estudiado el efecto de los soportes, la síntesis y caracterización de catalizadores y la actividad catalítica hacia la hidrodesulfuración profunda [1].

En el presente, las refinerías ya están utilizando catalizadores altamente activos como, NEBULA™ (ExxonMobil) o STARS™ (Akzo Nobel Catalyst) para los destilados medios; sin embargo, es cada vez de mayor importancia investigar el hidrotratamiento de fracciones provenientes de los crudos pesados. El catalizador de HDT empleado para cortes pesados posee características diferentes a los estudiados con moléculas modelo y para los destilados medios. Por lo tanto, la importancia del catalizador no sólo se centra en su desarrollo sino también en su formulación, así como en el diseño de proceso, ya que éste tendrá un gran impacto en la eficiencia de la unidad y en la velocidad de producción en las refinerías.

La demanda de productos de alto valor provenientes del petróleo, tales como destilados medios, gasolina y aceites lubricantes esta aumentando, mientras que la demanda de productos de bajo valor tales como gasóleos y aquellos basados en residuos disminuyen. Por lo tanto, la necesidad de procesar muchas fracciones que no se trataban previamente a fin de valorizarlas es de atención inmediata en las refinerías. Al mismo tiempo, las preocupaciones ambientales se han intensificado, resultando en

especificaciones más rigurosas hacia los productos de refinería. Estas tendencias ambientales han hecho hincapié en la importancia de los procesos que convierten las fracciones más pesadas del petróleo en productos limpios, más ligeros y rentables [2].

De acuerdo con las normas ambientales, el contenido de azufre del combustible diesel por ejemplo para Norte América y la Unión Europea en el año 2009, estableció tuviera un valor de menos de 10 ppm [3],[4]. Estas restricciones cada vez más severas, han llevado en años recientes a nuevos desarrollos tanto en los procesos como en los catalizadores de hidrotratamiento, para bajar la temperatura de reacción y reducir el consumo de hidrógeno.

Los carburos de metales de transición son una excelente alternativa como catalizadores, ya que poseen interesantes propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas. Se caracterizan por tener altos puntos de fusión, resistencia a la corrosión y ser catalíticamente activos, para procesos de hidrotratamiento.

Por otra parte, se ha centrado especial atención en el tratamiento del LCO, el cual es un corte de refinación con características similares a un diesel ligero, como gravedad API (31,1-39), índice de cetanos (45), pero con un alto contenido de azufre de aproximadamente 1,2% y nitrógeno 0,2 %. En la remoción de estos heteroátomos (N y S) se han utilizado catalizadores del tipo Ni-Mo y Co-Mo soportados sobre γ -alúmina, los cuales no poseen suficiente actividad en los procesos de hidrodesulfuración profunda. Lo que se busca es mejorar los catalizadores existentes o desarrollar nuevos que posean una mayor actividad y selectividad en los procesos de hidrotratamiento.

En el presente trabajo se realizó la síntesis y caracterización de catalizadores de carburos de V-Mo soportados sobre γ -alúmina, para su evaluación catalítica hacia la hidrodesulfuración de tiofeno y LCO.

2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Carburos y Nitruros de metales de transición

Los carburos y nitruros de metales de transición constituyen una clase diversa de materiales con muchas aplicaciones tecnológicas. Por su gran fuerza y durabilidad han sido utilizados tradicionalmente en condiciones severas de temperatura y presión, por ejemplo en las boqueras de cohetes y brocas [5]. Sin embargo también tienen interesantes propiedades ópticas [6], electrónicas y magnéticas [7].

El carbono y el nitrógeno forman compuestos con todos los metales de transición, excepto con los últimos elementos de la segunda y tercera serie. Las estructuras cristalinas de los carburos y nitruros muestran una considerable variación. Hacia la izquierda de la tabla periódica las estructuras tienden a ser simples, muy a menudo se asemejan a los metales de transición puros. Sin embargo, hacia la derecha en la tabla o en las composiciones que contienen elementos electropositivos, las estructuras adoptadas tienden a ser más complicadas [8].

Los carburos y nitruros formados por la incorporación de carbono o nitrógeno a las redes cristalinas de los metales de transición para producir materiales con carácter metálico, poseen propiedades físicas y químicas únicas, tales como alto punto de fusión, dureza, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, propiedades que los hacen ideales para ser utilizados en catálisis [9]. Muchos métodos de síntesis fueron y siguen siendo desarrollados para sintetizar carburos y nitruros con áreas específicas útiles, entre los cuales están, el método de temperatura programada, reacción directa de metales con carbono y nitrógeno, descomposición de metales o compuestos metálicos con reactivos en fase gaseosa, entre otros [10].

Según Ramanathan y col. [11] esta clase de compuestos es catalíticamente activo para muchas reacciones de transferencia de hidrógeno, ya que los carburos se comportan como los metales de los grupos 8, 9 y 10 para la mayoría de las reacciones. Adicionalmente, poseen propiedades hidrogenantes similares a las de los metales nobles (Pd, Pt, Ru, Rh, etc.) [12]. Los carburos y nitruros de los grupos 4 al 6 son buenos candidatos para ser empleados como catalizadores [11]. Es por ello que en procesos industriales tales como el hidrotratamiento, este tipo de catalizadores resulta de interés ya que poseen superficies catalíticamente estables en diversas condiciones de reacción [13].

2.2 Método de síntesis a temperatura programada (TPS)

Es un método de preparación de carburos y nitruros que consiste en el tratamiento de un precursor bajo un flujo de gas, mientras se incrementa la temperatura de manera uniforme. El precursor puede ser un óxido, sulfuro, nitruro u otro compuesto, y el gas reactivo puede ser una mezcla de hidrocarburos (por ejemplo propano y butano) e hidrógeno en el caso de los carburos o amoníaco si el producto final son nitruros [10]. Debido a que el amoníaco se descompone a altas temperaturas (>750 K), su uso está limitado a la síntesis a bajas temperaturas de compuestos como nitruros de Ti, V, Nb, Mo y W. El precursor generalmente es un polvo, y es empaquetado en un reactor de flujo continuo. El transcurso de la reacción puede ser comprobada siguiendo los cambios en la composición de la fase gaseosa. Debido a que la síntesis involucra la transformación directa de un compuesto a carburo o nitruro, es posible evitar la formación del estado metálico el cual es más propenso a sinterizar (temperatura más baja de Tammann). El uso de la temperatura programada permite un balance óptimo entre la síntesis y las velocidades de sinterización de productos con elevadas áreas específicas [10].

2.3 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento catalítico (HDT) es uno de los procesos más importantes en la industria de refinación del petróleo. El proceso de HDT es aplicado al tratamiento de una gran variedad de corrientes en la refinería, tales como destilados directos, gasóleos de vacío, (alimentación de la unidad de craqueo catalítico fluidizado FCC), residuos atmosféricos y de vacío, aceite de ciclo ligero (LCO), nafta (FCC) y aceites lubricantes. Las principales diferencias en los procesos de hidrotratamiento para cada alimentación vienen dadas por las condiciones de operación, el tipo de catalizador, la configuración del reactor y el sistema de reacción [14]. La Figura 1. muestra las posibles ubicaciones del proceso de hidrotratamiento en una refinería:

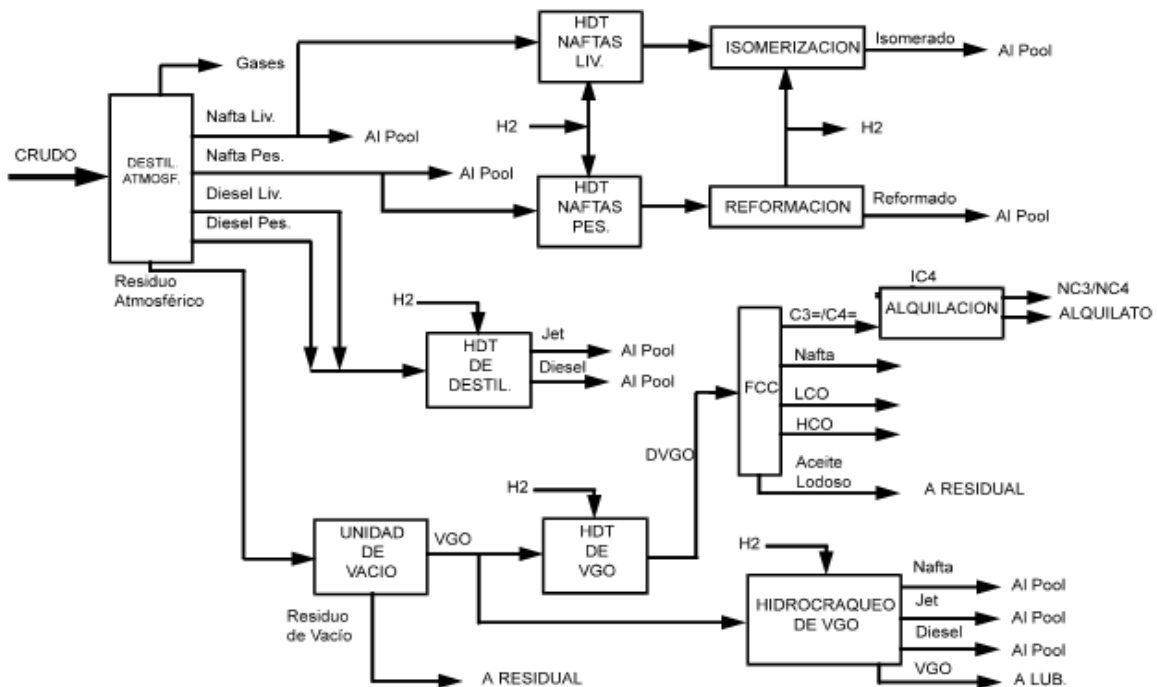


Figura 1. Ubicación del proceso de HDT en una refinería [14]

Durante el HDT un número de reacciones son llevadas a cabo, tales como la hidrogenólisis, por la cual los enlaces C-S, C-N o C-C son rotos, y la hidrogenación de compuestos insaturados. Las condiciones de reacción del proceso de HDT varían con el tipo de materia prima; mientras que los hidrocarburos ligeros son desulfurados fácilmente, debido al contenido de compuestos como tioles, mercaptanos y tiofenos, en los hidrocarburos pesados, por la presencia de moléculas más complejas y refractarias (benzotiofenos, dibenzotiofenos) resulta difícil remover el heteroátomo. En la industria, las reacciones de HDT se llevan a cabo en reactores catalíticos a elevadas temperaturas y presiones, en presencia de un catalizador [14].

La mayor parte de los productos de destilación del crudo que produce una refinería se han sometido a un proceso de hidrotratamiento antes de su comercialización. Así, las naftas se hidrotratan para eliminar el envenenamiento de los catalizadores de reformado, cuyo proceso es fundamental en la producción de gasolina, aromáticos e hidrógeno. El querosén se somete a un proceso de hidrotratamiento para eliminar el azufre y saturar olefinas y aromáticos, esto con la finalidad de; mejorar su color y estabilidad, así como también producir combustibles de aviación especiales a partir de querosén virgen [15].

Hasta ahora, las especificaciones ambientales no han sido alcanzadas utilizando catalizadores convencionales con ciertas modificaciones en el proceso de refinado, lo que provoca un costo adicional, esto ha motivado el desarrollo de nuevos catalizadores capaces de eliminar azufre, nitrógeno, oxígeno y en casos específicos metales de las corrientes de la refinería, y al mismo tiempo mejorar otras especificaciones de los combustibles como número de octanos/cetanos o el contenido de aromáticos, los cuales son esenciales para obtener combustibles de alta calidad [15].

Como se sabe, el petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos que contiene una gran variedad de elementos inorgánicos como azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio, níquel, sodio, y, ocasionalmente, hierro y arsénico, estos elementos forman compuestos orgánicos de diversa complejidad, desde moléculas sencillas hasta las muy complejas. Debido a esta diversidad de compuestos, se presentan una gran variedad de reacciones químicas. Las más frecuentes son la desulfuración, la desnitrógenación, la desoxigenación, la saturación de aromáticos y de olefinas, las desmetalización y el hidrocrackeo.

2.4 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) de fracciones de petróleo que contienen azufre ha sido una de las principales operaciones catalíticas en la industria del petróleo. En esta reacción, los compuestos organosulfurados son convertidos a hidrocarburos y sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, la necesidad de explotar el valor potencial de las fracciones de petróleo que no han sido tratados previamente (Light-Cycle-Oil), así como las crecientes limitaciones ambientales, han provocado en los últimos años un nuevo interés en el hidrotreatmento de crudos pesados y residuales. En este sentido, se ha centrado especial atención en la hidrodesulfuración de compuestos heterocíclicos que contienen azufre y al desarrollo de nuevos catalizadores [16].

En la HDS, el azufre es removido principalmente para reducir las emisiones de dióxido de azufre (SO_2), causadas durante la combustión de los hidrocarburos. También es eliminado para tener una mejor calidad en las corrientes que serán tratadas en los procesos aguas abajo (ej.: FCC, Reformado catalítico) [14].

La reactividad en la hidrodesulfuración depende del tamaño de la molécula y de la estructura del compuesto que contiene azufre. Se ha encontrado que el orden de reactividad hacia la desulfuración es el siguiente [16]:

Tiofeno > Benzotiofeno > Dibenzotiofeno

La hidrodesulfuración del tiofeno recibió considerable atención en el pasado, particularmente porque esta reacción es un modelo simple de las reacciones que toman lugar cuando las fracciones de petróleo que contienen azufre son desulfuradas catalíticamente. Sin embargo, tanto el mecanismo como la cinética de reacción no están completamente esclarecidos; por lo que existen varias propuestas en función de los resultados obtenidos por diferentes grupos de investigación, los cuales se detallan a continuación [16].

2.4.1 Mecanismos de reacción

En la literatura se han sugerido dos caminos alternativos para la formación del buteno a partir de la hidrodesulfuración de tiofeno (**Figura 2**). Owen y Amberg [17], Hargreaves y Ross [18] y luego McCarthy y Schrader [19], propusieron que el camino a través de la formación del butadieno (**a, b**) es la ruta principal. Por consiguiente, el paso inicial en la reacción de HDS es la ruptura del enlace C-S. Un camino directo para la hidrodesulfuración del tiofeno al buteno fue sugerido por Startsev y col. [20] (tomado de [21]) en base a la ausencia del tetrahidrotiofeno (THT) en fase gas (**a,f**). Los intermediarios de reacción son retenidos en la misma superficie durante la reacción. En otras palabras, Startsev propuso un mecanismo concertado.

En un estudio de tetrahidrotiofeno sobre MoS_2 a baja presión, Blake y col. [21] encontraron cantidades sustanciales de tiofeno, así como de butadieno y sugirieron dos caminos de reacción para la HDS de THT (**e**, **b**) y (**-c**, **a**, **b**). Estudios a presiones elevadas, especialmente con análogos al tiofeno, han revelado que los intermediarios hidrogenados están presentes, sugiriendo caminos paralelos o incluso que la prehidrogenación puede ser necesaria antes que ocurra el clivaje del enlace C-S [22]. Porkony y Zdrzil [23] han propuesto que todas las reacciones de HDS van a través del intermediario hidrogenado. Con el tiofeno proponen el camino (**c**, **e**, **b**) un paso de hidrogenación, una desulfurización sin hidrógeno formando enlaces insaturados, seguido de una rápida hidrogenación. En resumen, pareciera que las diferentes vías de reacción coexisten y la contribución relativa de cada una está determinada por las condiciones de reacción, especialmente por la presión de hidrógeno utilizada.

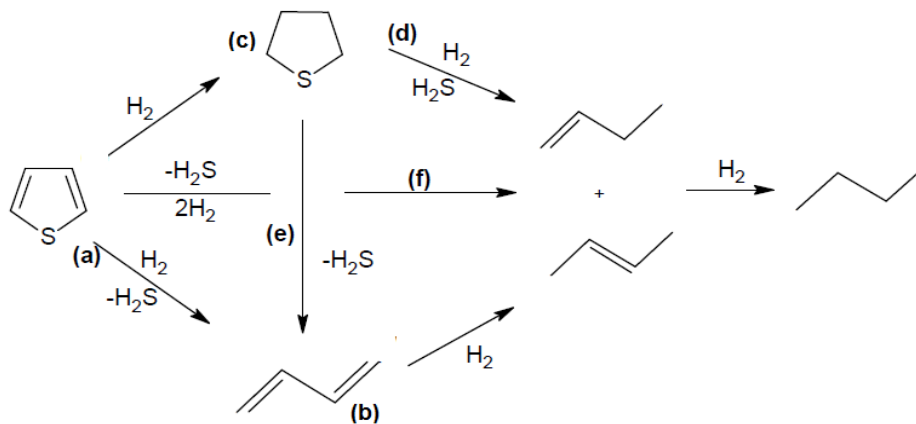


Figura 2. Rutas de reacción para la HDS del tiofeno [17-23]

Un mecanismo para la HDS de tiofeno fue propuesto por Lipsch y Schuit. [24]. Este mecanismo mostrado en la Figura 3 implica la adsorción perpendicular del tiofeno a través del átomo de azufre sobre una vacancia, seguido por el ataque del H adyacente de los grupos OH al enlace C-S formando butadieno como principal producto. La hidrogenación del azufre adsorbido conduce a la formación de H_2S y a la regeneración del sitio.

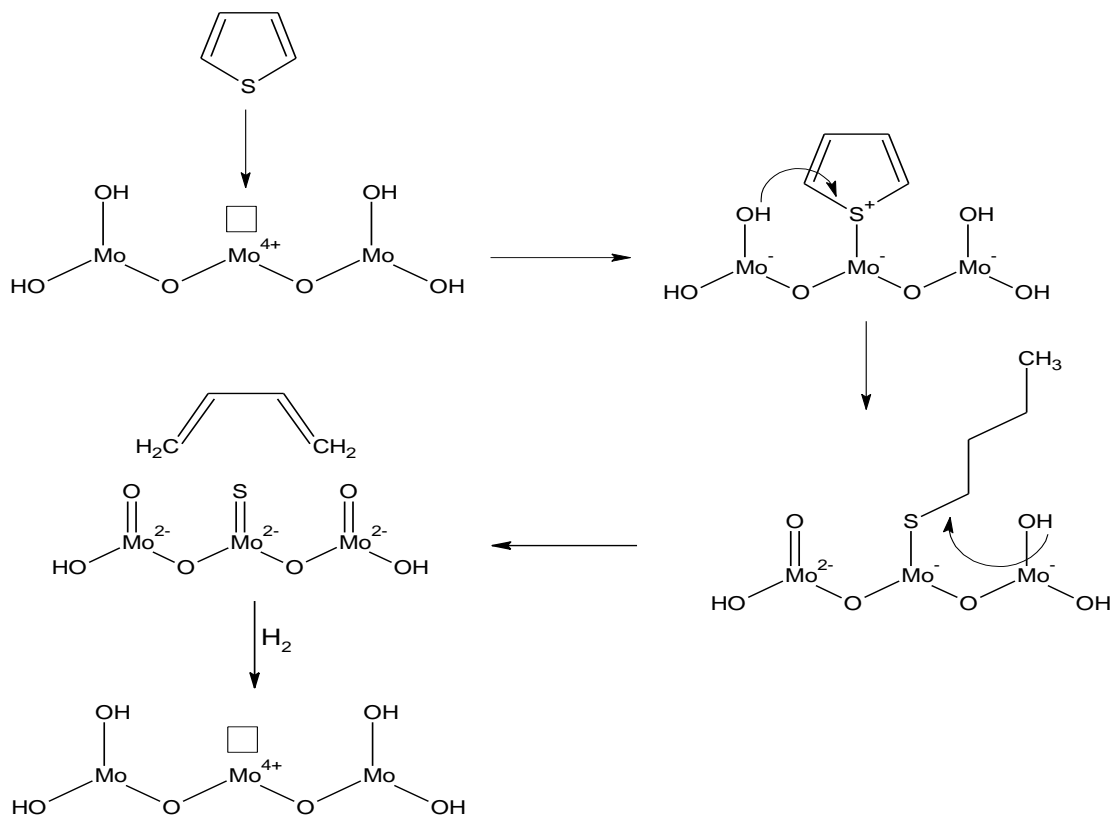


Figura 3. Mecanismo de reacción para la hidrodesulfuración de tiofeno [24]

De especial interés para esta investigación fue el estudio del light-cycle-oil o aceite ligero de ciclo por su traducción al español.

2.5 Aceite Ligero de ciclo (LCO)

Como parte de las estrategias en las refinerías para cumplir con las regulaciones que exigen combustibles más limpios, una de las muchas consideraciones a las que se enfrentan es la disposición del LCO. Se trata de un diesel ligero, proveniente de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (Figura 4). Debido a su bajo índice de cetanos y a su alto contenido de azufre (Ver Tabla 1) el LCO ha sido utilizado para el ajuste de la viscosidad del crudo pesado y para aumentar el rendimiento del diesel [25].

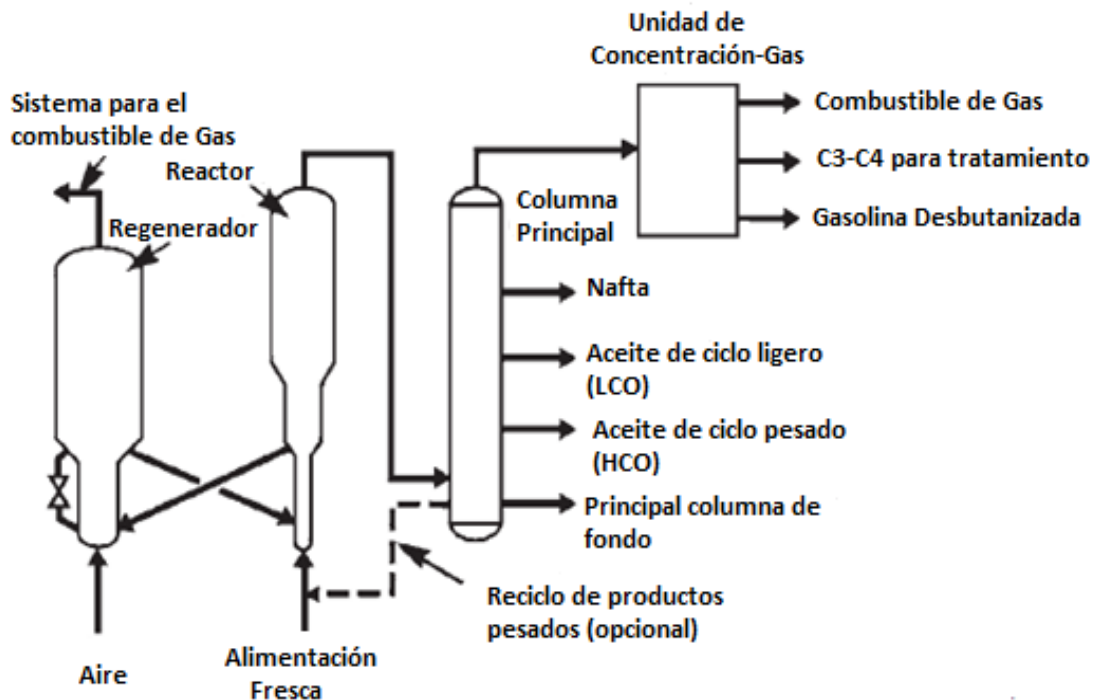


Figura 4. Diagrama de Flujo total para una unidad de FCC. (UOP) [25]

La Tabla 1 muestra un ejemplo típico de LCO que contiene 1,58% en peso de azufre. Una gran proporción de azufre está contenido en moléculas difíciles de desulfurar por hidrotratamiento. Como resultado, el hidrotratamiento de LCO para mejorar sus características, es un desafío no sólo desde el punto de vista de su alto contenido de aromáticos, sino también debido a la naturaleza de las especies de azufre. El hidrotratamiento de LCO para reducir el contenido de azufre a un nivel muy bajo requiere una operación de elevada severidad. Sin embargo, este proceso a presiones altas tiene como resultado, una sobresaturación de los aromáticos y un uso ineficiente de hidrógeno para sólo una mejora modesta de cetano [26].

Tabla 1. Características principales del LCO [25]

PARÁMETRO	CARACTERÍSTICAS
Forma física	Líquido Amarillo
Densidad (g/mL)	0,8629
Azufre (%P/P)	1,58
Nitrógeno (ppm)	125
Aromáticos (%P/P)	33
Número de Cetanos	49,6
Temperatura de Destilación (°C)	
Punto de ebullición inicial	202,0
5%	12,2
50%	316,6
95%	377,4
Punto de ebullición final	383,0

3.- ANTECEDENTES

Los siguientes trabajos hacen referencia al estudio de las propiedades estructurales y catalíticas de carburos, nitruros y sulfuros de metales de transición en procesos como: síntesis y descomposición de amoníaco y la hidrodesulfuración de tiofeno y LCO.

Choi y col. [27] en 1998 sintetizaron nitruros y carburos de vanadio por el método de reacción a temperatura programada utilizando como precursor óxido de vanadio (V_2O_5), con amoníaco y CH_4 puro, o una mezcla de 49,9% de CH_4 en H_2 . Los resultados indicaron que las propiedades estructurales de estos materiales fueron resistentes a las velocidades de calentamiento y velocidades espaciales empleada. Los nitruros y carburos de vanadio demostraron ser activos en la síntesis y descomposición de NH_3 . Las actividades de los carburos de vanadio fueron más elevadas que los nitruros de vanadio. La razón por la cual los carburos fueron más activos, podría ser explicada por las diferencias estructurales y electrónicas. Debido a la diferencia de electronegatividad, los carburos de vanadio poseen un carácter electrónico distinto en la superficie que los nitruros de vanadio. Así el carbono es menos electronegativo que el nitrógeno y podría ser menos ácido que los nitruros de vanadio y por consiguiente el amoníaco se absorbe fuertemente sobre los nitruros. En general, las actividades de los carburos de vanadio fueron de 1 a 2 órdenes de magnitud menores que las del catalizador de nitruro de Mo, mientras que los carburos de vanadio tuvieron mayor actividad en un factor de 1 ó 2 que el catalizador comercial de Pt/C. Sin embargo, la actividad de los carburos con baja área específica fue similar a la de catalizador de nitruro de Mo.

Un año más tarde Choi [28] sintetizó carburos de vanadio por carburación a temperatura programada de los precursores de óxido de vanadio (V_2O_5), utilizando metano (CH_4) puro o una mezcla de 49,9% de CH_4 en H_2 . Los carburos de vanadio con

elevadas áreas específicas se prepararon con altas velocidades espaciales o bajas velocidades de calentamiento. Se encontró que las propiedades estructurales de estos materiales fueron resistentes bajo las funciones de velocidad de calentamiento y velocidad espacial empleada. Estos carburos demostraron ser catalizadores activos en la descomposición de amoníaco, mostrando que su actividad catalítica era similar o superior a los catalizadores de platino y otros compuestos metálicos. En general, las actividades de los carburos de vanadio fueron alrededor de dos veces inferiores a las del catalizador Mo_2C ; mientras que tuvieron mayor actividad en un factor de 1 o 2 que los catalizadores de Pt/C. Los autores sugieren que la diferencia en actividades de los carburos de vanadio y molibdeno, puede estar relacionada con el grado de transferencia de electrones entre los metales y el carbono.

Rodríguez en 2003 [29] estudió las propiedades superficiales, estructurales y catalíticas de carburos y nitruros de vanadio. Los carburos y nitruros, fueron preparados partiendo de la sal de metavanadato de amonio. A los carburos de vanadio se les hizo pasar una corriente de gas reactante 20% CH_4 y 80% H_2 y 100% NH_3 puro para el nitruro, con un flujo de 100 mL/min. Los sulfuros fueron preparados utilizando la misma sal a la cual se le añadió ácido clorhídrico y sulfuro de amonio. Estos catalizadores fueron analizados por las técnicas de DRX, RPE, XPS, B.E.T y se evaluó su actividad catalítica en reacciones de HDS, HDN, HYD. Los patrones de DRX de los sólidos sintetizados presentaron dos fases cristalinas, el cual evidenció la formación de carburos, nitruros y sulfuros de vanadio. La técnica de RPE indicó una señal característica de vanadio +4 y +3 en los catalizadores sintetizados. El carburo de vanadio resultó ser el catalizador más activo para las reacciones de hidrotratamiento con un elevado porcentaje de conversión.

Brito y col. [30] en 2009 sintetizaron una serie de carburos y nitruros de Nb y Mo a presión atmosférica, a partir de los compuestos precursores, oxalato de niobio y amonio, heptamolibdato de amonio y trióxido de molibdeno. Los nitruros fueron sintetizados por amonólisis con un flujo de 100 mL/min calentando a razón de 3°C/min en un intervalo de temperaturas finales de 700-800°C. En cuanto a la síntesis de los carburos, se llevaron a cabo por medio de 2 métodos, uno de ellos tratando los nitruros de Nb y Mo ya sintetizados bajo una corriente de 20% CH₄/H₂ con un flujo de 100mL/min y con el mismo intervalo de temperatura que los nitruros. El segundo método consistió de un tratamiento carbotérmico que se realizó sometiendo mezclas mecánicas de los compuestos precursores con carbón activado, en relación molar 1:3 en una atmósfera de H₂ con flujo de 100mL/min. De los resultados obtenidos por DRX y XPS concluyeron que, a las condiciones a las cuales se sintetizaron los catalizadores se obtienen los carburos y nitruros de Nb y Mo excepto para la mezcla mecánica de carbón activado; las medidas de área específica mostraron valores en el intervalo de 10 a 35 m²/g para los carburos y nitruros preparados por nitración y carburación directa y evidenciaron la influencia del carbón activado en las áreas superficiales de los sólidos obtenidos por carboreducción de las mezclas, observándose que a mayor área específica mayor es la actividad del catalizador. De los sólidos sintetizados, los carburos y nitruros de Mo resultaron ser más activos a la hidrosulfuración que los catalizadores de niobio, los cuales su actividad fue casi inexistente.

En 2009 Betancourt, P. y col. [31] sintetizaron sulfuros de Ni-Mo dopados con diferentes cantidades de Vanadio (0,5%, 1,0% y 2,0%) soportados sobre alúmina para el hidrotratamiento de LCO. Utilizaron como precursores: heptamolibdato de amonio, nitrato de níquel y una solución etanólica de acetilacetato de vanadio. Las conversiones para las reacciones de HDS, HDN y HDY se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la mejora de LCO por Hidrotratamiento

	NiMo	V(0,5)-NiMo	V(1)-NiMo	V(2)-NiMo
Densidad, g/ml	0,931	0,9123	0,8968	0,909
HYD, %	45,50	36,0	33,0	33,3
HDS, %	46,10	74,50	83,10	72,0
HDN, %	87,0	91,20	95,0	92,2

Los resultados obtenidos mostraron que para la serie de catalizadores V-Ni-Mo, las actividades en HDN y HDS fueron mejores que para el catalizador industrial NiMo, con un máximo contenido de 1% de vanadio la conversión fue máxima. Para la hidrogenación los valores de conversión fueron bajos, estos autores proponen que la conversión es inferior por causa de la disminución de las vacantes debido al azufre que se deposita en el catalizador por la desulfuración. Los estudios posteriores al de Betancourt se realizaron con la finalidad de conocer cuál fue la interacción si V-Mo o V-Ni la responsable de la elevada actividad obtenida en su trabajo. En este sentido pueden mencionarse los trabajos de Carrera y Hernández.

Carrera [32] evaluó la actividad catalítica hacia reacciones de hidrotratamiento de LCO empleando catalizadores sulfurados de V-Mo. Los catalizadores se sintetizaron mediante el método de precipitación homogénea con relaciones atómicas nominales Mo /Mo+V de 0; 0,25; 0,05; 0,75 y 1,00. Los resultados de DRX mostraron la presencia de Mo_2VS_4 y las sales de metavanadato V_6O_{13} y V_3O_5 . Los análisis texturales por B.E.T. indicaron que se obtuvieron áreas comprendidas entre 5 y 15 m^2/g características de catalizadores másicos. Se llevó a cabo la hidrodeshidrosulfuración, hidrodeshidrogenación y la hidrogenación de LCO, para evaluar la actividad catalítica de estos catalizadores. Para HDS y HDN resultó ser más activo el catalizador Mo/Mo+V con una relación nominal de 0,5 lográndose conversiones que oscilan entre 25 y 30%, en comparación al catalizador industrial que fue de 64%.

Siguiendo con la línea del hidrotatamiento de LCO, Hernández [33] evaluó la actividad catalítica de sulfuros de Ni-V. Los sólidos fueron sintetizados por el método de precipitación homogénea, con relaciones nominales Ni/Ni+V de 0; 0,25; 0,50; 0,75 y 1,00. La caracterización de los catalizadores se realizó por DRX y área específica. En DRX se detectaron mezclas de las fases NiV_2S_4 y NiV_4S_8 . Los valores de área y volumen de poro fueron bajos, típicos de catalizadores no soportados. La evaluación catalítica fue hecha en reacciones de HDN, HDS y HYD de LCO. En todos los casos el catalizador que presentó mayor actividad fue Ni-V-0,25, con conversiones aproximadamente del 15%.

Para los tres trabajos anteriores, los valores de gravedad API mostraron que los catalizadores mantuvieron el carácter ligero del LCO mientras que con el catalizador comercial NiMo desmejoraba. Todos presentaron capacidad para hidrogenar y generar productos livianos.

4.- OBJETIVOS

4.1 Objetivo General:

Evaluar la reactividad catalítica de carburos de V-Mo soportados sobre γ – alúmina en hidrodeshulfuración.

4.2 Objetivos Específicos:

- ✓ Preparar precursores bimetalicos de V-Mo con contenido de vanadio variable empleando amonólisis.
- ✓ Sintetizar carburos por síntesis a temperatura programada de V-Mo.
- ✓ Caracterizar los sólidos obtenidos antes y después de la reacción de hidrodeshulfurización de tiofeno, por difracción de rayos X (DRX), área específica (B.E.T).
- ✓ Evaluar la actividad catalítica de los carburos en la hidrodeshulfuración del tiofeno.
- ✓ Medir el comportamiento catalítico del sólido más activo en HDS en la hidroconversión de Aceite ligero de ciclo (LCO).
- ✓ Comparar las actividades catalíticas frente a un catalizador comercial.

5.- Metodología Experimental

5.1 Reactivos

A continuación se muestra en la Tabla 3 los reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores, así como los empleados en la reacción de HDS del LCO.

Tabla 3. Reactivos utilizados en la síntesis y ensayo de catalizadores

Compuestos	Fórmula	Pureza	Casa fabricante
Sulfuro de Carbono	CS ₂	99,00%	BDH Chemical LTD
Heptano	C ₇ H ₁₆	99,00%	Sigma-Aldrich
Metavanadato de Amonio	NH ₄ VO ₃	99,00%	Strem Chemical
Heptamolibdato de Amonio tetrahidratado	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	99,00%	Riedel-Dehaën seelzer_Hannover
LCO			PDVSA
Amoniaco	NH ₃	99,0%	AGA gases
Hidrógeno	H ₂	99,00%	AGA gases
Nitrógeno	N ₂	99,00%	AGA gases
γ -ALÚMINA CK-300 (estrudado 1/8 plg)			Rhone-Poulanc

5.2 Preparación de Catalizadores: Carburos de vanadio-molibdeno

5.2.1 Precursores: para la preparación de los precursores se utilizaron las sales de heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HMA) y metavanadato NH_4VO_3 . Los catalizadores fueron preparados con distintas concentraciones de V: 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0% y para el molibdeno de 15%. La impregnación de HMA sobre γ -alúmina se llevó a cabo colocando la mezcla en un balón con reflujo a una temperatura de 50°C por 4 días, posteriormente fue secado a 150°C por 12 horas y calcinado a 500°C por 6 horas. El catalizador de vanadio se preparó siguiendo el método de impregnación secuencial del catalizador Mo-alúmina, con una solución acuosa de metavanadato en un rotaevaporador a una temperatura de 70°C por 2 horas. El catalizador monometálico de $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo colocando la solución de metavanadato con alúmina en el rotaevaporador a 70°C por 2 horas (secado a 150°C y calcinado a 450°C).

5.2.2 Nitruros de V-Mo: después de obtener el precursor deseado, fue sometido a nitruración, esta se llevó a cabo en un horno cilíndrico bajo una corriente de amoníaco anhidro (ver Figura 5). El flujo volumétrico de H_2 fue de 100mL/min, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 350°C y luego de 5°C hasta 760°C. El tiempo de reacción fue de 2 horas.

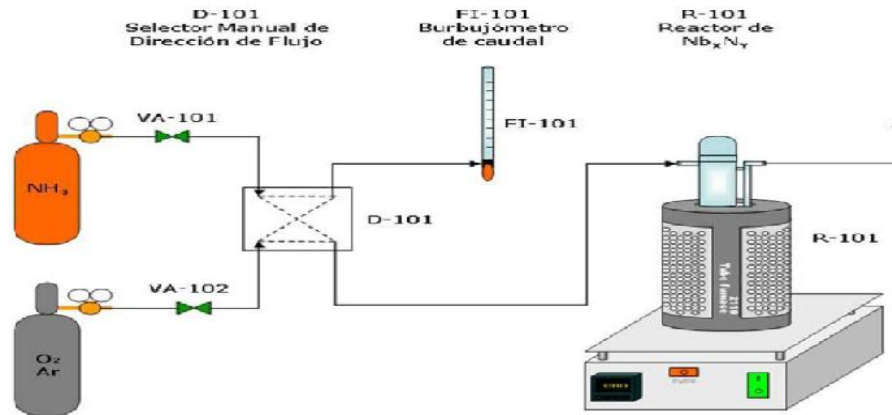


Figura 5. Diagrama del equipo de Nitruración [34]

5.2.3 Carburos de V-Mo: la síntesis de los carburos se llevó a cabo igualmente en un horno cilíndrico, bajo una corriente de Gas Licuado de Petróleo/ H_2 (ver Figura 7). El flujo volumétrico utilizado fue de 60 mL/min de GLP + H_2 con una rampa de calentamiento como se muestra en la Figura 6, desde temperatura ambiente hasta 800°C. El tiempo de reacción fue de 2 horas. Luego se dejó pasar solo hidrógeno hasta que se enfriara el reactor. Se pasivó por 30 minutos utilizando una corriente de nitrógeno con un flujo de 60mL/min.

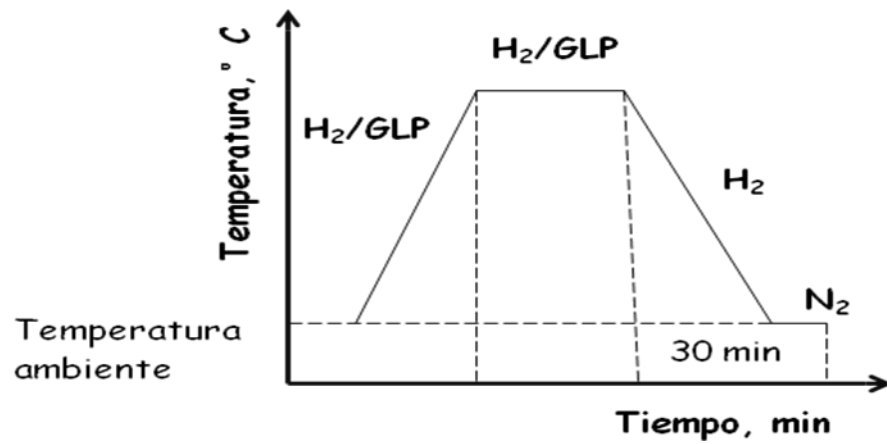


Figura 6. Rampa de calentamiento para la síntesis de los Carburos

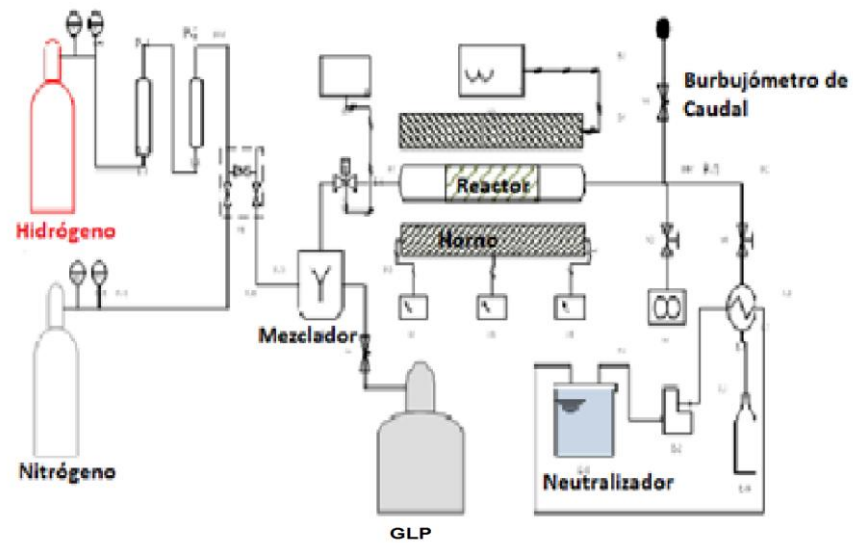


Figura 7. Diagrama del equipo de Carburación [35]

5.3 Caracterización de los sólidos catalíticos

Los sólidos obtenidos en la calcinación (óxidos) y los preparados mediante los procesos de nitruración y carburación fueron evaluados por las técnicas de difracción de Rayos X (DRX) y área superficial específica determinada a partir del método de B.E.T.

5.3.1 Área específica (B.E.T)

Las propiedades texturales (área específica y la distribución de los tamaños de poros) de los catalizadores fueron determinadas mediante la adsorción-desorción de nitrógeno en un analizador QUANTASORB de QuantaChrome Corporation (IVIC).

5.3.2 Difracción de Rayos X

Las medidas de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados se llevaron a cabo en un difractómetro Siemens modelo D-5005, los parámetros de ensayo utilizados fueron; una fuente de Cu-K α , barrido de difracción con paso de 0,02° y velocidad de barrido de $2\theta=3,0^\circ$ /min (IVIC).

5.4 Evaluación catalítica de los sólidos

A los sólidos obtenidos se les realizó un pretratamiento con una mezcla de CS₂/H₂, con el fin de eliminar la capa pasivante que se realizó después de la carburación, esto con la finalidad de evitar que los sólidos que son pirofóricos, reaccionen violentamente al ser expuestos a la atmósfera y promover la formación de sulfuros activos antes de realizar la HDS.

5.4.1 Pretratamiento CS_2/H_2 : se pesaron 250 mg del catalizador y se colocaron en un reactor. El flujo de H_2 fue de 100mL/min el cual se hizo pasar a través de un burbujeador con CS_2 , este tratamiento fue llevado a cabo por 2 horas a una temperatura de 350°C.

5.4.2 HDS del Tiofeno: luego de la presulfuración del catalizador, la reacción de HDS se llevó a cabo “in-situ”, el tiofeno C_4H_4S se introdujo mediante un burbujeador con un flujo de H_2 de 100 mL/min a 250°C por 2 horas (ver Figura 8). Cuando se alcanzó la temperatura deseada, se inyectaron los productos de reacción al cromatógrafo de gases y para cada inyección se determinó la conversión de tiofeno.

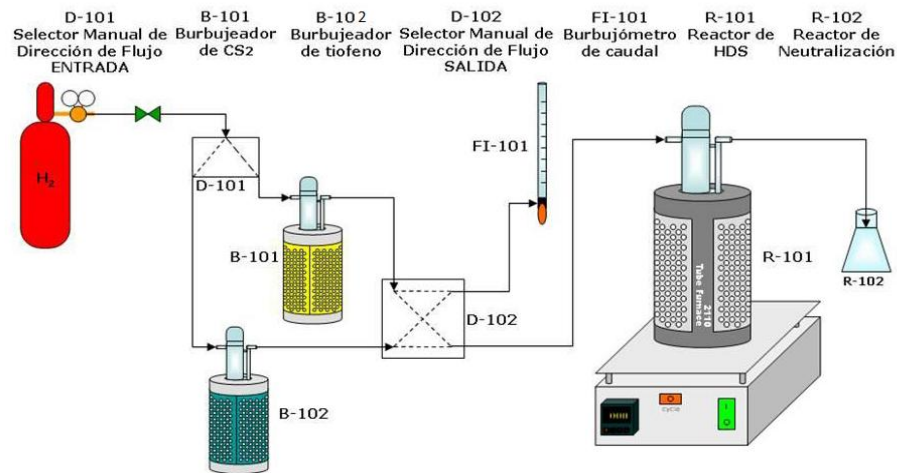


Figura 8. Diagrama del equipo para la Hidrodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica [34]

5.4.3 HDS del LCO: El equipo experimental fue diseñado en acero para operar a alta presión y en flujo continuo. Un reactor de lecho fijo (acero inoxidable y D.I. 16 mm) se llenó con 0,3 g de catalizador, carburundum (Jansen, 100 μm) y esferas de cerámica. El catalizador fue pre-sulfurado empleando una mezcla de CS_2 en heptano al 15% a una temperatura de 300°C por 2 horas y seguidamente se hizo pasar una corriente de hidrógeno. Luego se introdujo la solución de reactante al reactor por medio de una

bomba de líquido a alta presión (Metricpump). Las reacciones se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: temperatura 375°C; presión: 3,0 MPa; WHSV: 28 h⁻¹; flujo de líquido: 60 mL/min; flujo de H₂: 25 L/h; presión parcial de CS₂: 0–0.3x10⁵ Pa. Después de alcanzar el estado estacionario, 2 horas aproximadamente, se recolectaron dos muestras líquidas cada dos horas.

5.4.4 Sistema de reacción: Las pruebas de hidrotratamiento se llevaron a cabo en condiciones de estado estacionario en una unidad de lecho fijo en el modo de flujo descendente. Un esquema detallado de esta unidad se muestra en la Figura 9. La disolución de LCO y el disulfuro de carbono, respectivamente, entraron al sistema por la corriente 1, la cual fue recirculada mediante una bomba de pistón a alta presión hasta obtener el flujo másico adecuado; dándole paso hacia el reactor al abrir la válvula V-1. La corriente 2 permitió el ingreso de hidrógeno a la unidad mediante las válvulas V-2 y V-3, el cual fue sometido a un control de presión, hasta alcanzar las condiciones de reacción o presulfuración. Antes de entrar al reactor en la corriente 3, se encuentra una válvula de seguridad, previendo cualquier sobrepresión en la alimentación del gas. El reactor contiene en su lecho el catalizador; el mismo a su vez está dentro de un horno que lo cubre completamente. Por la parte inferior del reactor sale la corriente 4, la cual ingresa a un condensador y de allí es enviado a un separador de gas-líquido por la corriente 5. Por el fondo del separador, se envía la corriente 6 para la recolección de productos líquidos. La corriente 7 sale del separador y transporta los productos finales hacia la válvula micrométrica donde a su salida se encuentra la división de la corriente de productos, una parte va dirigida a un medidor (burbujómetro) y la otra hacia trampas de KOH para neutralizar los gases producidos.

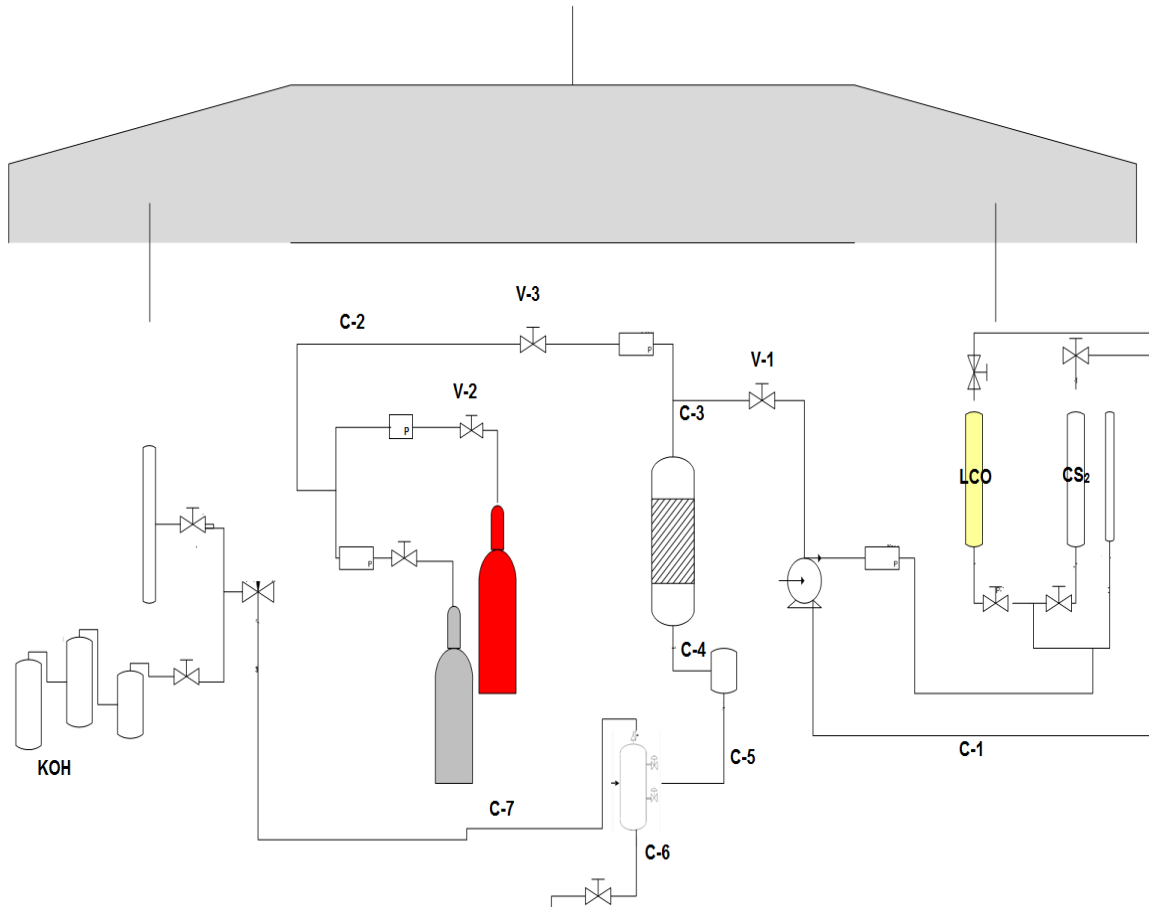


Figura 9. Diagrama del equipo de HDS para LCO a alta presión [35]

6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó el análisis químico de los sólidos, para la determinación del contenido de vanadio y molibdeno por espectroscopia de emisión atómica, en un espectrómetro de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Los resultados que se obtuvieron, en el caso de vanadio, correspondían al valor nominal planteado en la metodología experimental, mientras que el molibdeno difería sustancialmente en aproximadamente un 26% de la cantidad teórica. Por esta razón los resultados se expresaron en función a los valores teóricos.

Los catalizadores estudiados son referidos en este trabajo bajo el siguiente acrónimo, V(X)Mo, donde X indica el contenido en peso de vanadio teórico. El molibdeno se encuentra en todos los casos con un contenido teórico de 15%. Por ejemplo, el V(0,5%)Mo, indica el catalizador soportado sobre alúmina donde el valor dentro del paréntesis representa la cantidad nominal de 0,5% en peso de vanadio.

6.1 Área específica (Método B.E.T)

Los valores determinados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los carburos sintetizados son mostrados en la Tabla 4.

Tabla 4. Área específica por el método de BET y volumen de poro para el soporte y los carburos mono-y bi-metálicos

Sólido	ASE (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)
γ -ALÚMINA	255	0,70
V(0,5)Mo	133	0,45
V(1)Mo	169	0,57
V(2)Mo	123	0,42
V(4)Mo	159	0,54
Mo(15)	164	0,43
V(15)	146	0,52

El área específica de la alúmina utilizada fue de 255 m².g⁻¹, al incorporarse la carga metálica de vanadio y molibdeno, se puede apreciar una disminución considerable del 51,76% del área de los catalizadores con respecto a la del soporte. Así mismo, es de notar que los resultados no muestran una tendencia definida de descenso de los valores de área con el contenido metálico.

El volumen de poro también presenta una clara reducción, con un valor inicial de 0,7 hasta un valor de 0,42. El decrecimiento en las propiedades texturales determinados después de los tratamientos térmicos (calcinación, nitruración y carburación) pueden ser debidos a diversos factores como: (i) el taponamiento producido por las impregnaciones sucesivas de los metales, en donde estos están ingresando por un efecto de difusión interna, (ii) transformaciones de la fase metálica por la aglomeración de metales formando un único sistema de cristales [36] y (iii) presencia de filamentos carbonosos (whisker) sobre la superficie del catalizador, formados luego del proceso de carburización.

6.2 Determinación de las fases cristalinas por DRX, antes y después de reacción

A continuación se presentan los difractogramas (Figuras 10 y 11) que corresponden a los distintos óxidos, nitruros y carburos de vanadio y molibdeno soportados sobre alúmina.

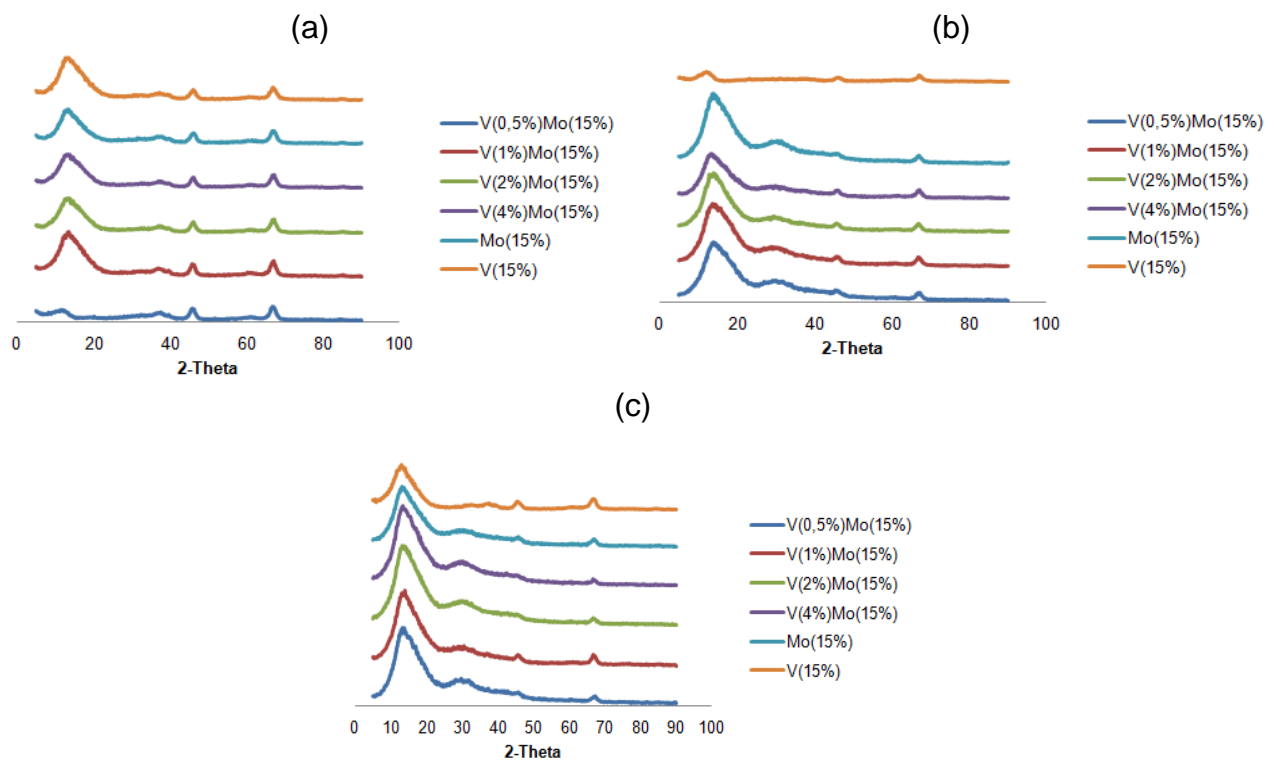


Figura 10. Patrones de difracción de los sistemas: a) Óxidos de vanadio y molibdeno, b) Nitruros de vanadio y molibdeno sintetizados por amonólisis y c) Carburos de vanadio y molibdeno obtenidos por síntesis a temperatura programada

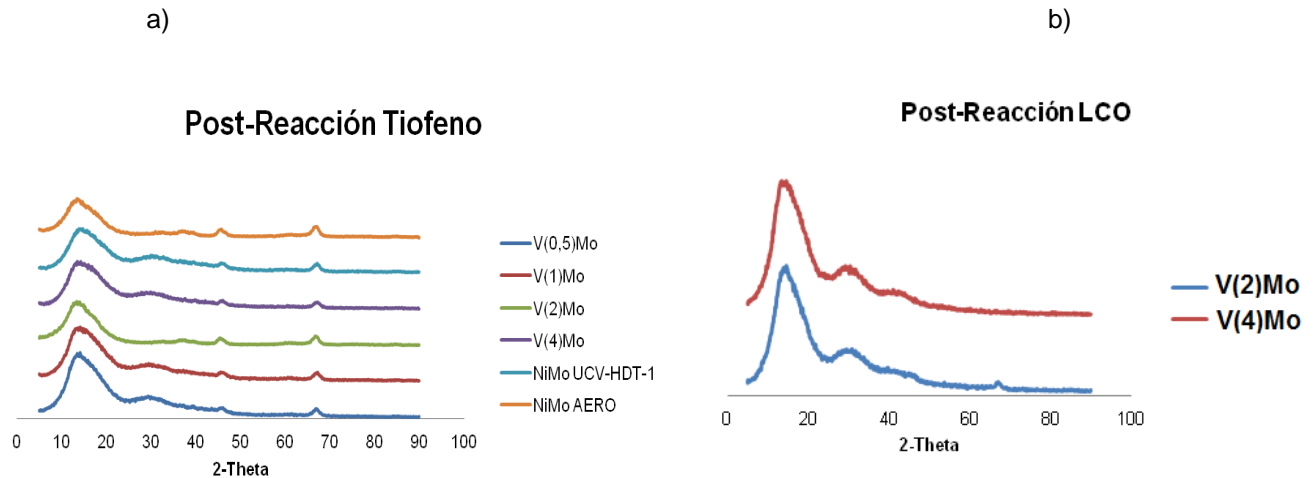


Figura 11. Patrones de difracción de los sólidos después de la reacción de HDS a) para tiofeno y b) LCO

La difracción de rayos X se hizo con la finalidad de determinar las fases cristalinas que pudieran estar presentes en los catalizadores, sin embargo, se obtuvieron señales similares a los valores de 2θ iguales a 37° , 45° y 67° , pertenecientes a la alúmina en comparándolos con la tarjeta JCPDF N° 86-1410. Este comportamiento ha sido estudiado por varios investigadores los cuales reportan que la principal causa se debe a la naturaleza de las fases activas sobre la alúmina, las cuales tienden a estar altamente dispersas. Por lo tanto las diferentes líneas en DRX correspondientes a las fases activas no se observan normalmente. En casos especiales donde las líneas son observadas se atribuye a un crecimiento de los cristales de las fases formadas [37].

En este sentido se puede afirmar que la presencia sólo de señales de γ -alúmina puede ser debida a una elevada dispersión de las especies sobre el soporte, con partículas muy pequeñas de tamaño inferior a los 4 nm, que se hallan fuera del intervalo de detección del equipo.

6.4 Reacción de Hidrotratamiento

Para ensayar la reactividad de los catalizadores, se realizaron diversas corridas experimentales para la hidrodesulfuración de tiofeno y LCO.

6.4.1 Hidrodesulfuración de Tiofeno

En la tabla 5 se muestran las conversiones alcanzadas, para los carburos de vanadio y molibdeno, así como para los catalizadores comerciales, estudiados en la reacción de HDS de la molécula de tiofeno.

Tabla 5. Conversión de Tiofeno

Catalizador	%Conversión inicial	κ (min^{-1})
V(0,5)Mo	11,07	0,04
V(1) Mo	6,34	0,01
V(2) Mo	29,35	0,08
V(4)Mo	23,17	0,08
Mo(15)	24,97	0,05
V(15)	31,70	0,07
NiMo (UCV-HDT1)*	57,00	0,06
NiMo (AERO)**	51,92	0,04

*Ni(4%)Mo(15%) catalizador industrial

**Ni(3%)Mo(15%) catalizador industrial

Como se observa de la tabla 5 los catalizadores V(2)Mo, V(4)Mo y V(15) presentaron conversiones que van del 20 al 30 %. Se puede apreciar que el carburo de vanadio V(15) preparado a partir del metavanadato de amonio presenta una conversión de 31,70% siendo el más activo de los catalizadores estudiados. Es posible notar que en los valores de los carburos V(2)Mo, V(4)Mo con el V(15) no hay una diferencia notable en la conversión (29,35% y 23,17% respectivamente).

La figura 12 muestra la conversión de cada uno de los catalizadores sintetizados en función del tiempo, se puede observar que para los carburos mono- y bi-metálicos hay una rápida caída de la conversión en los primeros 30 minutos de la reacción en comparación con los dos catalizadores industriales.

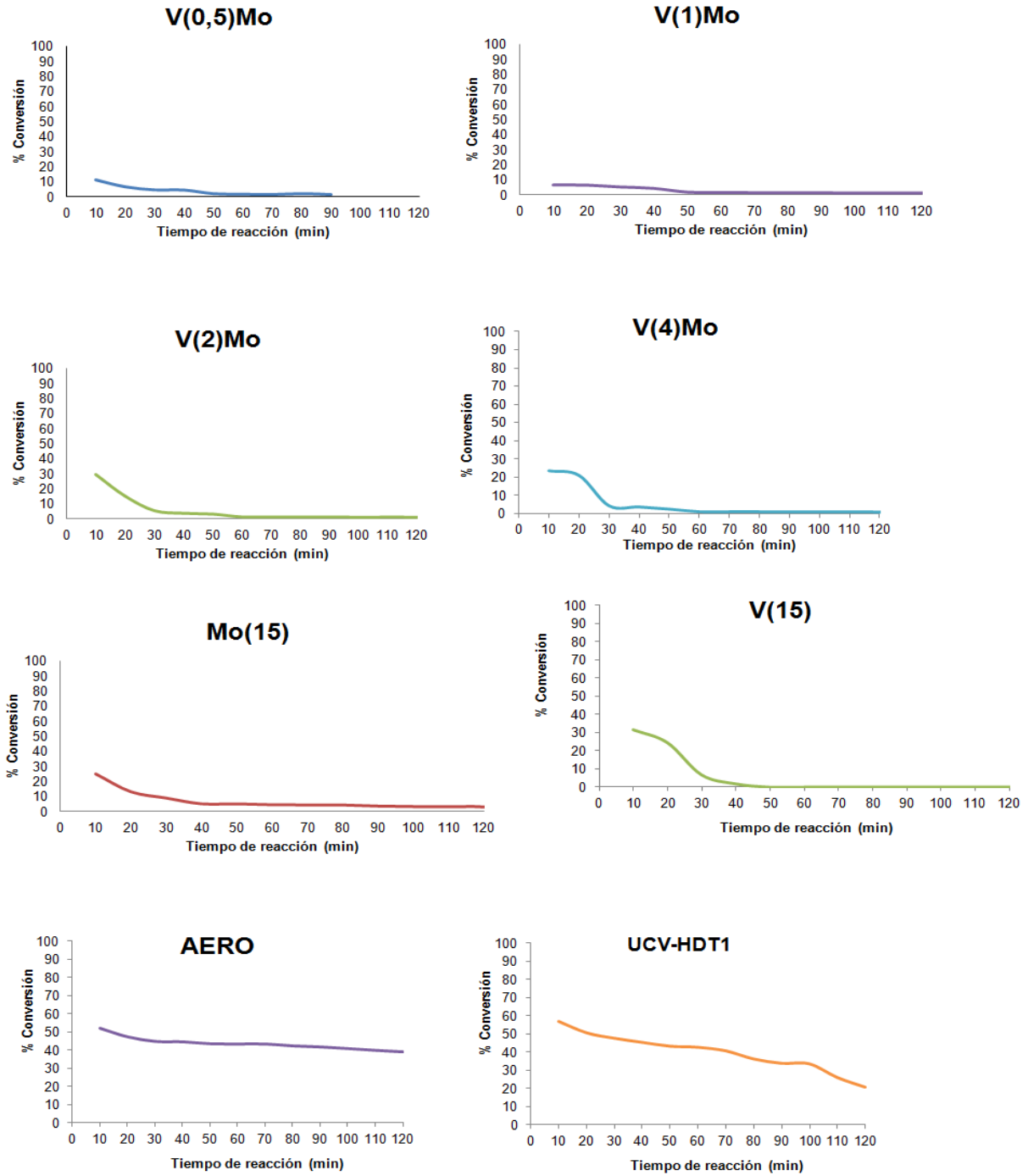


Figura 12 . Conversión inicial de los carburos y catalizadores comerciales en función del tiempo

En la tabla 5 se muestran las constantes de velocidad para cada uno de los catalizadores empleados en la HDS de tiofeno a 250 °C, estas fueron calculadas para poder evaluar correctamente los catalizadores, ya que dicha constante es un indicador del comportamiento de los mismos. Es de notar que los mayores valores pertenecen a los sólidos V(2)Mo, V(4)Mo y V(15). Se observa en cada una de las gráficas que hay un proceso de disminución de la conversión, el cual no está asociado a un efecto de desactivación, sino que puede atribuirse a que la transferencia de hidrógeno [38] en la reacción de HDS de tiofeno no fue la más adecuado y por consiguiente se presentaron estas caídas. No deja de ser relevante que probablemente haya una influencia del H₂S. Si bien es cierto que el H₂S es bueno para mantener sulfurada la superficie del catalizador, resulta contraproducente ya que compite por los mismos sitios donde deberían adsorberse las moléculas [39].

No obstante, se ha expuesto en otros trabajos que los catalizadores de hidroprocesamiento pueden perder actividad por un número de diferentes mecanismos: i) sinterización de la fase metálica, ii) descomposición de la fase activa, iii) coquización y iv) deposición de sulfuros de metales. En la mayoría de los casos la deposición de coque y sulfuros de metales son las causas más importantes de desactivación [40],[41]. Estudios anteriores sugieren que los depósitos de coque penetran en un mayor grado que los metales [41],[42].

Ahora bien un modelo que podría proponerse para estos sistemas de vanadio y molibdeno puede apreciarse en la Figura 13, sugerido por Miga y col. [43]. Dado que los carburos son capaces de adsorber hidrógeno, activar y transferirlo superficialmente a las moléculas de reactante, estos autores sugieren que los sitios metálicos y los sitios dobles tanto acídicos como metálicos son los centros de activación de hidrógeno. La adsorción y activación de hidrógeno debe ser más rápida que la adsorción de las moléculas reactantes. De lo contrario, el proceso de activación podría verse impedido

por la adsorción de los reactivos sobre la superficie. El producto resultante de la transferencia de hidrógeno al reactivo se debe desorber rápidamente. Esto asegura que el sitio esté disponible para otro ciclo de adsorción-activación-transferencia-desorción. Un catalizador es activo si este ciclo se repite a una velocidad suficiente durante un período prolongado de tiempo.

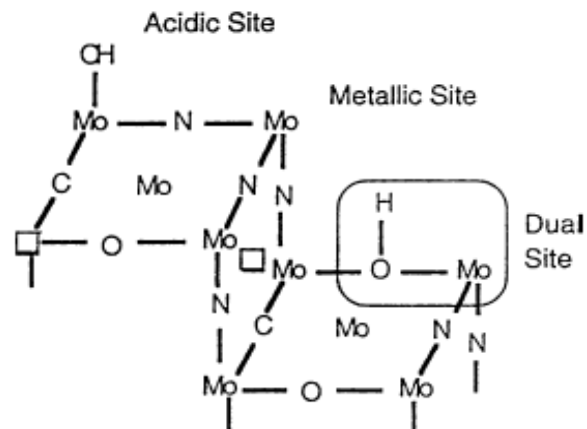


Figura 13. Modelo de oxicarbonitruros propuesto por Miga y col.

En base a lo anteriormente dicho y tomando en cuenta el desempeño de estos catalizadores en la reacción de HDS de tiofeno, resulta importante destacar lo siguiente:

- los sistemas binarios de vanadio y molibdeno empleados en la reacción de hidrodesulfuración no muestran efecto sinérgico alguno y
- la incorporación de vanadio resulta ser una mejora para el catalizador.

6.4.2 Hidrodesulfuración de LCO

Los catalizadores que presentaron mejores conversiones en las reacciones de HDS de tiofeno fueron utilizados para la hidrodesulfuración del Light-Cycle-Oil. La tabla 6 muestra el contenido de azufre y nitrógeno en fracciones de LCO tomadas en las 4 horas de reacción.

Tabla 6. Cantidad de azufre y nitrógeno presente en el LCO durante la reacción de HDS

Catalizador	% Azufre		% Nitrógeno	
	Tiempo de Reacción		Tiempo de Reacción	
	2 horas	4 horas	2 horas	4 horas
V(2%)Mo(15)	0,82	0,89	0,09	0,12
V(4%)Mo(15)	0,65	0,72	0,04	0,03
V(15)	0,31	0,30	0,05	0,04
NiMo/Al₂O₃	0,60	0,57	0,05	0,04

En la tabla 6 puede apreciarse las conversiones de los catalizadores que van del 40 al 80%. Se observa la disminución en la cantidad de azufre y nitrógeno en comparación con los valores de LCO original (1,58 %S y 0,125 %N) previo al hidrotratamiento. Los 3 carburos mostraron un buen desempeño en la hidrodesulfuración con un descenso de hasta un 80% de las especies presentes en comparación con el catalizador industrial. Es de notar que efectivamente con el vanadio se obtienen los mejores resultados, siguiendo la misma tendencia que en la reacción de HDS de tiofeno. Asimismo al realizar HDS, también ocurre la reacción de HDN y ocurre la formación de amoníaco, el cual es competitivo en este sistema. Aun cuando se presentan elevadas concentraciones de nitrógeno no se observa un efecto de

disminución de la conversión. Es posible resaltar que, un incremento en la cantidad de vanadio en el catalizador, tiene un efecto positivo en la remoción de azufre y nitrógeno.

Se ha sugerido en estudios anteriores [31][32], que previo a la remoción de azufre, ocurre la hidrogenación de los compuestos que se encuentran en el LCO. Reacciones a elevada presión favorecen la hidrogenación sobre la hidrogenólisis. Este tipo de reacción es explicado entonces por una hidrogenación de los anillos, con una sucesiva ruptura del enlace C-S ver Figura 14.

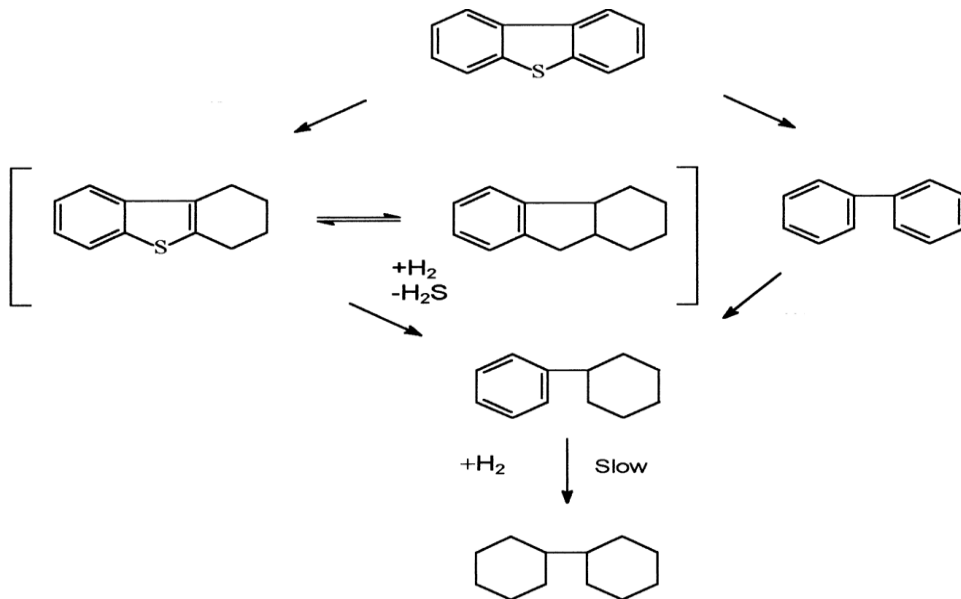


Figura 14. Reacciones propuestas para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno [44]

La elevada actividad de estos carburos en la reacción de HDS de LCO puede atribuirse a la presencia de un posible “efecto cooperativo”, este efecto fue sugerido por Del Toro [38], en su trabajo de “Hidrodescloración catalítica de bifenilospoliclorados” en donde la sulfuración de los carburos de molibdeno soportados y promovidos con Ni y Co mejoró la conversión catalítica. Esta autora propone la existencia de los pares Mo-S y Mo-C como sitios activos para la hidrodescloración. Estudios anteriores con resultados similares fueron reportados por Pecoraro y Chianelli [45],[46], ellos determinaron que durante la desulfuración de dibenzotiofeno, el catalizador de RuS_2 se convierte a la fase catalíticamente activa, RuS_xC_y . Inicialmente, el catalizador sulfurado, con una composición RuS_{2+z} , siendo z el exceso de sulfuro en el catalizador, es la fase precursora. Posteriormente, se transforma en la fase RuS_xC_y considerada muy activa, selectiva y estable bajo las condiciones de reacción, demostrando que el exceso de azufre era sustituido por carbono.

Tomando como base el modelo de Miga y col. y como fases las anteriormente mencionadas, se podría plantear entonces, la existencia de fases sulfuradas y carburadas para los sólidos mono- y bi-metálicos de vanadio y molibdeno para esta investigación, en un sistema de “core-shell” (figura 15), el cual ha sido ampliamente estudiado porque las propiedades de estos sólidos pueden ser adaptadas por la elección apropiada del núcleo y la cáscara, que confieren a estos sistemas una gran variedad de aplicaciones [47].

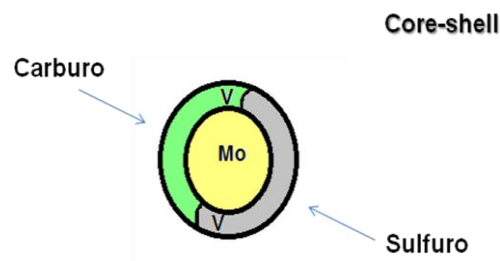


Figura 15. Estructura simple en dos fases, carburada y sulfurada, en el modelo core-shell

7.- CONCLUSIONES

Los carburos de V-Mo soportados sobre alúmina fueron catalíticamente activos en las reacciones de hidrosulfuración de tiofeno y LCO. La ausencia de señales en DRX pertenecientes a alguna fase de vanadio o molibdeno, sugieren una elevada dispersión de la fase activa sobre el soporte. Los catalizadores que presentaron un mejor desempeño en la reacción de HDS fueron: V(2)Mo, V(4)Mo y V(15), con conversiones del 20-30% para tiofeno y 40-80% en el caso del LCO. La incorporación de vanadio a los catalizadores representa una mejora para los mismos. Estos resultados experimentales muestran que bajo condiciones de HDT moderadas hay una disminución en el contenido de azufre y nitrógeno en el LCO.

8.- RECOMENDACIONES

- Realizar un análisis de fluorescencia de rayos X, para verificar el contenido de los metales presentes.
- Realizar microscopia electrónica, para poder identificar las fases formadas en el catalizador.

9.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Topsoe, H., Clause, B. y Massoth. (1996). In: Anderson JR, Boudart M, editors. *Hydrotreating catalysis-science and technology*. vol.11. New York: Springer-Verlag.
- [2] Gray, MR. (1994). *Upgrading petroleum residues and heavy oils*. New York: Marcel Dekker.
- [3] Fuel Regulations <http://www.dieselnet.com/standards/>
- [4] Middle East Fuel Quality – Overview, Hart Energy Consulting, Presented to UNEP Jordan, National post lead workshop, July 24, 2008, Amman, Jordan, <http://www.unep.org/transport/pcf/PDF/JordanWrkshp-MiddleEastFuelQuality.pdf>
- [5] M. Wittmer. J. Vac . Sci. Technol. A, 3, 1797 (1985).
- [6] Fischer, F y Tropsch, H. (1923). *Brennst-Chem.* 4. 276.
- [7] Jager, B. (1994). *Presented at the Worlwide Industry Conference*. Philadelphia, USA. (tomado de [3]).
- [8] Oyama, T. (1996). *The chemistry of transition metal carbides and nitrides. (1st Ed)*. London, UK: Blackie Academic & Professional. 1-3 p.
- [9] Fruhberger, K. y Chen, J. (1996). *Modification of the surface reactivity of Mo (100) upon carbide formation*. Surf. Sci. 342: 38-46 p.

- [10] Oyama, T. (1996). *The chemistry of transition metal carbides and nitrides. (1st Ed)*. London, UK: Blackie Academic & Professional. 18 p.
- [11] Ramanathan, S. y Oyama, S. (1995). *New catalyst for hidroprocessing: transition metal carbides and nitrides*. J. Phys. Chem. 99:16365-16372 p.
- [12] Sayag, C., Suppan, S., y Trawczynski, J. (2002). *Effect of support activation on the kinetics of indole hydrodenitrogenation over mesoporous carbon black composites-supported molybdenum carbide*. Fuel Proc. Technol.. 77-78:261-267 p.
- [13] Chen, J. (1996). *Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces; preparation, characterization and reactivities*. Chem. Rev. 96. 1477-1498 p.
- [14] Ancheyta, J. (2011). *Modeling and simulation of catalytic reactors for Petroleum Refining*. Unites states of America: Editor John Wiley & Sons.
- [15] Puello, E. (2009). *Carburos de Mo, Fe-Mo, Co-Mo y Ni-Mo soportados sobre carbón activado: Actividades catalíticas de hidrodesulfuración y naturaleza del sitio activo*. Tesis Doctoral no publicada. Instituto Venezolano de investigaciones Científicas (IVIC), Caracas.
- [16] Vrinat, M. (1983). *The kinetics of the hydrodesulfurization process*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V. 137-158 p.
- [17] Owens, P y Amberg, C. (1961). *Adv Chem ser*. 33:181.
- [18] Hargreaves, A. y Ross, C. (1979). *J Catal*. 56:363.

- [19] McCarthy K. y Schrader, G. (1987). *J Catal.* 103:261.
- [20] Startsev, A. (1992). In: Guzzi et al (eds). *Proc 10th Int Congr Catal, Elsevier, Amsterdam.* 108 p.
- [21] Blake, M. Eyre, M, Moyes, R. y Wells, P. (1981) *Bull Soc Chem Belg.* 90:1293 p.
- [22] Devanneaux, J. y Maurin, J. (1983). *J Catal.* 80:491 p.
- [23] Pokorny, P. y Zdrazi, M. (1981). *Collection Czechoslovak ChemCommun.* 46:2185 p.
- [24] Lipsch J M J G, Schuit G C A (1969) *J Catal* 15:179.
- [25] Hemler, C and Lester F. S. (2004). *UOP fluid catalytic cracking process.* Digital Engineering Library McGraw-Hill
- [26] Vasant P. Thakkar, Suheil F. Abdo, Visnja A. Gembicki and James F. (2004). *LCO Unicracking Technology – A Novel Approach for Greater Added Value and Improved Returns.* Illinois, USA. 1-14 p.
- [27] Choi, J., Ha, J. y Hong J. (1998). *Synthesis and catalytic properties of vanadium interstitial compounds.* Applied Catalysis A: General, Volume 168, Issue 1, 13. 47-56 p.
- [28] Choi, J. (1999). *Ammonia Decomposition over Vanadium Carbide Catalysts.* Journal of Catalysis, Volume 182, Issue 1, 15. 104-116 p.

- [29] Rodríguez, P. (2003). *Estudio de las propiedades superficiales , estructurales y catalíticas de carburos y nitruros de vanadio*. Trabajo de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas
- [30] Brito, J., García, E., González, Y., Díaz, Y., Albornoz, A., (2009). *Síntesis de catalizadores de nitruros y carburos de Nb y Mo para la hidrosulfuración de tiofeno*. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V, 24(1), 107-116.
- [31] Betancourt, P., Pfaff, C. y Marrero S. (2009). *V-Ni-Mo sulfide supported on Al₂O₃: Preparation, characterization and LCO hydrotreating*. Fuel Processing Technology. 9-11 p.
- [32] Carrera, J. (2010). *Evaluar la actividad catalítica hacia reacciones de Hidrotratamiento de LCO empleando catalizadores sulfurados de Mo-V*. Trabajo de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- [33] Hernández, A. (2010). *Evaluar la actividad catalítica hacia reacciones de hidrotratamiento empleando catalizadores sulfurados de Ni-V*. Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- [34] Díaz, D. (2009). *Síntesis y caracterización de carburos y nitruros de niobio para ser evaluados en la hidrosulfuración de tiofeno*. Trabajo de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- [35] Diagramas elaborados en el Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes. Escuela de Química. Universidad Central de Venezuela.

- [36] Vivenes, A. (2011). *Síntesis, caracterización y ensayo catalítico de carburos y nitruros de metales de transición soportados en sólidos mesoporosos para la hidrodesulfuración de tiofeno*. Tesis Doctoral, IVIC.
- [37] Topsoe N., Topsoe H. J Catal 84, 386-401 (1983)
- [38] Del Toro, R. (2010). *Hidrodechloración catalítica de BPC, utilizando carburos y nitruros de NiMo y CoMo*. Tesis Doctoral. IVIC
- [39] De la Rosa, M., Betancourt, P., Díaz, A., Brito, J. y Pinto, S.() *Inhibiting effect of h₂s on the polychlorinated biphenyls hydrodechlorination of commercial hydrotreating catalysts*. Bentham Science Publishers.
- [40] Hannerup PN. Jacobsen AC (1983) Am Chem Soc, Pet Div Preprs 28:576
- [41] Thakur DS. Thomas MG (1985) Appl Catal 15: 333
- [42] Yoshimira Y., Shimada H., Sato. T., Kubota, M., Nishijima A (1987) Appl Catal 29:125
- [43] K. Miga, K. Stanczyk, C. Sayag, D. Brodzki, G. Djega-Mariadassou, J. Catal. 183 (1999) 63.
- [44] M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J.D.Beer, J. Catal. 61 (1980) 523.
- [45] R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, U.S Patent 4,528,089 (1985).

[46] R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, U.S Patent 4,288,422 (1981).

[47] Ocaña, M., Verges, M., Pozas, R. y Serna C. (2006) Spherical iron/silica nanocomposites from core-shell particles. *Journall of Colloid and interface science*. 355-361.

10.- APÉNDICE

Apéndice 1 Modelo de cálculo

- Catalizador Mo/Al₂O₃, 15 % MoO₃

$$\frac{15 \text{ g de MoO}_3}{100 \text{ g}} \times 25 \text{ g cat} \times \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143,94 \text{ g MoO}_3} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol MoO}_3} \times \frac{95,94 \text{ g Mo}}{1 \text{ mol Mo}} = 2,5 \text{ g Mo}$$

$$2,5 \text{ g Mo} \times \frac{1 \text{ mol}}{95,94 \text{ g Mo}} \times \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \times \frac{1235,86 \text{ g}}{1 \text{ mol HMA}} \times \frac{100 \text{ g}}{99 \%} = 4,6470 \text{ g HMA}$$

- Catalizador V/Al₂O₃, equivalente al número de átomos de Mo

$$2,5 \text{ g Mo} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{95,94 \text{ g Mo}} \times \frac{6,023 \times 10^{23} \text{ atom Mo}}{1 \text{ mol}} = 1,56 \times 10^{22} \text{ átomos de Mo}$$

$$1,56 \times 10^{22} \text{ átomos de V} \times \frac{1 \text{ mol V}}{6,023 \times 10^{23} \text{ atom V}} \times \frac{1 \text{ mol MV}}{1 \text{ mol V}} \times \frac{116,98 \text{ g}}{1 \text{ mol MV}} \\ = \frac{3,03 \text{ g MV}}{5 \text{ g}} \times \frac{100}{99} = 0,6161 \text{ g de Metavandato}$$

- Catalizadores mixtos V-Mo/Al₂O₃

Para 0,5 % de Vanadio

$$\frac{0,5 \text{ g V}}{100 \text{ g cat}} \times 5 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol V}}{50,94 \text{ g V}} \times \frac{1 \text{ mol MV}}{1 \text{ mol V}} \times \frac{116,98 \text{ g}}{1 \text{ mol MV}} \times \frac{100}{99} = 0,0579 \text{ g MV}$$

- HDS de tiofeno

$$\%conversion = \frac{\text{moles iniciales de tiofeno} - \text{moles de tiofeno no convertidos}}{\text{moles iniciales de tiofeno}} \times 100$$

- HDS de LCO

$$\%conversion = \frac{\text{concentración inicial de S} - \text{concentración final de S}}{\text{concentración inicial de S}} \times 100$$

Apéndice 2 Datos de los productos de hidroprocesamiento de LCO con el catalizador industrial

	LCO	NiMo/Alúmina		
		1	2	3
S (%)	1,58	0,60	0,59	0,57
		1	2	3
N (ppm)	125	51,2	45,8	46,3

Apéndice 3 Unidad de hidrot ratamiento a presión atmosférica



Unidad de hidrot ratamiento de tiofeno



Cromatógrafo de gases

Apéndice 4 Unidad de hidrot ratamiento a alta presión



Vista Frontal



Vista Lateral

Apéndice 5 Equipos de Caracterización



QUANTASORB de QuantaChrome Corporation



Difractómetro Siemens modelo D-5005